

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

---

# **Etude de l'évolution de la concentration en phase vapeur dans les procédés d'extraction des huiles essentielles**

---

Réalisé par : - Madina Yasmine CHAIB  
- Adlene BENELHADJ SAID

Sous la direction de Mr. E.H BENYOUSSEF

Professeur (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le : 02/07/2020

Composition du jury :

Présidente	M <sup>me</sup> F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Promoteur	Mr E.H BENYOUSSEF	Professeur	ENP
Examinatrice	M <sup>me</sup> F. KIES	Maitre de conférences A	ENP
Examinatrice	M <sup>me</sup> O. REBAS	Maitre de conférences B	ENP

ENP 2020



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

---

# **Etude de l'évolution de la concentration en phase vapeur dans les procédés d'extraction des huiles essentielles**

---

Réalisé par : - Madina Yasmine CHAIB  
- Adlene BENELHADJ SAID

Sous la direction de Mr. E.H BENYOUSSEF

Professeur (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le : 02/07/2020

Composition du jury :

Présidente	M <sup>me</sup> F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Promoteur	Mr E.H BENYOUSSEF	Professeur	ENP
Examinatrice	M <sup>me</sup> F. KIES	Maitre de conférences A	ENP
Examinatrice	M <sup>me</sup> O. REBAS	Maitre de conférences B	ENP

ENP 2020

## دراسة تطور التركيز في طور السوائل في عمليات استخراج الزيوت الأساسية

في الوقت الحاضر، أصبحت محاكاة وتحسين كفاءة حركية الزيوت الأساسية أمرًا شائعًا. في الواقع، لقد حاول العديد من المؤلفين أن يقوموا بتشكيل هذه الحركات من خلال المعادلات الرياضية، باستخدام افتراضات مبسطة مختلفة.

الهدف من عملنا هو دراسة التغيرات في تركيز الزيوت الأساسية في المرحلة السائلة والصلبة، التي تصف حركية استخراج هذه الزيوت الأساسية في قاعدة بيانات تضم 114 حركية، والتحقق من صلة بعض هذه الفرضيات. أوضحت النتائج أن الفرضية التي تأخذ في الاعتبار أن التركيز صفري في طور السائل أثناء الاستخراج يجب أن تؤخذ بعناية كبيرة وهي صالحة فقط خلال نهاية الاستخراج .

وبالمثل، أدت دراسة تركيز المرحلة الصلبة إلى اكتشاف نهج جديد لحساب العامل  $f$  لنموذج  $Sovovà$  و  $Aleksovski$ . الكلمات المفتاحية: الزيوت الأساسية، طرق الاستخراج، حركية الاستخلاص، التركيز في طور السوائل، نمذجة.

### Abstract :

#### *Study of the evolution of the concentration in vapor phase in the processes of extraction of essential oils*

Nowadays, the simulation and optimization of essential oil extraction kinetics have become common. In fact, several authors have tried to establish mathematical models to model this kinetics, using various simplifying hypotheses.

The aim of our work is to study variations in the concentration of essential oil in the fluid and solid phase, describing the kinetics of essential oil extraction on a database of 114 kinetics, and to verify the relevance of some of these hypotheses. The results showed that the hypothesis considering a zero fluid phase concentration during the extraction is to be taken with great care and is valid only during the end of the extraction. Similarly, the study of solid-phase concentration led to the discovery of a new approach for calculating the parameter  $f$  of the  $Sovovà$  and  $Aleksovski$  model.

Keywords: essential oils, extraction methods, extraction kinetics, fluid phase concentration, modeling.

### Résumé :

#### *Etude de l'évolution de la concentration en phase vapeur dans les procédés d'extraction des huiles essentielles*

De nos jours, la simulation et l'optimisation des cinétiques d'extraction des huiles essentielles sont devenues courantes. En effet, plusieurs auteurs ont essayé d'établir des modèles mathématiques pour modéliser ces cinétiques, moyennant différentes hypothèses simplificatrices.

Notre travail a pour but d'étudier les variations de la concentration d'huile essentielle en phase fluide et solide décrivant la cinétique de l'extraction des huiles essentielles sur une base de données de 114 cinétiques, et de vérifier la pertinence de certaines de ces hypothèses. Les résultats ont montré que l'hypothèse considérant une concentration en phase fluide nulle pendant l'extraction est à prendre avec beaucoup de précautions et n'est valable que pendant la fin de l'extraction. De même, l'étude de la concentration en phase solide a permis de découvrir une nouvelle approche pour calculer le paramètre  $f$  du modèle de  $Sovovà$  et  $Aleksovski$ .

Mots clés : huiles essentielles, méthodes d'extraction, cinétiques d'extraction, concentration en phase fluide, modélisation.

# Remerciements

*Ce projet de fin d'études a été effectué sous la direction de monsieur E.H Benyoussef, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique que nous tenons à remercier chaleureusement pour son soutien, sa patience, sa gentillesse et la confiance qu'il nous a accordé.*

*Nous souhaitons exprimer notre sincère reconnaissance à notre enseignante madame F. Mohellebi, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour le grand honneur qu'elle nous fait en présidant ce jury de soutenance.*

*Nous remercions également madame F. Kies et madame O. Rebas, maitres de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Nous n'oublions pas de remercier l'ensemble des professeurs du département du génie chimique, qui nous ont transmis leurs connaissances, et de remercier tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicaces*

*A mes parents, merci d'avoir toujours cru en moi. Merci pour votre amour, vos encouragements, votre soutien et votre présence tout au long de mes études. Merci de m'avoir donné la chance de devenir celle que je suis aujourd'hui.*

*J'espère que vous êtes fiers de moi.*

*A mes sœurs Narimene, Maroua, Sonia et Ferial qui m'ont soutenue durant toute ma vie et que j'aime énormément,*

*A Madame O. Rebas, qui a toujours été à mes côtés, m'a encouragée et m'a aidée à prendre les bonnes décisions lors de mon parcours,*

*A tonton Chadli, qui a été un exemple frappant de ce que la rédaction d'un projet de fin d'études pouvait avoir d'exigeant,*

*A mon binôme Adlene, pour tous les bons moments passés ensemble, pour cette expérience et ton soutien tout au long de mes années d'études,*

*A Nabila, ma meilleure amie, dont la présence permanente dans ma vie est un pilier infaillible,*

*Et puis il y a les amis de toujours : dédicace toute spéciale à Maïssa, Zahia, Walid, Camélia, Sara, Nadir, Dalil, Ishak, Chakib, Anes, Nesrine, Ahlem, Merouane, Youcef, Bachir, Rayane, Abderrahim, Sabrina, Sarah, Mounir, et Mohamed qui m'a appris que les limites n'existent que dans notre tête, l'action caritative et le charity festival crew, avec qui j'ai partagé tant de moments mémorables.*

*A tous ceux qui me sont chers,*

*Madina*

## *Dédicaces*

*A mes très chers parents,*

*Ceux qui se sont sacrifiés pour moi et m'ont tant donné, ceux qui m'ont éduqué et ont fait de moi la personne que je suis maintenant, ceux avec qui j'ai partagé tous mes moments qu'ils soient de joie ou de détresse. Je les remercie pour toute leur patience, leur soutien et leurs encouragements.*

*A mon frère Djamil,*

*Qui a été toujours là pour moi, et qui m'a toujours aidé dans ma vie.*

*A mes meilleurs amis, Walid, Mahrez, Sofiane, Mokrane, Nazim et Imad,*

*Avec qui je partage tant d'expériences depuis l'enfance.*

*A mon Binôme Madina,*

*Que je remercie pour cette expérience depuis notre intégration du département du génie chimique.*

*A mes amis du Club d'Activités Polyvalentes,*

*Qui ont embelli mon expérience de vie estudiantine.*

*A mes camarades de promotion, ainsi que toute personne ayant contribué de près ou de loin à mon parcours.*

*Adlene*

## Sommaire

### Liste des tableaux

### Liste des figures

### Liste des abréviations

<b>Introduction générale.....</b>	<b>15</b>
<b>Partie 1 : Revue bibliographique .....</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre 1 : Extraction des huiles essentielles .....</b>	<b>18</b>
1.1 Introduction .....	19
1.2 Généralités sur les huiles essentielles.....	19
1.2.1 L'essence.....	19
1.2.2 L'huile essentielle .....	19
1.2.3 Composition chimique des huiles essentielles .....	20
1.2.3.1 Les terpènes.....	21
1.2.3.2 Les composés aromatiques.....	22
1.3 Les méthodes d'extraction .....	25
1.3.1 Les méthodes conventionnelles .....	25
1.3.1.1 L'hydro-distillation .....	25
1.3.1.2 L'entraînement à la vapeur d'eau.....	26
1.3.1.3 Vapo-diffusion (hydro-diffusion) .....	26
1.3.1.4 Expression à froid .....	27
1.3.2 Les méthodes innovantes .....	28
1.3.2.1 L'extraction assistée par micro-ondes.....	28
1.3.2.2 L'hydro-distillation assistée par micro-ondes (MAHD).....	31
1.3.2.3 L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME).....	32
1.3.2.4 L'hydro-distillation sous pression réduite assistée par micro-ondes (VMHD).....	33
1.3.2.5 L'hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG) .....	33
1.3.2.6 L'entraînement à la vapeur d'eau assisté par micro-ondes (MSD).....	34
1.3.2.7 L'hydro-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf).....	35
1.3.3 Comparaison entre les différentes méthodes d'extraction .....	36
1.3.4 Avantages et inconvénients des différents procédés d'extraction .....	37
1.4 Conclusion.....	38
<b>Chapitre 2 : La modélisation mathématique des cinétiques d'extraction.....</b>	<b>40</b>
2.1 Introduction .....	41



2.2	Les modèles mathématiques d'extraction .....	41
2.2.1	Modèles basés sur le phénomène de diffusion.....	41
2.2.1.1	Modèles considérant une cinétique unique .....	41
2.2.1.2	Modèles faisant intervenir plus d'une cinétique .....	44
2.2.2	Modèles basés sur les phénomènes de surface .....	54
2.2.3	Modèle considérant les phénomènes de surface et de diffusion.....	55
2.3	Conclusion.....	56
<b>Partie 2 : Simulation et interprétation .....</b>		<b>57</b>
<b>Chapitre 3 : Modélisation de la concentration en phase fluide .....</b>		<b>58</b>
3.1	Introduction .....	59
3.2	Développement mathématique .....	60
3.3	Application et validation des modèles de cinétiques d'extraction .....	62
3.3.1	Cinétiques d'allure exponentielle .....	62
3.3.2	Cinétiques avec point d'inflexion .....	65
3.4	Application et validation des modèles de la concentration en phase vapeur .....	71
3.5	Conclusion.....	75
<b>Chapitre 4 : La concentration en phase solide.....</b>		<b>76</b>
4.1	Introduction .....	77
4.2	Calcul de la concentration en phase solide.....	77
4.3	Evolution de la concentration en phase fluide en fonction de la concentration en phase solide .....	79
4.3.1	Modèle du 1 <sup>er</sup> ordre .....	79
4.3.2	Modèle de Sovovà et Aleksovski.....	80
4.3.3	Modèle du pseudo-second ordre .....	85
4.3.4	Modèle sigmoïde et combinaison 1 <sup>er</sup> ordre-sigmoïde.....	86
4.4	Conclusion.....	87
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>88</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>		<b>90</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Comparaison entre les différentes méthodes d'extraction .....	37
<b>Tableau 2</b> : Avantages et inconvénients des différents procédés d'extraction .....	38
<b>Tableau 3</b> : Récapitulatif de la simulation des cinétiques d'extraction.....	66
<b>Tableau 4</b> : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle du 1er ordre.....	67
<b>Tableau 5</b> : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Sovova.....	68
<b>Tableau 6</b> : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle du pseudo-2nd ordre .....	69
<b>Tableau 7</b> : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle sigmoïde .....	69
<b>Tableau 8</b> : Simulation des cinétiques d'extraction par la combinaison modèle sigmoïde-1er ordre .....	70
<b>Tableau 9</b> : Résultats d'application du modèle de Sovova sur la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de l'eucalyptus par HD (Babu, Singh, 2009) .....	81
<b>Tableau 10</b> : Résultats de calcul du facteur f par la nouvelle approche sur six autres différentes cinétiques.....	84

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Isoprène 2-méthylbuta-1,3-diène .....	21
<b>Figure 2</b> : Structures des principaux monoterpènes et sesquiterpènes trouvés dans les glandes de basilic. A, Monoterpènes. B, Sesquiterpènes (Iijima et al., 2004). .....	22
<b>Figure 3</b> : Principaux phénols présents dans les huiles essentielles (de gauche à droite : l'eugénol, le carvacrol, le thymol) .....	23
<b>Figure 4</b> : L'aldéhyde citral .....	23
<b>Figure 5</b> : la jasmone contenue dans l'huile de jasmin.....	24
<b>Figure 6</b> : L'acétate de linalyle.....	24
<b>Figure 7</b> : Schéma descriptif de l'hydro-distillation.....	25
<b>Figure 8</b> : Schéma descriptif de l'entraînement à la vapeur d'eau (Boutamani, 2013). .....	26
<b>Figure 9</b> : Schéma descriptif de l'Hydro-diffusion (Kingston et Haswell, 1997). .....	27
<b>Figure 10</b> : Schéma descriptif de l'extraction par pression à froid. ....	28
<b>Figure 11</b> : Spectre électromagnétique (Kingston et Haswell, 1997).....	29
<b>Figure 12</b> : Mécanismes de base de transfert de chaleur et de masse dans l'extraction classique (hydro-distillation) et par micro-ondes (L'hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG)) (des produits naturels) (Bousbia, 2011) .....	30
<b>Figure 13</b> : Schéma de l'hydro-distillation assistée par micro-ondes. (Farhat, 2010).....	31
<b>Figure 14</b> : Schéma du procédé d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME) (Bousbia, 2011) .....	32
<b>Figure 15</b> : Schéma du procédé de l'Hydro-distillation assistée par micro-ondes sous pression réduite VMHD. (Mengal et al., 1993) .....	33
<b>Figure 16</b> : Hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG) (Farhat et al.,2010)	34
<b>Figure 17</b> : Entraînement à la vapeur assisté sous micro-ondes (MSD) (Farhat, 2010).....	35
<b>Figure 18</b> : Hydro-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf) (Farhat, 2010).....	36
<b>Figure 19</b> : Transfert de l'huile essentielle des glandes cellulaires vers la phase vapeur (Cerpa et al., 2008).....	52
<b>Figure 20</b> : Application du modèle de 1er ordre à la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau : Lavender flowers (Sahraoui et al. 2008). .....	63
<b>Figure 21</b> : Application du modèle de 1er ordre et Sovova à la cinétique d'extraction par hydrodistillation : Eucalyptus cinerea (Babu, Singh, 2009).....	64
<b>Figure 22</b> : Application du modèle du 1er et 2nd ordre à la cinétique d'extraction par hydrodistillation : Pistacia lentiscus L. (Mebrouk et al., 2012). ....	64
<b>Figure 23</b> : Application du modèle sigmoïde à la cinétique d'extraction par Vapo-diffusion : Lavender flowers (Farhat et al. 2009). .....	65
<b>Figure 24</b> : Application du modèle sigmoïde et combinaison sigmoïde-1er ordre à la cinétique d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau : Lavendula angustifolia (Masango, 2005)..	65
<b>Figure 25</b> : Évolution de la concentration en phase fluide. ....	71
<b>Figure 26</b> : Évolution de la concentration en phase fluide. ....	72
<b>Figure 27</b> : Évolution de la concentration en phase fluide pour différents débit de vapeur....	74
<b>Figure 28</b> : L'évolution de la concentration en phase vapeur en fonction de la concentration en phase solide de l'huile essentielle de l'Origanum glandulosum Desf. extraite par SD (Sahraoui et al., 2017) .....	80

<b>Figure 29</b> : L'évolution de la concentration en phase vapeur en fonction de la concentration en phase solide de l'huile essentielle de l'eucalyptus extraite par HD (Babu, Singh, 2009)...	81
<b>Figure 30</b> : Tracé des droites de pentes $p_s$ et $p$ .....	82
<b>Figure 31</b> : Tracé de la courbe de tendance sur les cinq derniers points. ....	82
<b>Figure 32</b> : L'évolution de la concentration en phase vapeur en fonction de la concentration en phase solide pour deux débits différents de l'huile essentielle de Juniperus communis extraite par MAHD (Pavićević et al. 2016).....	85
<b>Figure 33</b> : L'évolution de la concentration en phase vapeur en fonction de la concentration en phase solide. ....	86

## Liste des abréviations

AFNOR : Association Française de Normalisation

CO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone

EVE : Entraînement à la vapeur d'eau classique

GC/MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

GMCC : Modèle général de contribution des constituants (General Model of Components Contribution)

GW : Masse de l'huile à l'intérieur des trichomes (g)

HD : Hydro-distillation

HE : Huile Essentielle

MAHD : Hydrodistillation assistée par micro-ondes (Microwave Assisted HydroDistillation)

MHG : Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (Microwave assisted Hydrodiffusion and Gravity)

MSD : Entraînement à la vapeur d'eau assisté par micro-ondes (Microwave assisted Steam Distillation)

MSDf : Hydrodiffusion assistée par micro-ondes (Microwave assisted Steam Diffusion)

R : Constante des gaz parfaits

R<sup>2</sup> : Coefficient de corrélation

SD : Entraînement à la vapeur d'eau (Steam Distillation)

SDf : Hydrodiffusion (Steam Diffusion)

SFME : Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (Free Microwave assisted Extraction)

SMCC : Modèle simplifié de contribution des constituants (Simplified Model of Components Contribution)

VMHD : Vacuum Microwave assisted HydroDistillation (Hydrodistillation sous pression réduite assistée par micro-ondes)

C\* : Concentration massique dans la phase vapeur à l'interface huile-vapeur (mg d'HE /g de vapeur)

$C_s$  : Concentration du soluté en phase solide à l'instant 't' (g d'HE/g matière végétale)

$C_{s0}$  : Concentration initiale du soluté en phase solide (g d'HE/g matière végétale)

$C_f$  : Concentration du soluté en phase fluide à l'instant 't' (mg d'HE/g de vapeur)

$D$  : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$K$  : Coefficient de transfert dans la phase solide (m/min)

$K_g$  : Coefficient de transfert de matière de l'interface à la phase vapeur (cm/min)

$K_{tr}$  : Constante cinétique d'exsudation ( $\text{min}^{-1}$ )

$M_v$  : Masse de la matière végétale (g)

$M_w$  : Masse molaire moyenne de l'huile essentielle (mg/mol)

$P^{0,os}$  : Pression de vapeur de l'huile essentielle (kPa)

$P_i^0$  : Pression de vapeur du composé i (kPa)

$Q$  : Débit de vapeur ascendant (g/min)

$S^{os}$  : Surface d'échange ( $\text{cm}^2$ )

$T$  : Température ( $^{\circ}\text{C}$ )

$T_1$  : Paramètre indicateur de l'importance de la résistance en phase fluide

$T_n$  : Terme de la série donnant l'évolution du rendement en fonction du temps

$V_c$  : Vitesse de réaction (% d'huile par rapport à la matière végétale sèche/s)

$X_F$  : Concentration du soluté lié chimiquement, (% d'huile par rapport à la matière végétale sèche)

$X_L$  : Concentration du soluté libre, (% d'huile par rapport à la matière végétale sèche)

$Y^*$  : Fraction massique du soluté à l'équilibre dans la phase fluide (g d'HE/g de vapeur)

$a$  : Quantité de vapeur / quantité de matière végétale

$a_0$  : Surface spécifique du lit ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

$b$  : Fraction de l'huile essentielle extraite par lavage instantané

$b_2$  : Paramètre de l'équation de Langmuir (min)

$c$  : Constante cinétique du modèle sigmoïde (%.min)

$f$  : Fraction de l'huile essentielle localisée sur les cellules cassées  
 $f_1$  : Fraction de l'huile essentielle située à la surface de la plante  
 $f_2$  : Fraction de l'huile essentielle extraite par le phénomène de désorption  
 $f'$  : Fraction d'huile essentielle calculée par la nouvelle approche  
 $g$  : Fraction du constituant majoritaire de l'huile essentielle  
 $g_1, g_2$  : Fraction des constituants majoritaires 1 et 2 respectivement  
 $h$  : Epaisseur du film liquide « eau-condensée » (cm)  
 $i$  : Indice du composé de l'huile essentielle  
 $j$  : Paramètre du modèle de Xavier et al., 2011 (g/min)  
 $k$  : Constante cinétique du modèle diffusionnel ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $k_c$  : Pseudo-constante de réaction de la cinétique de libération de soluté ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $k_d$  : Constante cinétique du modèle du pseudo-second ordre ( $\%.\text{min}^{-1}$ ).  
 $k_i$  : Constante cinétique relative au composé  $i$  ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $k_n$  : Constante cinétique ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $k_s$  : Constante de temps de l'étape cinétique rapide ( $\text{min}^{-1}$ ).  
 $m(t)$  : Masse de l'huile essentielle résiduelle dans le solide à l'instant 't' (g)  
 $n$  : Nombre de composés  
 $p$  : Pente de la droite (g de solide.mg d'HE.g<sup>-1</sup> de vapeur.g<sup>-1</sup> d'HE)  
 $q(t)$  : Masse de l'huile essentielle extraite à l'instant 't' (g)  
 $q_0$  : Quantité initiale de l'huile essentielle dans le solide (g)  
 $q_\infty$  : Masse de l'huile extraite après un temps infini (g)  
 $\dot{q}^{tr \rightarrow os}$  : Débit massique d'huile essentielle quittant les glandes cellulaires (g/min).  
 $\dot{q}_i^{os \rightarrow vp}$  : Débit massique du composé de l'huile transféré de l'interface vers la vapeur (g/min).  
 $q_w$  : Masse initiale de l'huile superficielle à l'instant  $t = 0$  (g)  
 $r$  : Distance radiale (cm)

$t$  : Temps d'extraction (min)

$u$  : Coefficient de partage

$w_i^{vp}$  : Fraction massique du composé dans la phase vapeur (g du composé/g d'HE)

$x$  : Distance radiale de diffusion (cm)

$x_i^{os}$  : Fraction molaire du composé  $i$  de l'huile essentielle dans la phase liquide.

$y$  : Rendement en huile essentielle à l'instant ' $t$ ', (%g/g de matière végétale)

$y_\infty$  : Rendement maximal à la fin de l'extraction (%g/g de matière végétale)

$\varepsilon$  : Porosité du lit



## **Introduction générale**

De nos jours, les huiles essentielles sont de plus en plus reconnues pour leurs bienfaits sur le bien-être et la santé. Ce sont des substances huileuses, plus ou moins liquides et même solides à température ambiante. De nombreuses plantes produisent des huiles essentielles qui leur donnent leur parfum et jouent un rôle important dans la préservation de la plante.

Elles sont largement utilisées dans les différents domaines de l'industrie, comme les détergents, les savons, les produits d'hygiène, les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, les parfums, les produits alimentaires de confiserie, les boissons gazeuses, les boissons alcoolisées distillées et les insecticides. C'est pour cela que les chercheurs s'intéressent à l'extraction de ces substances.

Il existe plusieurs méthodes qui permettent d'extraire les huiles essentielles, les méthodes conventionnelles sont les plus utilisées dont nous citons la distillation par entraînement à la vapeur d'eau, l'hydro-distillation ou l'hydro-diffusion (vapo-diffusion), et d'autres méthodes innovantes ont été développées récemment en utilisant le micro-ondes.

Le développement des procédés d'extraction et un bon dimensionnement des équipements d'extraction nécessitent l'élaboration de modèles traduisant une compréhension des phénomènes qui s'y déroulent.

Dans ce contexte, plusieurs études s'intéressent à la modélisation des cinétiques d'extraction de ces huiles essentielles moyennant un certain nombre d'hypothèses qui sont parfois très peu argumentées et difficiles à vérifier expérimentalement. Ainsi, plusieurs modèles basés sur des phénomènes de diffusion ou sur des phénomènes de surface ont été développés admettant plusieurs hypothèses simplificatrices telles que la considération de l'huile essentielle comme un pseudo-composé ou la négligence du transfert de matière dans la phase fluide (Sovová, Aleksovski, 2006 ; Milojević et al., 2008)

En effet, plusieurs auteurs supposent une résistance au transfert en phase vapeur négligeable et une concentration d'huile essentielle en phase vapeur nulle. Il a été affirmé qu'en effet, la résistance au transfert en phase fluide peut-être négligée (Ait Amer Meziane et al., 2019). Cependant, les résultats des études montrant une variation de la cinétique d'extraction avec le débit de vapeur viennent fragiliser l'approche négligeant à la fois la concentration et la résistance en phase fluide (Ait Amer Meziane et al., 2019)

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier :

En premier lieu, l'évolution de la concentration en phase vapeur à travers l'application de plusieurs modèles mathématiques basés sur les phénomènes de surface et de diffusion. Et ce, sur 114 différentes cinétiques issues d'une base de données établie à partir de travaux antérieurs.

En second lieu, nous nous sommes intéressés à la concentration en phase solide, calculée à travers un bilan de matière, pour mieux identifier le phénomène intervenant lors de l'extraction.

Ce document est structuré en deux parties principales, la première est dédiée à une revue de la littérature, alors que la deuxième est consacrée à l'actualisation de la base de données et les calculs.

## **Partie 1**

Elle est divisée en deux chapitres :

Le premier a été consacré à la définition des huiles essentielles, leurs compositions ainsi que leurs utilisations et les principales méthodes d'extraction.

Tandis que dans le deuxième, nous avons présenté les modèles mathématiques des cinétiques d'extraction.

## **Partie 2**

Elle comporte deux chapitres :

Dans le premier, nous avons d'abord, constitué notre base de données composée de plus d'une centaine de cinétiques d'extraction sur lesquelles nous avons appliqué les modèles mathématiques et ensuite nous avons calculé la concentration en phase fluide.

Le deuxième a été dédié au calcul de la concentration en phase solide.

## **Partie 1 : Revue bibliographique**

## **Chapitre 1 : Extraction des huiles essentielles**

## **1.1 Introduction**

Il est connu, depuis l'antiquité, que plusieurs espèces végétales contiennent des composés chimiques volatils qui peuvent être extraits sous forme d'huile essentielle en utilisant un solvant approprié. Les huiles essentielles représentent une petite fraction de la composition d'une plante mais confèrent les propriétés caractéristiques pour lesquelles les plantes aromatiques sont utilisées dans les industries pharmaceutiques, alimentaires et de parfumerie.

De nos jours, il est clair que les huiles essentielles ont une composition complexe et variable. Elles sont composées de nombreux constituants, en particulier des hydrocarbures et des composés oxygénés.

La production et la consommation mondiale des huiles essentielles augmente très rapidement, un marché des huiles essentielles dont la production mondiale, en croissance régulière, est estimée à plus de 110 000 tonnes/an (Krausz, 2015). La technologie de production est un élément essentiel pour améliorer le rendement global et la qualité de l'huile essentielle. Les huiles essentielles sont obtenues à partir de matières premières végétales par plusieurs méthodes d'extraction.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord parler des huiles essentielles en général, puis nous allons voir les méthodes d'extraction de ces huiles essentielles, des plus anciennes au plus innovantes.

## **1.2 Généralités sur les huiles essentielles**

### **1.2.1 L'essence**

C'est une sécrétion naturelle élaborée par certains végétaux. On l'obtient par expression mécanique à froid des zestes d'agrumes (citron, orange, mandarine, pamplemousse, bergamote, lime, ...). Dans ce cas, une certaine ambiguïté existe sur la dénomination d'huile essentielle. Selon l'AFNOR, il faut utiliser le terme d'essence alors que la Pharmacopée française et la Pharmacopée européenne utilisent le terme d'huile essentielle. Le terme d'huile essentielle a été retenu par les spécialistes en pharmacognosie.

### **1.2.2 L'huile essentielle**

L'Association Française de Normalisation (AFNOR, 1998), a défini les huiles essentielles comme étant : « des produits obtenus soit à partir de matières premières naturelles par distillation à l'eau ou à la vapeur d'eau, soit à partir des fruits de Citrus par des procédés mécaniques et qui sont séparés de la phase aqueuse par des procédés physiques ».

Selon la 8<sup>ème</sup> édition de la pharmacopée française (1965), les huiles essentielles sont des produits de composition généralement assez complexe renfermant les principes volatils contenus dans les végétaux et plus ou moins modifiés au cours de la préparation.

La majorité des huiles essentielles sont assez stables car elles contiennent des antioxydants et des agents antimicrobiens naturels comme sur les agrumes. Elles sont généralement incolores, en particulier lorsqu'elles sont fraîches. Néanmoins, avec l'âge, l'huile essentielle peut s'oxyder, ce qui entraîne une coloration plus foncée. Par conséquent, l'huile essentielle doit être stockée dans un endroit frais, sec et bien fermé.

Les huiles essentielles sont généralement dérivées d'une ou de plusieurs parties de la plante, telles que :

- les fleurs (par ex. la rose, le jasmin, l'œillet, le clou de girofle, la mimosa, le romarin, la lavande, la fleur d'oranger),
- les feuilles (par ex. la menthe, la citronnelle),
- les feuilles et tiges (par ex. le géranium, la verveine, la cannelle),
- l'écorce (par ex. la cannelle, le cassia), le bois (par ex. le cèdre, le pin),
- les racines (par ex. l'angélique, le vétiver, la valériane),
- les graines (par ex. le fenouil, la coriandre, le cumin, la noix de muscade),
- les fruits (la bergamote, l'orange, le citron), les rhizomes (par ex. le gingembre, le curcuma).

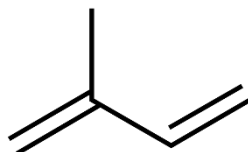
### **1.2.3 Composition chimique des huiles essentielles**

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes de composés volatils tels que les terpènes (principalement les mono-terpènes et sesquiterpènes), les phénoliques et les alcools (Lucchesi et al., 2004). Cependant, elles peuvent comprendre des composés oxygénés qui sont des dérivés de terpènes hydrocarbonés tels que les aldéhydes, les cétones, les alcools, les phénols, les acides, les éthers et les esters (Bakkali et al., 2008). Certains terpènes sont des médicaments puissants contre des maladies telles que les pathologies cardiaques (Liebgott et al., 2000), le paludisme (Parshikov et al., 2012) et le cancer (Ebada et al., 2010).

Les principales familles biochimiques sont présentées ci-après pour expliciter les diverses propriétés des huiles essentielles (Mayer, 2012) :

### 1.2.3.1 Les terpènes

Ces composants ont généralement des noms se terminant par « ene » (Figure 1). Certains d'entre eux sont le limonène, le pinène, le pipérène, le camphène, etc. Ces composants agissent comme un antibactérien, antiviral, anti-inflammatoire, antiseptique et bactéricide. Ceux-ci sont, en outre, classés en monoterpènes, sesquiterpènes et diterpènes. Lorsque deux unités d'isoprène sont jointes tête-queue, le résultat est un monoterpène, lorsque trois sont jointes, c'est un sesquiterpène et de même, quatre unités d'isoprène liées sont des diterpènes.



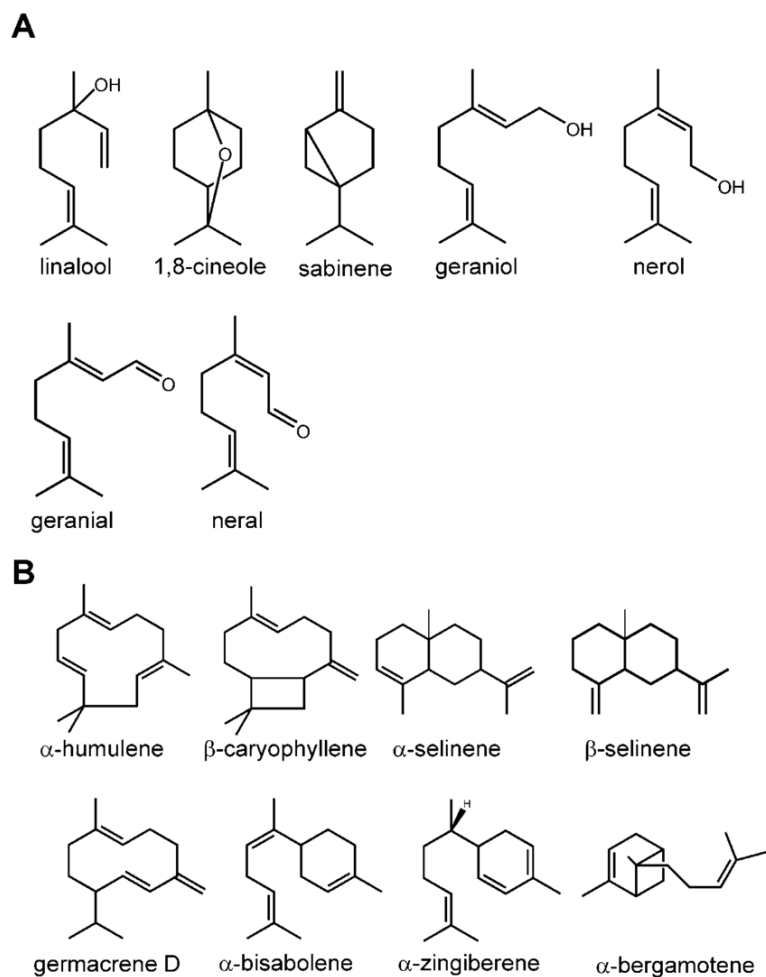
**Figure 1** : Isoprène 2-méthylbuta-1,3-diène

Selon le nombre d'unités associées, les terpènes sont classés en : mono ( $C_{10}$ ); sesqui ( $C_{15}$ ); di ( $C_{20}$ ); tri ( $C_{30}$ ); tétra-terpènes ( $C_{40}$ ) et poly-terpènes.

Les terpènes sont souvent responsables des odeurs caractéristiques des plantes (Finar, 1956).

Les terpènes sont de structures très diverses. Ils peuvent être acycliques (géraniol, linalol, citronellol, ...), monocycliques (menthol,  $\alpha$ -terpinéol, thymol, ...) ou bi-cycliques (bornéol, fenchol, ...) et contiennent la plupart des fonctions chimiques des matières organiques : alcool, aldéhyde, ...et cétone. (Finar, 1956).

Quelques structures de mono-terpènes et de sesquiterpènes sont représentées sur la figure 2 :



**Figure 2 :** Structures des principaux monoterpènes et sesquiterpènes trouvés dans les glandes de basilic. A, Monoterpènes. B, Sesquiterpènes (Iijima et al., 2004).

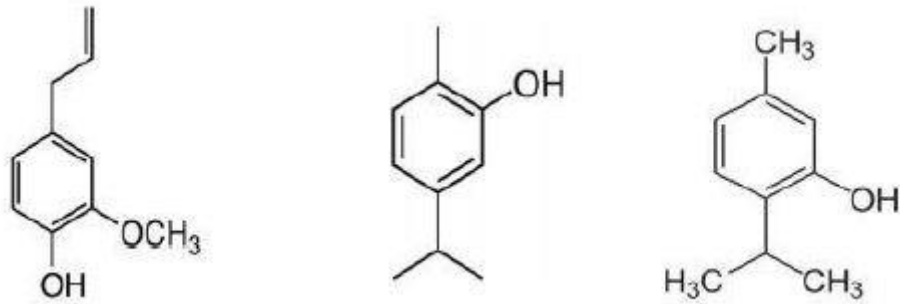
### 1.2.3.2 Les composés aromatiques

#### - Les phénols

Naturellement, les alcools existent sous forme de composés libres ou combinés avec des terpènes ou un ester et ils contiennent la fonction hydroxyde. Par exemple, le linalol trouvé dans l'ylang-ylang et la lavande, le géranol dans le géranium et la rose et le nérol dans le néroli.

Les principaux phénols présents dans les huiles essentielles sont représentés sur la Figure 3 :



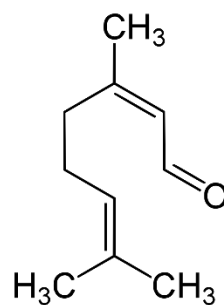


**Figure 3** : Principaux phénols présents dans les huiles essentielles (de gauche à droite : l'eugénol, le carvacrol, le thymol)

- Le thymol qui est présent dans l'huile essentielle de Thym CT thymol (*Thymus vulgaris* CT thymol).
- Le carvacrol qui se retrouve entre autre dans les huiles essentielles d'Origan compact (*Origanum compactum*), et de Sarriette des montagnes (*Satureja montana*).
- L'eugénol est contenu dans les huiles essentielles de Giroflier (clou) (*Eugenia caryophyllus*) de Cannelle de Ceylan (*Cinnamomum zeylanicum*).

- **Les aldéhydes aromatiques**

Les huiles essentielles contenant de l'aldéhyde sont efficaces pour traiter le candida et d'autres infections fongiques (figure 4). Certaines de leurs propriétés sont antifongiques, anti-inflammatoires, antiseptiques, antivirales, bactéricides, désinfectantes et sédatives. Les aldéhydes sont présents sous forme de citral dans le citron, de citronellal dans la citronnelle, de mélisse et d'eucalyptus d'agrumes.



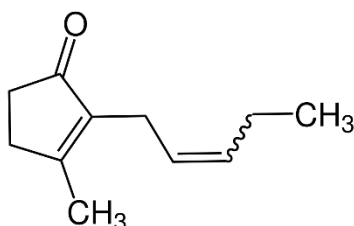
**Figure 4** : L'aldéhyde citral

- **Les cétones**

Les cétones présentes dans les plantes sont utilisées pour les troubles respiratoires supérieurs. Elles sont (pas toujours) très toxiques. La cétone la plus toxique est la Thujone, présente dans

les huiles d'armoise, de sauge, de tanaïse, de thuya et d'absinthe. D'autres cétones toxiques présentes dans les huiles essentielles sont la pulegone dans le pennyroyal et la pinocamphone dans les hyssops. Certaines cétones non toxiques sont la jasmone dans l'huile de jasmin (figure 5), le fenchone dans l'huile de fenouil, la carvone dans la menthe verte et l'huile d'aneth et le menthone dans l'huile de menthe poivrée.

Les cétones ont des actions relaxantes, mucolytiques, antiparasitaires et antivirales principalement.

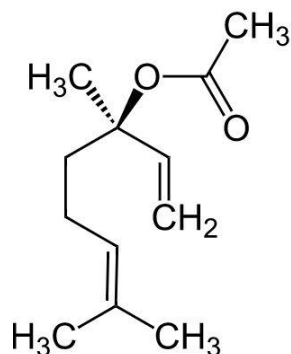


**Figure 5** : la jasmone contenue dans l'huile de jasmin

#### - Les esters

Les esters se forment par la réaction des alcools avec les acides. Les huiles essentielles contenant des esters sont utilisées pour leurs effets apaisants et équilibrants. En raison de la présence d'alcool, ce sont des agents antimicrobiens efficaces. Médicalement, les esters sont considérés comme antifongiques et sédatifs, avec une action équilibrante sur le système nerveux.

On peut citer l'acétate de linalyle (figure 6) de la famille des esters monoterpéniques, qui est l'un des principaux composés des huiles essentielles de lavande et de bergamote.



**Figure 6** : L'acétate de linalyle

### 1.3 Les méthodes d'extraction

Les huiles essentielles sont obtenues, à partir de matières premières végétales, par plusieurs méthodes d'extraction. L'hydro-distillation (HD), l'entraînement à la vapeur (SD), la vapo-diffusion (SDF) et l'expression à froid, sont les méthodes traditionnelles généralement utilisées.

Avec l'augmentation de la demande de ces huiles, des méthodes plus élaborées ont été développées pour, à la fois, augmenter le rendement et diminuer le coût de la consommation d'énergie. C'est ainsi, qu'aujourd'hui, les méthodes d'extraction sont divisées en deux catégories : les méthodes conventionnelles et les méthodes innovantes.

#### 1.3.1 Les méthodes conventionnelles

##### 1.3.1.1 L'hydro-distillation

L'hydro-distillation consiste à immerger directement le matériel végétal à traiter (intact ou éventuellement broyé) dans un alambic rempli d'eau qui est ensuite porté à ébullition. Lorsque l'on chauffe le ballon qui contient la solution aqueuse, l'eau se vaporise. Cette vapeur casse les cellules végétales, libérant les molécules d'intérêt. Les plus volatiles d'entre elles sont emportées avec la vapeur. Celle-ci est ensuite refroidie dans un condenseur. Et les différentes substances sont récupérées séparément dans de la verrerie de laboratoire (figure 7).

Lorsque la vapeur d'eau est apportée de l'extérieur, on parle non plus d'hydro-distillation mais d'entraînement par vapeur.

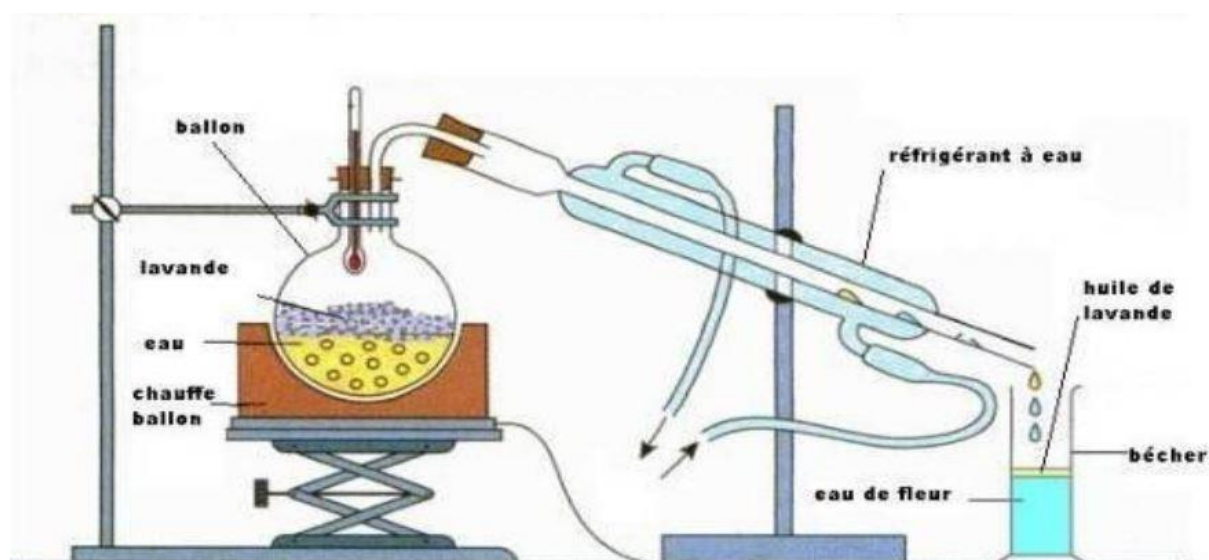


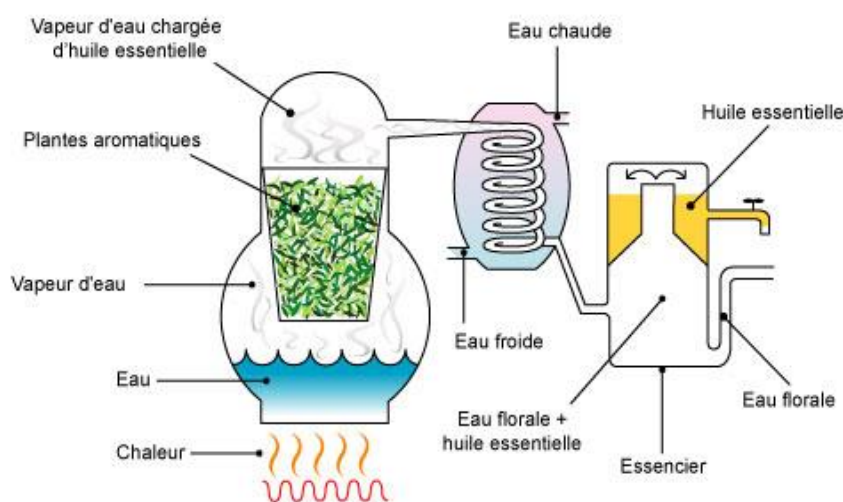
Figure 7 : Schéma descriptif de l'hydro-distillation.

### 1.3.1.2 L'entraînement à la vapeur d'eau

La distillation à la vapeur est un type spécial de distillation ou de séparation pour les matériaux sensibles à la température comme les huiles, les résines, les hydrocarbures, etc., qui sont insolubles dans l'eau et peuvent se décomposer à leur point d'ébullition. La nature fondamentale de la distillation à la vapeur est qu'elle permet de distiller un composé ou un mélange de composés à une température sensiblement inférieure à celle des points d'ébullition des constituants individuels.

Les huiles essentielles contiennent des substances dont le point d'ébullition peut atteindre 200 ° C ou des températures supérieures. Cependant, en présence de vapeur ou d'eau bouillante, ces substances sont volatilisées à une température proche de 100 ° C, à pression atmosphérique.

La figure 8 décrit le processus d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau dans lequel de la vapeur ascendante traverse le lit de matériel végétal. L'huile diffuse du solide vers le fluide et le mélange vapeur résultant est acheminé, d'abord, vers un condenseur, puis vers un décanteur où l'huile est collectée.

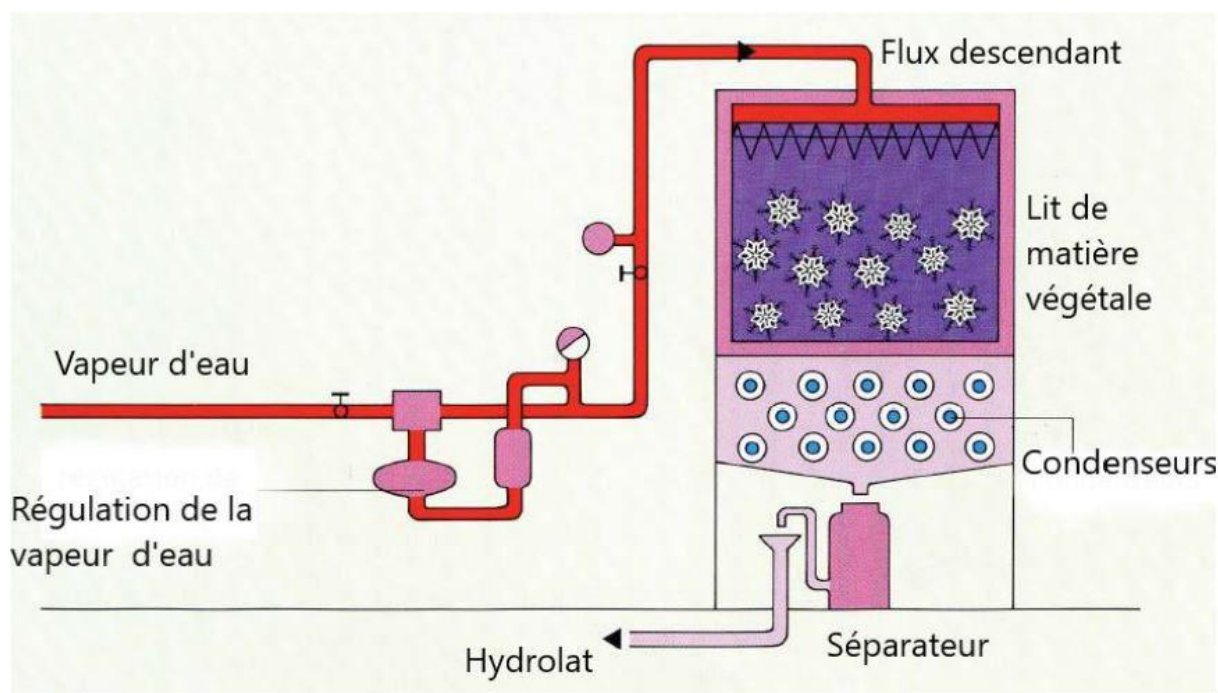


**Figure 8** : Schéma descriptif de l'entraînement à la vapeur d'eau (Boutamani, 2013).

### 1.3.1.3 Vapo-diffusion (hydro-diffusion)

La méthode de vapo-diffusion pour l'extraction des huiles est un type de distillation à la vapeur et ne diffère que par la manière dont la vapeur pénètre dans le récipient de l'alambic. En hydro-diffusion, la vapeur est introduite par le haut sur le matériel végétal (figure 9) tandis que dans le cas de la distillation à la vapeur, la vapeur est alimentée par le bas. De cette façon,

la vapeur peut saturer les plantes plus uniformément et en moins de temps qu'avec la distillation à la vapeur.

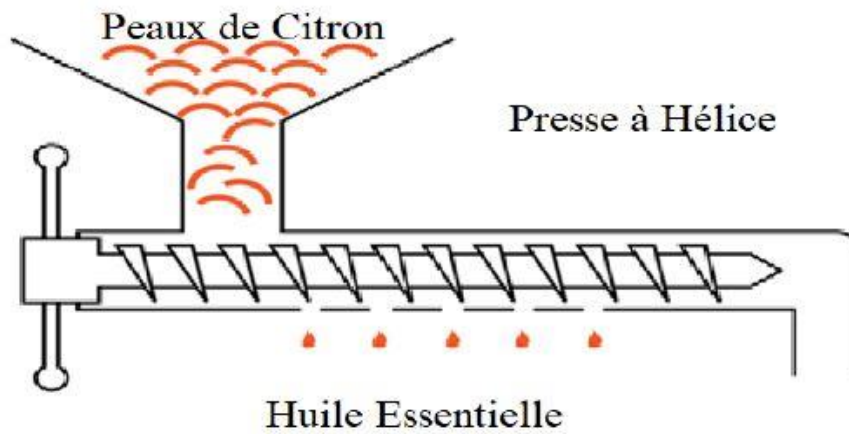


**Figure 9** : Schéma descriptif de l'Hydro-diffusion (Kingston et Haswell, 1997).

#### 1.3.1.4 Expression à froid

L'expression ou la pression à froid est la méthode d'extraction la plus ancienne et est utilisée presque exclusivement pour la production d'huiles essentielles d'agrumes (figure 10). Cette méthode fait référence à tout processus physique au cours duquel les glandes d'huile essentielle de la peau et des cuticules sont brisées afin que l'huile soit libérée. Ce processus aboutit à la production d'une émulsion aqueuse, qui est ensuite centrifugée pour séparer l'huile essentielle logée dans la peau (ou épicarpe) des agrumes (Bousbia et al., 2009).

Jusqu'au début du XXe siècle, la production industrielle d'huiles d'agrumes pressées à froid était réalisée manuellement. Actuellement, les seuls systèmes utilisés pour la production industrielle d'huiles de pelage sont les machines « sfumatric », « speciale sfumatrici » et « Pellatrici », « Food Machinery Corporation, processus de fruits entiers », « extracteurs d'huile de bergamote » et « extracteurs d'huile brune ».



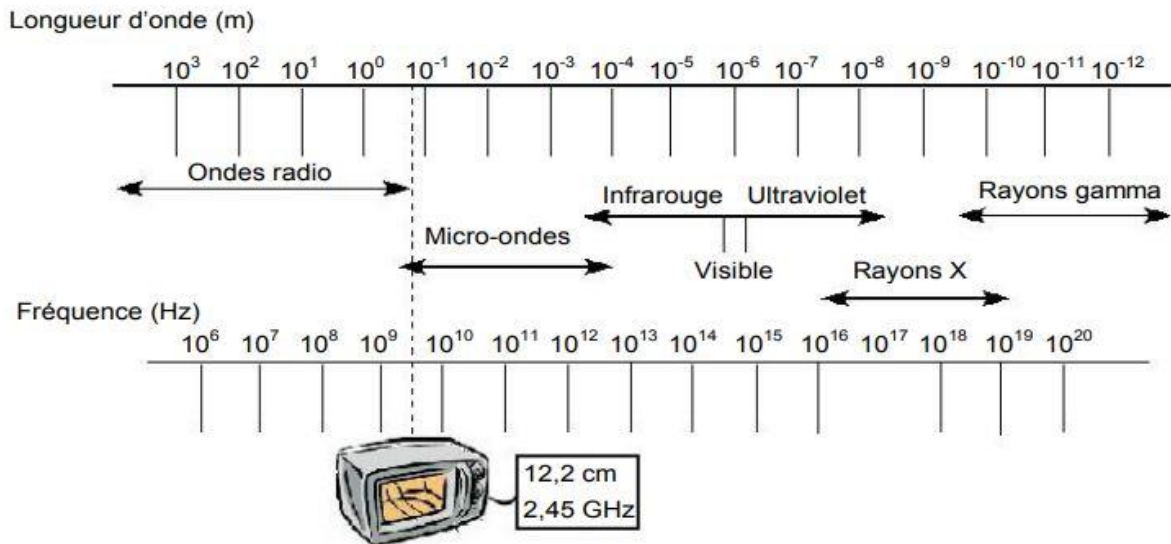
**Figure 10** : Schéma descriptif de l'extraction par pression à froid.

### 1.3.2 Les méthodes innovantes

Les technologies d'extraction conventionnelles se caractérisent par plusieurs inconvénients et sont généralement consommatrices d'énergie. L'augmentation du coût de l'énergie et l'approche plus respectueuse de l'environnement adoptée (c'est-à-dire la réduction des émissions de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)) ont incité les parties prenantes à se tourner vers des technologies alternatives rentables, durables et capables d'obtenir des produits aux caractéristiques identiques ou améliorées.

#### 1.3.2.1 L'extraction assistée par micro-ondes

Les rayonnements micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière. Elles sont caractérisées par une fréquence comprise entre 300 MHz et 30 GHz, c'est-à-dire par une longueur d'onde comprise entre 1 m et 1 cm. Sur le spectre électromagnétique, elles sont situées entre les radiofréquences et les infrarouges (figure 11) (Kingston, Haswell, 1997).



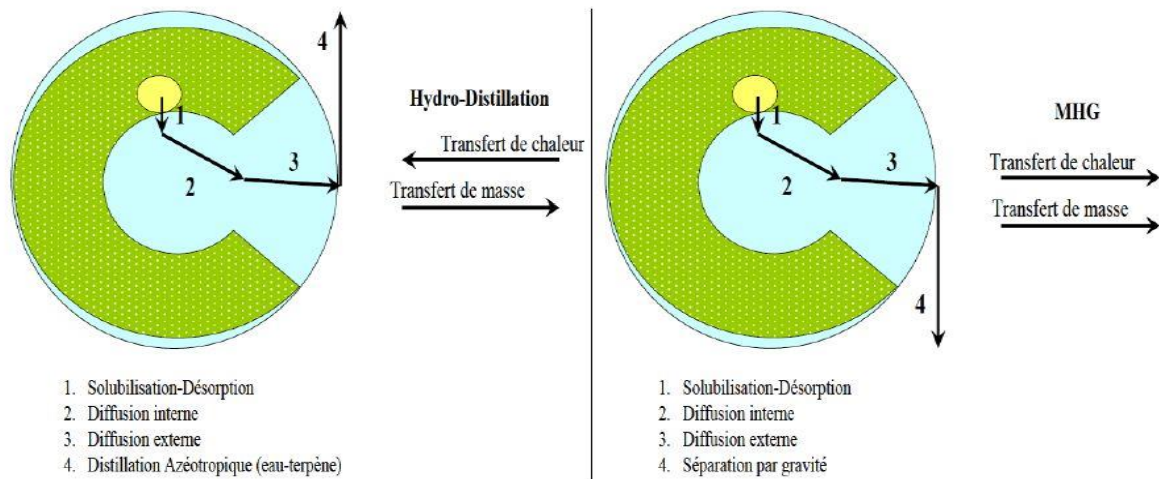
**Figure 11** : Spectre électromagnétique (Kingston et Haswell, 1997).

Les fréquences des micro-ondes utilisables par les applications industrielles sont réglementées pour éviter le risque d'interférence avec la radiocommunication et les radars. La fréquence de 2450 MHz ( $\lambda = 12,2$  cm) est généralement utilisée.

L'utilisation des micro-ondes implique une interaction directe entre un rayonnement électromagnétique et la matière. Le chauffage par micro-onde se caractérise par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par le produit à chauffer. En revanche, en micro-onde, la longueur d'onde est bien inférieure aux dimensions des équipements de l'installation. Toute la technologie employée repose donc sur la propagation des ondes électromagnétiques et ses propriétés. Ce transfert d'énergie particulier induit un transfert de matière lui aussi particulier et dont les mécanismes diffèrent notablement de ceux de l'extraction traditionnelle.

Contrairement à la méthode conventionnelle, dans l'extraction par micro-ondes, ces deux phénomènes de transfert se font dans la même direction, c'est-à-dire de l'intérieur vers l'extérieur. En effet, si, dans les deux méthodes, les transferts de masse sont similaires, le transfert de chaleur dans la première se fait dans le sens inverse de la seconde, c'est-à-dire du récipient vers la matière végétale (Metaxas, Meredith, 1988) (Roussy, Pearce, 1995).





**Figure 12 :** Mécanismes de base de transfert de chaleur et de masse dans l'extraction classique (hydro-distillation) et par micro-ondes (L'hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG)) (des produits naturels) (Bousbia, 2011)

En effet, le transfert de chaleur est la principale caractéristique du chauffage par micro-ondes. Traditionnellement, dans le transfert de chaleur du procédé classique, l'énergie est transférée à la matière par convection, par conduction et par le phénomène de radiation à travers la surface externe de la matière en présence de gradients thermiques.

En revanche, dans l'extraction par micro-ondes, l'énergie des micro-ondes est délivrée directement aux matériaux à travers les interactions moléculaires avec le champ électromagnétique par l'intermédiaire de la conversion d'énergie électromagnétique en énergie thermique (Veggi et al., 2012).

Les méthodes traditionnelles d'extraction des huiles essentielles ont été discutées et ce sont les méthodes les plus largement utilisées. Toutefois, avec les progrès technologiques, de nouvelles techniques ont été développées qui ne sont pas nécessairement utilisées à grande échelle pour la production commerciale d'huiles essentielles mais qui sont considérées comme précieuses dans certaines situations (huiles essentielles de matricaire ou ciste ladanifère), comme la production d'huiles essentielles coûteuses à l'état naturel sans aucune altération de leurs composants thermosensibles ou l'extraction d'huiles essentielles pour la micro-analyse. Ces techniques sont les suivantes :

- L'hydro-distillation assistée par micro-ondes (MAHD) ;
- L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME) ;
- L'hydro-distillation sous pression réduite assistée par micro-ondes (VMHD) ;



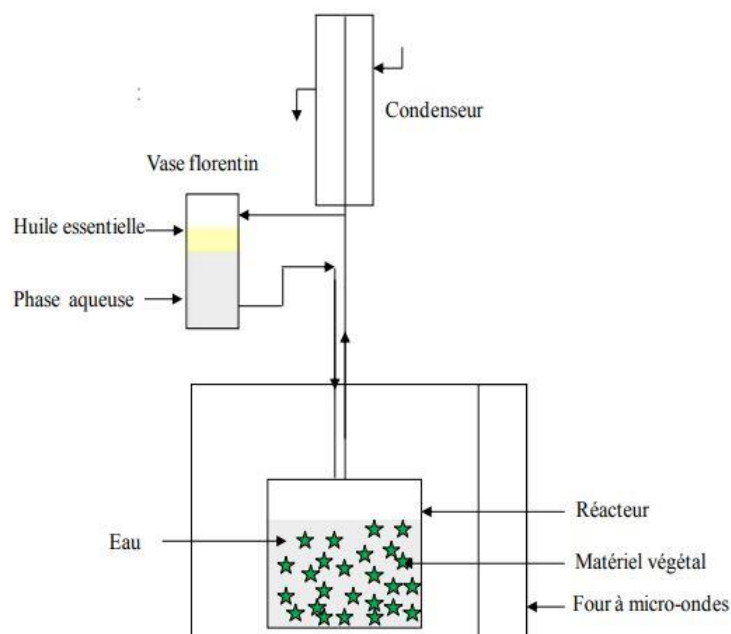
- L'hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG) ;
- L'entraînement à la vapeur d'eau assisté par micro-ondes (MSD) ;
- L'hydro-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf).

### 1.3.2.2 L'hydro-distillation assistée par micro-ondes (MAHD)

Technologie courante pour extraire des matières biologiques, l'hydro-distillation assistée par micro-ondes est considérée comme une alternative importante dans les techniques d'extraction en raison de ses nombreux avantages.

Le principe du chauffage par hydro-distillation assistée par micro-ondes est basé sur son impact direct avec les matériaux/solvants polaires et est régi par deux phénomènes : la conduction ionique et la rotation dipolaire, qui, dans la plupart des cas, se produisent simultanément (Letellier, Budzinski, 1999).

Le matériel végétal est donc placé en présence d'une quantité d'eau suffisante dans un ballon disposé dans l'enceinte du four à micro-ondes. Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération des essences sont situés à l'extérieur du four (figure 13). Les avantages cités sont la rapidité du processus d'extraction et la similitude de la composition de l'huile par rapport à une hydro-distillation classique (Stashenko et al., 2004).



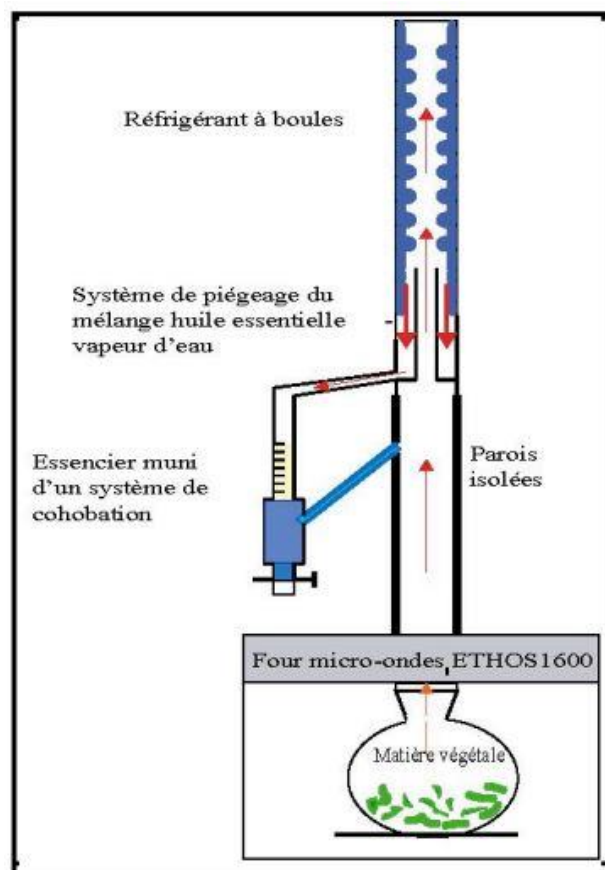
**Figure 13** : Schéma de l'hydro-distillation assistée par micro-ondes. (Farhat, 2010)

### 1.3.2.3 L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME)

Elle consiste en la distillation sèche par micro-ondes de la plante, à la pression atmosphérique et sans ajout d'eau ou de solvant organique (Filly et al., 2014).

Dans une procédure modèle SFME, la matière végétale est humidifiée avant l'extraction en la faisant tremper dans une certaine quantité d'eau pendant 1 à 2 heures, puis en évacuant l'excès d'eau. Ensuite, les matières humidifiées sont soumises à la cavité du four à micro-ondes et un condensateur est utilisé pour recueillir les huiles essentielles extraites.

Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet, à la fois, la condensation du distillat, composé d'eau et d'huile essentielle, de façon continue et le retour de l'excès d'eau à l'intérieur du ballon afin de maintenir le taux d'humidité propre au matériel végétal (Figure 14).



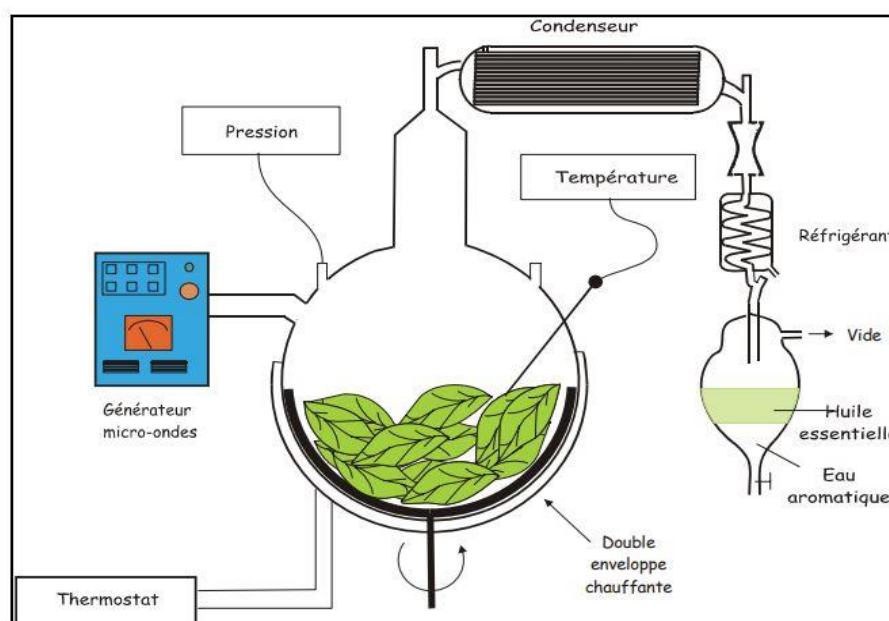
**Figure 14** : Schéma du procédé d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME)

(Bousbia, 2011)

### 1.3.2.4 L'hydro-distillation sous pression réduite assistée par micro-ondes (VMHD)

Cette technique d'extraction, dont l'origine est l'hydro-distillation classique, est basée sur l'utilisation conjointe des micro-ondes et d'un vide pulsé. Le matériel végétal à traiter, frais ou sec et auquel on rajoute une quantité d'eau requise, est d'abord soumis, durant une période  $\delta_1$ , aux micro-ondes dont le rôle est d'assurer le transfert de matière, puis, durant un temps  $\delta_2$ , à un vide pulsé. Ce dernier permet l'entraînement azéotropique des substances volatiles à une température inférieure à 100°C. (Chemat et al., 2004).

D'après les concepteurs du VMHD (Figure 15), l'extraction serait, pour un rendement équivalent et un extrait de composition identique, dix fois plus rapide que l'hydro-distillation.



**Figure 15** : Schéma du procédé de l'Hydro-distillation assistée par micro-ondes sous pression réduite VMHD. (Mengal et al., 1993)

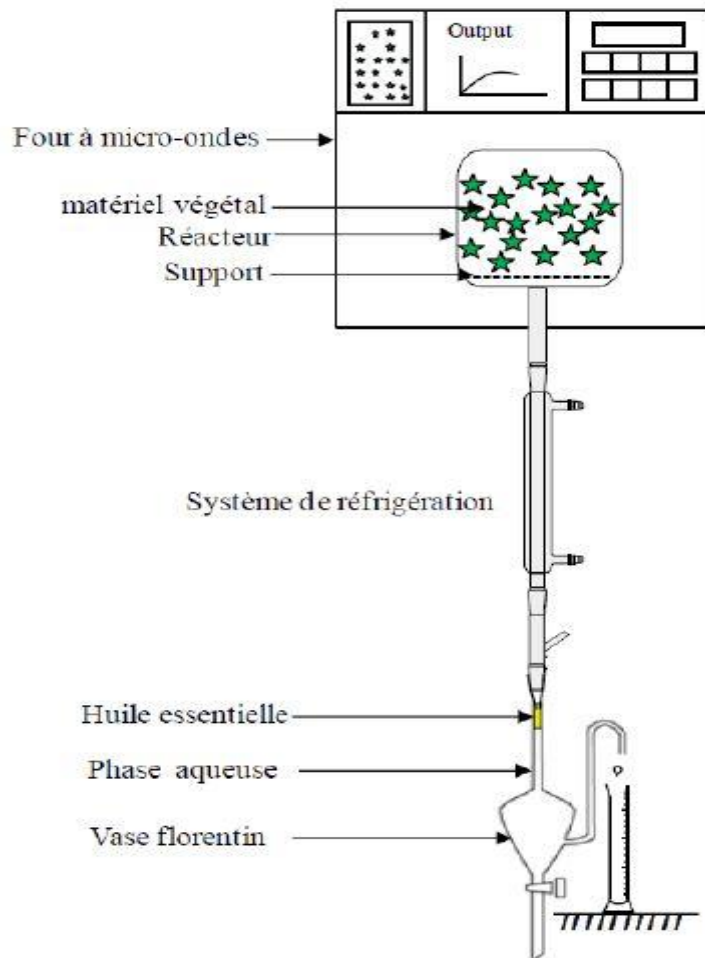
### 1.3.2.5 L'hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG)

Cette technique d'extraction est un mélange original de chauffage par micro-ondes et d'attraction de la terre à la pression atmosphérique. La MHG a été conçue pour des applications à l'échelle de l'expérimentation et du traitement pour l'extraction d'huiles essentielles à partir de différents types de plantes (Vian et al., 2008).

L'hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG) se révèle non seulement économique et efficace, mais aussi écologique, car elle ne nécessite ni solvant ni eau et requiert moins d'énergie (Chemat et al., 2004).

Les performances et les avantages de cette technique sont une réduction du temps d'extraction (dans le cas de l'hydro-distillation, il faut 90 minutes ou plus, mais dans cette technique,

seulement 20 minutes), une réduction de l'impact environnemental et des économies d'énergie (Vian et al., 2008).

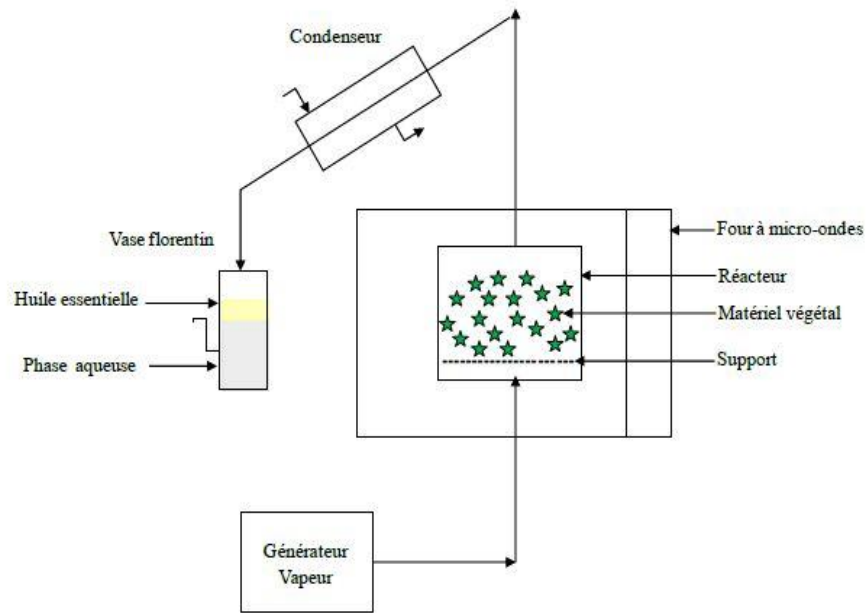


**Figure 16** : Hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG) (Farhat et al.,2010)

### 1.3.2.6 L'entraînement à la vapeur d'eau assisté par micro-ondes (MSD)

L'entraînement à la vapeur assisté sous micro-ondes (MSD) a été développée par Sahraoui et al., 2008.

Le procédé repose sur le principe de l'entraînement à la vapeur d'eau (EVE) auquel on associe une irradiation micro-ondes s'exerçant uniquement sur l'extracteur (Figure 17). Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération de l'huile essentielle sont placés à l'extérieur du four micro-ondes.



**Figure 17** : Entraînement à la vapeur assisté sous micro-ondes (MSD) (Farhat, 2010).

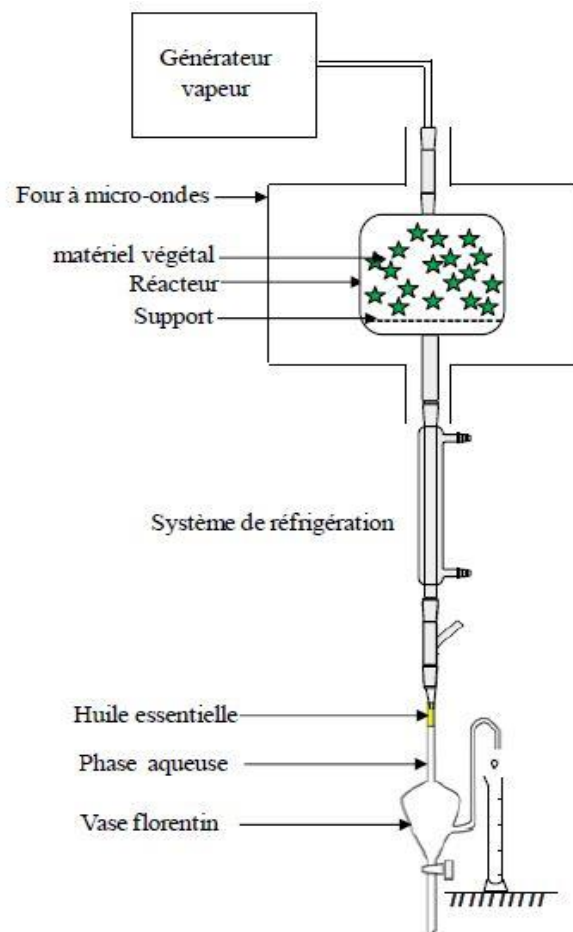
Cette méthode a été appliquée pour l'extraction de l'huile essentielle de fleurs de lavande (*L. angustifolia Mill.*).

L'avantage de cette méthode, par rapport à celle par entraînement à la vapeur d'eau (EVE), est de réduire le temps d'extraction (6 minutes contre 30 minutes) tout en garantissant une composition chimique similaire.

### 1.3.2.7 L'hydro-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf)

La vapo-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf) a été proposée par Farhat et al., 2009. Le procédé MSDf est composé principalement de cinq parties : un générateur de vapeur, un extracteur dans lequel est uniquement placée la matière végétale à traiter, un four à micro-ondes, un système de réfrigération et un essencier où est recueillie l'huile essentielle (Figure 18).

Ce procédé consiste à placer le matériel végétal dans un extracteur à l'intérieur d'un four à micro-ondes dans lequel un flux de vapeur fournie traverse la matière végétale solide du haut vers le bas. Ce flux descendant profite ainsi de l'action osmotique de la vapeur d'eau. L'application des rayonnements magnétiques, durant le passage de la vapeur au travers de la matrice solide, permet un transfert de chaleur particulier au sein du matériel végétal, induisant ainsi, l'éclatement des glandes renfermant l'huile essentielle. Celle-ci, diffusant avec la vapeur sous l'action de la chaleur, est ensuite véhiculée vers un système de refroidissement.



**Figure 18** : Hydro-diffusion assistée par micro-ondes (MSDf) (Farhat, 2010)

### 1.3.3 Comparaison entre les différentes méthodes d'extraction

Après un aperçu global sur toutes les méthodes d'extraction, classiques ou innovantes, une comparaison entre les méthodes conventionnelles et celles d'extraction assistées par micro-ondes (Mandal et al., 2015) (Sanchez-Prado et al., 2015) est présentée dans le tableau-1 ci-dessous :

**Tableau 1 : Comparaison entre les différentes méthodes d'extraction**

<b>Méthodes d'extraction conventionnelles</b>	<b>Méthodes d'extraction assistées par micro- ondes</b>
Le mécanisme de chauffage se fait à partir de la surface du récipient à l'intérieur du récipient réactionnel.	Etant donné que le réacteur est transparent aux micro-ondes, le contenu du réacteur est chauffé simultanément entraînant un chauffage volumétrique.
Le récipient doit être en contact physique avec la source de chaleur.	Le réacteur n'a pas besoin d'un contact physique avec la source de chaleur.
Le mécanisme de chauffage est la conduction suivie par convection à l'intérieur du récipient.	Le mécanisme de chauffage est la polarisation diélectrique et la conduction ionique.
Le transfert d'énergie se produit depuis la surface du récipient au mélange pour faire réagir les espèces.	Le noyau du contenu est chauffé directement tandis que la surface agit en tant que moyen de perte thermique.
Tous les composants du mélange réactionnel reçoivent la même quantité d'énergie thermique.	Les composants spécifiques du mélange réactionnel peuvent être chauffés à des degrés différents en fonction de leur capacité à absorber les micro-ondes.
Le taux de chauffage est minime.	Le taux de chauffage est très élevé.
La température la plus élevée qui peut être atteinte est contrôlée par le point d'ébullition du mélange.	La température du mélange peut être beaucoup plus élevée que son point d'ébullition, elle est donc indépendante du point d'ébullition des solvants.
L'extraction nécessite plusieurs heures.	L'extraction nécessite quelques minutes.

#### **1.3.4 Avantages et inconvénients des différents procédés d'extraction**

Le Tableau 2 résume les avantages et les inconvénients de quelques procédés étudiés ci-dessus (Park et al., 2016) :

**Tableau 2 : Avantages et inconvénients des différents procédés d'extraction**

<b>Procédé</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydro- ou distillation à la vapeur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Essence de bonne qualité, très concentrée</li> <li>• Contact direct entre la matière végétale et l'eau</li> <li>• Utilisation de solvant non toxique (eau)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement moyen</li> <li>• Temps d'extraction plus long</li> <li>• Nécessite plus d'énergie pour le chauffage</li> <li>• Possibilité de dégradation thermique</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extraction par les solvants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Large choix de solvants</li> <li>• Procédé doux et non violent</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les huiles peuvent contenir des résidus de solvant</li> <li>• Possibilité de dégradation thermique</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Expression à froid</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Procédé facile à réaliser</li> <li>• Essence de très bonne qualité non trop altérable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement faible</li> <li>• Temps d'extraction moyen</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Extraction assistée par Micro-ondes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rendement élevé</li> <li>• Temps d'extraction plus court</li> <li>• Nécessite moins d'énergie que les autres méthodes de distillation</li> <li>• Moins de dégradation thermique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Détérioration des constituants odorants par les Micro-Ondes qui possèdent une grande énergie de pénétration</li> </ul>

#### **1.4 Conclusion**

Les différents aspects développés dans cette synthèse bibliographique sur les huiles essentielles indiquent que ces essences végétales jouent un rôle important dans divers et multiples domaines. Ces substances de composition chimique complexe (composés terpéniques, aromatiques et autres...), peuvent être isolées à partir des différents organes de la plante (feuilles, fruits, fleurs, graines, etc.) et cela, tant par des techniques traditionnelles, que



par des procédés innovants. Il a été montré que les nouvelles méthodes sont beaucoup plus avantageuses d'un point de vue coût, rendement et temps d'extraction.

## **Chapitre 2 : La modélisation mathématique des cinétiques d'extraction**

## 2.1 Introduction

Plusieurs études ont porté sur différents paramètres tel que le rendement, la composition et les activités biologiques des huiles essentielles, obtenues par diverses méthodes d'extraction et à partir de différentes espèces végétales cultivées dans le monde entier.

L'étude de la cinétique d'extraction des huiles essentielles est aussi importante pour la compréhension fondamentale que pour le fonctionnement, l'optimisation, le contrôle et la conception des procédés industriels d'extraction.

De nombreux modèles mathématiques, basés sur certaines hypothèses, ont été développés pour représenter les phénomènes d'extraction. La connaissance de ces modèles est importante pour les processus d'extraction, tant d'un point de vue technologique qu'économique. (Milojević et al., 2013).

## 2.2 Les modèles mathématiques d'extraction

### 2.2.1 Modèles basés sur le phénomène de diffusion

#### 2.2.1.1 Modèles considérant une cinétique unique

- **Modèle de Koul (2004)**

Koul et ses collaborateurs (Koul et al., 2004) ont développés un modèle mathématique simple du premier ordre pour simuler l'extraction de l'huile essentielle de l'écorce de citron. Ce modèle a été testé à l'échelle pilote et a donné des résultats satisfaisants.

D'après les auteurs, la quantité d'huile extraite par unité de temps est proportionnelle à la quantité de l'huile restante :

$$-\frac{dm}{dt} = kt \quad (1)$$

Après intégration, le modèle devient :

$$\ln \frac{q_0}{m} = kt \quad (2)$$

Où :

m : masse de l'huile essentielle résiduelle dans le solide (g).

$q_0$ : masse initiale de l'huile essentielle dans le solide (g).

k : Constante cinétique du modèle diffusionnel ( $\text{min}^{-1}$ ).

Au final, l'expression générale de ce modèle mathématique peut être formulée par l'équation suivante :

$$y(t) = y_{\infty}(1 - \exp(-kt)) \quad (3)$$

Où  $y(t)$  est le rendement de l'extraction à l'instant 't' et qui est défini par la fraction de la masse d'huile essentielle extraite sur la masse de la matière végétale ;  $y_{\infty}$  est le rendement asymptotique à un temps infini ; 'k' est la constante cinétique incluant le coefficient de diffusion effectif.

Le modèle du premier ordre donne des résultats en bon accord avec les données expérimentales quelle que soit la nature de la matière végétale ou les conditions opératoires. Il semble alors assez général et permet, en pratique, de prédire avec précision la durée et le rendement du processus d'extraction (Ait Amer Meziane et al., 2019).

- **Modèle de Milojevic et al. (2008)**

Milojevic et ses collaborateurs (Milojević et al., 2008) ont développé un modèle en considérant que le mécanisme de distillation d'huile essentielle à partir de baies de genièvre peut être composé de deux parties: la première, comprenant le lavage instantané des composants volatils de l'huile essentielle sur la surface des particules et la deuxième, la diffusion lente à travers les particules végétales vers leurs surfaces externes.

Ce modèle a été établi à partir des hypothèses suivantes :

- Les particules sont isotropes, de même taille, forme et de concentration initiale;
- L'huile essentielle est considérée comme un pseudo composé;
- Une partie de l'huile est localisée à la surface externe et le reste est distribué uniformément à l'intérieur des particules;
- Le coefficient de diffusion effectif est constant;
- La concentration à la surface des particules pour  $t \neq 0$  est nulle, car il y a un lavage instantané de l'huile superficielle.
- La résistance au transfert de matière depuis les surfaces externes des particules végétales est absente.

Selon la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2} \quad (4)$$

Avec :  $C_s$  : Concentration moyenne de l'HE dans la particule solide à l'instant t (g/g)

D : Coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>/s)

$x$  : Distance radiale de diffusion (cm)

En utilisant la condition initiale :  $t = 0 \rightarrow q = q_w$ , où  $q$  représente la masse d'huile extraite, collectée dans l'essencier et  $q_w$  représente la masse initiale d'huile superficielle, extraite par lavage instantané, et quel que soit la géométrie, le modèle proposé pour décrire le rendement d'extraction est donné par l'équation suivante :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b)e^{-kt} \quad (5)$$

$$\text{Avec : } b = \frac{q_w}{q_0} \quad (6)$$

Où  $q_0$  représente masse initiale de l'huile essentielle dans le solide,  $b$  caractérise l'étape de lavage et  $k$  est la constante cinétique incluant le coefficient de diffusion effectif.

Les deux paramètres du modèle,  $b$  et  $k$ , dépendent du débit de vapeur et du rapport (masse de la matière végétale/masse eau).

- **Modèle tenant compte de la résistance en phase fluide**

Ait Amer Meziane et al. (2019) ont développé un modèle mathématique qui prend en compte la résistance en phase fluide en se basant sur la loi de Fick et en utilisant les solutions données par (Crank, 1975).

Le transfert de l'huile essentielle à travers les particules solides lors des procédés d'extraction, peut-être décrit par la loi de Fick en régime non stationnaire et représenté par l'équation suivante :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_s}{\partial x^2} \quad (4)$$

Où ' $c_s$ ' est la concentration moyenne de l'HE dans la particule à l'instant  $t$ , ' $x$ ' est la distance de diffusion et ' $D$ ' est le coefficient de diffusion.

Les solutions de cette équation peuvent être obtenues pour différentes conditions initiales, conditions aux limites et différentes géométries. Plusieurs de ces solutions ont été rapportées par (Crank, 1975) et cela quelle que soit la forme géométrique, les solutions de l'équation (4) auraient la forme suivante :

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} T_n e^{-k_n t} \quad (7)$$

Où ' $q(t)$ ' est la quantité totale de substance diffusée jusqu'à l'instant ' $t$ ', ' $q_\infty$ ' est la masse totale de soluté extraite à un temps infini,  $T_n$  et  $k_n$  varient d'une géométrie à une autre.  $T_n$  est fonction à la fois du coefficient de transfert de matière à la surface des particules, en phase

vapeur, et du coefficient de diffusion dans le solide.  $k_n$  dépend du coefficient de diffusion et des dimensions des particules (épaisseur, rayon).

Il a été démontré que la série peut être approchée de leur premier terme car la contribution de chaque autre terme a été jugée insignifiante devant celle du premier terme. Ainsi, l'équation générale (7) peut être écrite comme suit :

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - T_1 e^{-kt} \quad (8)$$

Cette équation décrivant la cinétique d'extraction d'huile essentielle est similaire à celle développée par Milojević et ses collaborateurs (Milojević et al., 2008) mais a un sens physique différent.

L'expression finale, qui traduit l'évolution du rendement de l'extraction au court du temps, est la suivante :

$$q(t) = q_\infty (1 - T_1 e^{-kt}) \quad (9)$$

L'application de ce modèle sur une base de données de 132 cinétiques d'extraction d'huile essentielle, par hydro-distillation et entraînement à la vapeur d'eau, a permis aux auteurs de conclure que la résistance en phase fluide ne constitue pas l'étape limitante du processus d'extraction des huiles essentielles et que ce modèle converge vers le modèle du premier ordre.

Ce résultat renforce l'hypothèse, rapportée par plusieurs auteurs, considérant la résistance en phase fluide comme négligeable. Cependant, la concentration dans la phase fluide ne peut être négligée lorsque la cinétique d'extraction est influencée par le débit de vapeur. (Ait Amer Meziane et al., 2019)

### **2.2.1.2 Modèles faisant intervenir plus d'une cinétique**

- **Modèle de Benyoussef et al. (2002)**

(Benyoussef et al., 2002) ont traité la modélisation de l'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre par hydrodistillation, où ils ont proposé un modèle cinétique qui prends en compte la libération du soluté et sa diffusion. Ce modèle est formulé comme un système d'équations aux dérivées partielles, dont la résolution est effectuée à l'aide de la méthode de Runge–Kutta.

Les auteurs se sont basés sur les hypothèses suivantes :

- L'entraînement des constituants volatils, d'un substrat végétal, par la vapeur d'eau est un processus de transfert entre la particule solide et la phase fluide.
- Dans le cas de l'hydrodistillation, le système se comporte comme un lit fluidisé.
- Les particules solides sont assimilées à des formes géométriques simples de distance radiale caractéristique  $r$ .
- L'huile essentielle est considérée comme étant un pseudo-composant.
- La répartition initiale du soluté est considérée comme étant homogène.
- En prenant en considération la symétrie du problème, les concentrations en soluté libres et lié chimiquement,  $X_L$  et  $X_F$  respectivement ne dépendent que de la variable spatiale ( $x$ ) et du temps.
- La diffusion de la vapeur est négligeable devant les autres étapes du processus et la vitesse de réaction s'exprime par la relation suivante :

$$V_c = k_c \times X_F \quad (10)$$

$k_c$  : la pseudo-constante de vitesse ( $s^{-1}$ ).

- A l'interface, un équilibre liquide – vapeur est atteint quasi instantanément :

$$C_f(t) = u \times X_L \quad (11)$$

$C_f(t)$  : Concentration de l'huile en phase vapeur (mg d'HE/g de vapeur).

$u$  : Coefficient de partage.

Les équations à intégrer pour le modèle cinétique :

- Pour le soluté lié chimiquement :

$$\frac{\partial X_F(t,x)}{\partial t} = -k_c \times X_F(t,x) \quad (12)$$

- Pour le soluté libre on a :

$$\frac{\partial X_L(t,x)}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 X_L(t,x)}{\partial x^2} + \frac{2 \times D}{x} \times \frac{\partial X_L(t,x)}{\partial x} + k_c \times X_F(t,x) \quad (13)$$

$D$  : coefficient de diffusion ( $cm^2/s$ )

Après l'admission de plusieurs conditions initiales, le système d'équations différentielles obtenu a été résolu numériquement et les résultats ont permis de dire que le processus de transfert de matière est régi durant les premières heures d'extractions par les deux phénomènes, la diffusion et la réaction chimique. Par contre à la fin de l'extraction c'est le phénomène de diffusion qui est dominant.

- **Modèle de Sovová et Aleksovski (2006)**

Sovová et Aleksovski (2006) ont développé un modèle mathématique en considérant la matière végétale ayant des particules dont l'huile essentielle est répartie de façon homogène et des particules brisées dont une partie de l'huile essentielle est déposée à leur surface. Dans le premier cas, l'huile essentielle des cellules intactes se diffuse lentement à la surface des particules et, dans ce dernier cas, l'huile essentielle située dans les cellules aux parois brisées est rapidement extraite (lavée) (Milojević et al., 2013)

Le modèle a été développé en considérant les hypothèses suivantes :

- L'huile essentielle est un pseudo-composé aux propriétés constantes tout au long du processus.
- Les particules végétales sont de taille, de forme et de teneur en huile essentielle initiales égales.
- Dans les particules utilisées, la fraction  $f$  d'huile essentielle se trouve dans des cellules brisées, facilement accessibles, et la fraction  $(1 - f)$  se trouve dans des cellules intactes.
- L'eau bouillante avec les particules végétales et les bulles de vapeur est simulée comme un lit fluidisé parfaitement mélangé.
- La masse d'eau en phase vapeur dans l'alambic, le condenseur, le séparateur et les tubes de raccordement est beaucoup plus petit que la masse d'eau bouillante dans l'alambic, qui est alors négligée dans le bilan massique.
- Les résistances de transfert de masse dans les cellules cassées, l'eau bouillante et la phase vapeur sont négligeables et l'équilibre s'établit donc instantanément entre les phases.
- La concentration initiale dans le noyau de particules composé de cellules intactes est égale à la concentration en particules non traitées.
- On suppose que la concentration d'huile essentielle dans le courant s'écoulant du séparateur vers l'alambic est constante.

Ces considérations aboutissent à l'équation générale du modèle :

$$y(t) = y_{\infty}[1 - f \exp(-k_s t) - (1 - f) \exp(-kt)] \quad (14)$$

Où  $y(t)$  est le rendement de l'extraction à l'instant 't' ;  $y_{\infty}$  est le rendement asymptotique à un temps infini ;  $k_s$  et  $k$  sont les constantes cinétiques de la fraction 'f' de l'huile localisée



dans les cellules cassées et la fraction ‘(1 – f)’ de l’huile localisée dans les cellules intactes respectivement.

- **Modèle de Benyoussef et Saibi, (2013)**

(Benyoussef, Saibi, 2013) ont développés des modèles mathématiques pour simuler l’extraction d’huiles essentielles par hydro-distillation en se basant sur la contribution de chaque constituant en tenant compte à la fois des aspects qualitatifs et quantitatifs. Cette approche de modélisation a été appliquée à l’hydro-distillation des huiles essentielles de graines de coriandre, d’anis et de feuilles d’eucalyptus.

Dans ce modèle, il est considéré que l’extraction de chaque constituant de l’huile essentielle est décrite par une cinétique du premier ordre, le rendement global en huile essentielle totale serait la somme des rendements relatifs à chaque composé :

$$y(t) = \sum_{i=1}^n y_{\infty i} (1 - e^{-k_i t}) \quad (15)$$

$$\frac{y(t)}{y_{\infty}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_{\infty i}}{y_{\infty}} (1 - e^{-k_i t}) \quad (16)$$

Où : i : indice du composé

n : nombre de composés

$y_{\infty i}$  : rendement maximal du composé i à la fin de l’extraction (%g/g de matière végétale)

$k_i$  : constante cinétique relative au composé i ( $\text{min}^{-1}$ )

Le modèle général obtenu (GMCC) (General Model of Components Contribution) est un modèle assez complexe car il contient autant de termes que l’huile essentielle a de composés. Etant donné que l’huile essentielle peut-être caractérisée par deux ou trois constituants majoritaires qui déterminent les propriétés biologiques et la qualité de l’huile essentielle, il serait possible de simplifier l’équation générale tout en garantissant une certaine précision au modèle.

Ainsi, un modèle plus simplifié appelé (SMCC) (Simplified Model of Components Contribution) a été développé, le nombre de termes de ce dernier dépend du nombre de constituants majoritaires de l’huile essentielle. Deux modèles ont été développés :

- Le SMCC1

Ce modèle simplifié est appliqué aux huiles essentielles qui ne contiennent qu'un seul constituant majoritaire, il aurait alors que deux termes : le premier relatif au constituant majoritaire et le second correspond aux autres constituants de l'huile essentielle.

Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$y(t) = y_{\infty}(1 - ge^{-k_1t} - (1 - g)e^{-k_2t}) \quad (17)$$

$y(t)$  : Rendement en huile essentielle à l'instant  $t$ .

$y_{\infty}$  : Rendement asymptotique au temps infini.

$k_1$  et  $k_2$  : Constantes cinétiques respectivement du composé majoritaire et des autres constituants.

$g$  : Fraction du constituant majoritaire.

$1 - g$  : Fraction des autres constituants

$t$  : Temps (min).

Ce modèle simplifié, dans le cas où l'huile essentielle serait caractérisée par un seul constituant majoritaire, est similaire à celui proposé par Sovova et Aleksovski, bien que les deux approches soient totalement différentes.

- Le SMCC2

Ce modèle considère que l'huile essentielle serait constituée de deux constituants majoritaires. Il est décrit par l'équation suivante :

$$y(t) = y_{\infty}(1 - g_1e^{-k_1t} - g_2e^{-k_2t} - (1 - g_1 - g_2)e^{-k_3t}) \quad (18)$$

$g_1$  et  $g_2$  représentent les fractions des constituants majoritaires 1 et 2 respectivement.

$k_1$ ,  $k_2$  et  $k_3$  les constantes cinétiques des constituants majoritaire 1 et 2 et des autres constituants respectivement.

Les auteurs ont alors conclu que les hypothèses considérant l'huile essentielle comme un pseudo-composé doivent être prises avec une grande prudence dans le cas d'huiles essentielles présentant des variations importantes de composition chimique au cours du processus

d'hydrodistillation. De ce fait, ils ont développé un modèle tenant compte de la composition de l'huile essentielle.

- **Modèle de Milojević et al., (2013)**

Milojević et ses collaborateurs (Milojević et al., 2013) ont développés un modèle mathématique qui décrit le transfert de matière, pendant l'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation et par entrainement à la vapeur d'eau, en considérant deux phénomènes simultanés : le lavage de l'huile essentielle à partir de la surface externe des particules, et la diffusion de l'huile essentielle vers la surface externe des particules.

La différence entre ce modèle et le modèle de (Milojević et al., 2008) est dans le phénomène de lavage qui n'est pas considéré instantané dans ce modèle.

Hypothèses du modèle :

- La phase vapeur dans les deux procédés (hydrodistillation et entrainement à la vapeur d'eau) est en écoulement piston et à débit constant.
- L'huile essentielle est considérée comme un pseudo-composé.
- Le coefficient de diffusion à travers les particules est considéré constant.
- Les particules des plantes sont considérées isotropes, de même forme, taille et de concentration initiale en huile essentielle.
- La résistance au transfert de matière de la surface externe des particules est négligée.
- Une fraction «  $f_1$  » de l'huile essentielle se trouve dans les surfaces externes des particules et la fraction restante «  $1-f_1$  » est uniformément répartie à l'intérieur des particules végétales.
- L'extraction se fait suivant deux mécanismes simultanés : lavage de l'huile superficielle suivie d'une diffusion de l'huile interne de l'intérieur de la particule vers sa surface externe.

Les cinétiques des deux processus sont considérées du premier ordre, ainsi, nous pouvons représenter le processus de lavage et de diffusion par les équations (19) et (20) respectivement :

$$-\frac{dC_s}{dt} = k_s C_s \quad (19)$$

$$-\frac{dC_s}{dt} = k C_s \quad (20)$$

Où :

$C_s$  : La concentration massique de l'huile essentielle dans le solide (g/g).

$k_s$  et  $k$  : Constantes cinétiques relatives au processus de lavage et de diffusion respectivement ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation précédente pour le lavage et pour la diffusion a permis aux auteurs d'aboutir à l'équation suivante :

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - f_1 e^{-k_s t} - (1 - f_1) e^{-kt} \quad (21)$$

$q(t)$  : Masse de l'huile extraite à l'instant  $t$  (g)

$q_\infty$  : Masse de l'huile extraite après un temps infini (g)

$k_s$  et  $k$  : Constantes cinétiques relatives au processus de lavage et de diffusion respectivement.

$f_1$  : Fraction de l'huile essentielle située à la surface de la plante.

Cette équation est semblable à celle du modèle de (Sovová, Aleksovski, 2006) mais avec une approche différente.

Il en ressort de ce modèle, deux équations déjà connues :

**a.** Cas d'un lavage instantané suivi d'une diffusion :  $k_s \rightarrow \infty$

L'équation générale devient plus simple et elle est la même que celle du premier ordre développée dans le premier modèle de (Milojević et al., 2008) :

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - (1 - f_1) e^{-kt} \quad (22)$$

**b.** Cas d'une diffusion seule et absence de lavage de l'huile superficielle :  $f_1 = 0$

Dans ce cas, le modèle est représenté par une équation du pseudo-premier ordre :

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - e^{-kt} \quad (23)$$

L'application de ces modèles a permis de tirer les conclusions suivantes

- Le modèle basé sur un lavage d'huile superficielle suivi d'une diffusion de l'huile interne semble être celui qui décrit le mieux l'extraction par hydrodistillation.

- Le modèle du pseudo premier ordre simule le mieux l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau alors que le modèle « lavage – diffusion » n'a pu être appliqué que pour les fleurs de lavande, les feuilles de romarin et les baies de genévrier.

- **Modèle de Xavier et al., (2011)**

Xavier et ses collaborateurs (Xavier et al., 2011) ont développé un nouveau modèle d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau basé sur le concept de cellules cassées et intactes de (Sovová, Aleksovski, 2006). Il a été développé pour s'adapter aux données expérimentales et simuler deux périodes d'extraction. La première période qui est régie par l'équilibre de phase et la seconde est régie par la diffusion.

La fraction de masse de l'extrait ( $q(t)$ ) par la masse maximale obtenue ( $q_\infty$ ) pour les deux périodes est exprimée par les expressions suivantes :

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = \begin{cases} \frac{jt}{q_\infty} & \text{(24) } \textit{Pour la première période} \\ (1 - e^{-kt}) & \text{(25) } \textit{Pour la deuxième période} \end{cases}$$

Avec :

$$j = QY^* \quad (26)$$

Q : débit massique du solvant (g/min).

Y\* : fraction massique du soluté à l'équilibre dans la phase fluide (g/g)

$$k = \frac{Ka_0}{1-\varepsilon} \quad (27)$$

K : coefficient de transfert dans la phase solide (m/min)

$a_0$  : la surface spécifique du lit ( $m^2/m^3$ )

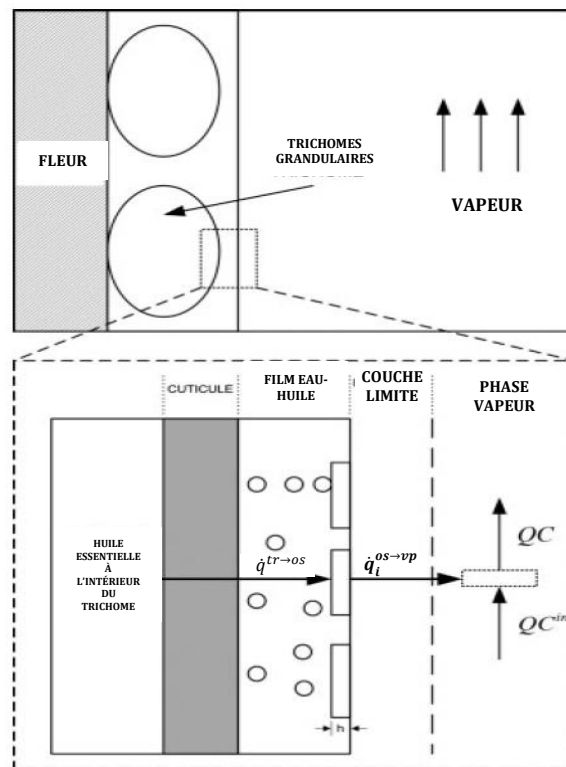
$\varepsilon$  : la porosité du lit.

- **Modèle de Cerpa (2008)**

Cerpa et ses collaborateurs (Cerpa et al. 2008) ont développés un modèle phénoménologique dans lequel ils ont introduit une résistance de transfert de matière dans la phase vapeur et ont utilisé la théorie du double film.

Le développement du modèle s'est fait en se basant sur les hypothèses suivantes :

- Le système est isotherme et isobare.
- Le lit de feuilles et de tiges est considéré comme batch.
- La porosité du lit est supposée constante.
- La phase vapeur est parfaitement mélangée avec le lit et son débit est supposé constant. L'accumulation de l'huile essentielle dans la phase vapeur est négligée.
- La totalité de l'huile présente dans les glandes cellulaires est extraite;
- Le système est à 4 phases : l'huile à l'intérieur des glandes cellulaires, l'eau condensée, l'huile en dehors des glandes cellulaires et la phase vapeur;
- L'huile essentielle est un mélange de plusieurs (10) constituants dont la composition à l'intérieur des glandes cellulaires est identique à celle donnée par l'analyse GC/MS;
- L'eau condensée et l'huile essentielle sont complètement immiscibles;
- La vapeur d'eau ne contient pas initialement de l'huile essentielle ( $C_{f0}=0$ ).



**Figure 19** : Transfert de l'huile essentielle des glandes cellulaires vers la phase vapeur (Cerpa et al., 2008)

Les auteurs ont considéré que le transfert de l'huile essentielle de la plante à la phase vapeur se fait en trois étapes :

1. L'huile essentielle contenue initialement dans les glandes cellulaires est chauffée par la vapeur d'eau qui pénètre dans les pores de la plante. La vapeur se condense à

l'intérieur du solide et renvoi l'huile vers l'extérieur. Ainsi, le mélange « huile essentielle- eau condensée » diffuse à travers la couche cellulaire et cette étape peut être décrite par une loi du 1<sup>er</sup> ordre.

$$\dot{q}^{tr \rightarrow os} = - \frac{d(GW)}{dt} = K_{tr}GW \quad (28)$$

$\dot{q}^{tr \rightarrow os}$ : débit massique d'huile essentielle quittant les glandes cellulaires (g/min).

$K_{tr}$ : Constante cinétique d'exsudation (min<sup>-1</sup>).

$GW$ : Masse de l'huile à l'intérieur des trichomes (g).

2. Le mélange « eau condensée – huile » quitte les glandes cellulaires pour former un film bi-phasique à la surface du solide en contact avec le courant de vapeur. L'équilibre entre l'huile et la phase vapeur s'établit à l'interface.

La concentration massique dans la phase vapeur à l'interface huile-vapeur est :

$$C^* = \frac{P^{0,os} M_W}{RT} \quad (29)$$

Avec :

$$P^{0,os} = \sum_{i=1}^{10} x_i^{os} P_i^0 \quad (30)$$

$P^{0,os}$ : Pression de vapeur de l'huile essentielle (kPa).

$P_i^0$ : Pressions de vapeur des composés, déterminées par l'équation d'Antoine (kPa).

$x_i^{os}$ : Fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

$M_W$ : Masse molaire moyenne de l'huile essentielle (mg/mol).

$T$ : Température (°C).

3. La dernière étape est le transfert de matière de l'huile essentielle vers la phase vapeur à travers un film de vapeur formé à l'interface liquide-vapeur où une résistance au transfert de matière existe. Le transfert de matière, d'un composé de l'huile, de l'interface vers la vapeur est décrit par l'équation suivante :

$$\dot{q}_i^{os \rightarrow vp} = \frac{1}{1000} K_g S^{os} w_i^{vp} (C^* - C_f) \quad (31)$$

$\dot{q}_i^{os \rightarrow vp}$  : debit massique du composé de l'huile essentielle transférée de l'interface vers la vapeur (g/min)

$C^*$  : Concentration massique dans la phase vapeur à l'interface huile-vapeur (mg/g)

$C_f$  : Concentration massique de l'huile essentielle en phase vapeur (mg/g)

$S^{os}$  : Surface d'échange (cm<sup>2</sup>)

$K_g$  : Coefficient de transfert de matière (cm/min)

$w_i^{vp}$  : fraction massique du composé dans la phase vapeur.

Deux paramètres du modèle sont calculés : la constante cinétique d'exsudation  $K_{tr}$  et l'épaisseur du film liquide « eau-condensée »  $h$ . Ces paramètres sont spécifiques à la plante utilisée et ne dépendent pas des conditions initiales.

## 2.2.2 Modèles basés sur les phénomènes de surface

- **Modèle d'adsorption**

Dans le cas de dépôts exogènes de l'huile essentielle se trouvant dans la matière végétale, ou de paroi cellulosiques détruites, ou même de cellules éclatées sous l'effet de chauffage en volume des micro-ondes, une partie de l'huile essentielle serait facilement accessible et se retrouve généralement sur la surface. Ainsi, on peut admettre que la récupération des parties facilement accessibles est régie par des phénomènes de surface. Alors les modèles décrivant la cinétique d'adsorption ou de désorption seraient de bons candidats pour décrire les cinétiques d'extraction des huiles essentielles.

Le modèle empirique d'adsorption de Langmuir décrit la cinétique de l'extraction de manière satisfaisante (Babu, Singh, 2009) et qui est représenté par l'équation générale suivante :

$$\frac{y(t)}{y_\infty} = \frac{t}{b_2 + t} \quad (32)$$

Où  $y(t)$  est le rendement de l'extraction d'huile essentielle à l'instant 't' ;  $y_\infty$  est le rendement asymptotique à un temps infini ;  $b_2$  est une constante qui dépend des paramètres opératoires tel que le débit de vapeur.

Notons que ce modèle peut être écrit sous la forme de l'équation du pseudo-second ordre suivante :

$$y(t) = \frac{(y_\infty)^2 k_d t}{1 + y_\infty k_d t} \quad (33)$$



- **Modèle sigmoïde**

On a observé que la cinétique d'extraction des huiles essentielle par Hydro-distillation ou par entrainement à la vapeur d'eau de certaines matières végétales s'écarte des modèles cinétiques mentionnés en dessus. En effet, une allure sigmoïde de la variation du rendement en huiles essentielles en fonction du temps a été observée pour diverses matières végétales traitées par Hydro-distillation ou par entrainement à la vapeur d'eau. Dans ce cas, (Milojević et al., 2013) a rapporté que la variation du rendement en huile essentielle de sa valeur la plus faible à sa valeur asymptotique la plus élevée peut être décrite par une courbe sigmoïde de Boltzmann similaire au modèle de Thomas (Thomas, 1944) développée pour les cinétiques d'adsorption de solides poreux sur lit fixe.

L'adaptation de ce modèle au processus d'extraction des huiles essentielles est donnée par l'équation générale suivante :

$$\frac{y(t)}{y_{\infty}} = \frac{1}{1 + \exp(-y_{\infty} \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th})} \quad (34)$$

Où  $y(t)$  est le rendement de l'extraction d'huile essentielle à l'instant 't' ;  $y_{\infty}$  est le rendement asymptotique à un temps infini ; ' $k_{th}$ ' est la constante de Thomas ; 'c' est une constante qui dépend des paramètres opératoires tel que la masse végétale et le débit de vapeur.

### 2.2.3 Modèle considérant les phénomènes de surface et de diffusion

La structure de la matière végétale étant complexe et les dépôts sécréteurs pouvant être différents, la coexistence des deux phénomènes de diffusion et de désorption pendant l'extraction des huiles essentielles est alors à prendre en compte en évaluant la part de chacun des deux phénomènes.

Il est alors proposé de combiner le modèle du premier ordre régissant le phénomène de diffusion (équation 3) avec le modèle sigmoïde régissant le phénomène de désorption (équation 34), en introduisant le facteur ' $f_2$ ' qui représente la fraction de l'huile essentielle qui est extraite selon le phénomène de désorption. Alors, la fraction  $(1 - f_2)$  représenterait la fraction d'huile essentielle qui est extraite selon le phénomène de diffusion.

L'équation générale représentant ce modèle est donnée par l'expression suivante :

$$y(t) = y_{\infty} \left[ \frac{f_2}{1 + \exp(-y_{\infty} \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th})} + (1 - f_2)(1 - \exp(-kt)) \right] \quad (35)$$

### **2.3 Conclusion**

L'étude et le développement de modèles mathématiques décrivant la cinétique d'extraction des huiles essentielles permet de mieux comprendre le phénomène d'extraction et de faire des études sur d'autres paramètres et les optimiser.

Le modèle exponentiel du premier ordre est le plus simple à utiliser. Il donne des résultats en bon accord avec les données expérimentales et ce, quelles que soient la nature de la plante et les conditions opératoires. Les modèles plus complexes peuvent donner plus de précision mais convergent tous vers le premier ordre, en termes de rendement final et de temps d'extraction. Il est donc plus pratique d'utiliser le modèle du premier ordre pour connaître le temps d'extraction et le rendement final avec une précision suffisante.

## **Partie 2 : Simulation et interprétation**

## **Chapitre 3 : Modélisation de la concentration en phase fluide**

### 3.1 Introduction

Diverses recherches se sont intéressées à la modélisation des cinétiques d'extraction des huiles essentielles sur la base des phénomènes susceptibles d'intervenir au cours des processus de leur récupération. Qu'ils soient, pour la plupart, basés sur le transfert de matière solide fluide, ou pour certains, évoquant des phénomènes de surface, ces modèles ont été développés moyennant plusieurs hypothèses simplificatrices.

L'hypothèse de négliger le transfert de matière dans la phase fluide a été élaborée en considérant que, pendant le processus d'extraction, les molécules, qui quittent le solide, sont instantanément emportées par la vapeur d'eau, ne laissant ainsi aucune molécule séjournant dans la phase fluide.

En supposant que l'étape limitante du processus d'extraction est la diffusion dans la particule solide, plusieurs auteurs négligent la résistance au transfert de masse en phase vapeur (Koul et al., 2004 ; Benyoussef, Saibi, 2013 ; Sovová, Aleksovski, 2006 ; Romdhane, Tizaoui, 2005). Toutefois, dans certaines études de cas, celle-ci a bien été prise en compte dans l'élaboration des modèles (Cerpa et al. 2008 ; Barros et al. 2016).

Concernant la concentration en phase vapeur, la plupart des auteurs l'ont négligée (Ammar et al., 2014 ; Milojević et al., 2008 ; Kapás et al., 2011 ; Rezazi et al., 2017 ; Kusuma et al., 2017). Lorsque d'autres l'ont pris en compte dans leurs modèles (Koul et al. 2004 ; Benyoussef et al. 2002 ; Sovová, Aleksovski, 2006 ; Romdhane, Tizaoui, 2005 ; Barros et al. 2016).

De plus, il a été montré que la résistance dans la phase fluide n'affecte pas la cinétique d'extraction et que seule la résistance en phase solide contrôle le rendement global du processus (Ait Amer Meziane et al. 2019). Toutefois, il a été observé que la variation du débit aurait, dans certains cas, une influence sur la cinétique d'extraction. Puisque le débit n'a d'effet que sur la résistance au transfert en phase fluide et également sur la concentration en phase vapeur, il serait convenable de prendre en considération cette dernière.

C'est pour cela que nous nous intéressons au moyen d'obtenir l'évolution de la concentration en phase fluide au cours du processus d'extraction des huiles essentielles et ce, en se basant sur l'application des modèles mathématiques.

### 3.2 Développement mathématique

En partant de l'évolution de la quantité d'huile collectée au cours de l'extraction et à l'aide de cinq modèles simples, parmi ceux précédemment étudiés (chapitre 2), il est possible de déterminer la concentration, à tout moment de l'extraction, par le développement qui suit. Pour rappel, les cinq modèles en question sont ceux : du 1<sup>er</sup> ordre, du pseudo 2<sup>nd</sup> ordre, de Sovová et Aleksovski, du sigmoïde et modèle de la combinaison sigmoïde-1<sup>er</sup> ordre.

La concentration en phase fluide représente la quantité de soluté, présente à chaque instant dans le fluide, rapportée à la masse ou au volume de vapeur ascendante. En d'autres termes, elle traduit l'évolution du gradient de la quantité d'huile extraite en fonction du temps et du débit de vapeur considéré, telle qu'illustrée par l'équation (36) ci-dessous :

$$C_f(t) = \frac{dy}{dt} * \frac{10 \times M_v}{Q} \quad (36)$$

Avec :

- 'y' est la masse d'huile essentielle obtenue rapportée à celle de la matière végétale (% g/g)
- $M_v$  est la masse du végétal introduit (g)
- Q le débit de vapeur ascendant (g/min)
- $C_f$  la concentration en phase fluide (mg/g).

Le chiffre 10 revient à la conversion de la masse d'huile en mg et à celle du pourcentage du rendement 'y'.

A partir des modèles proposés dans la section précédente, nous avons établi les équations de concentrations en considérant les modèles mentionnés ci-dessus.

- **Modèle du premier ordre**

En prenant l'expression du rendement (équation 3), la concentration en phase fluide, correspondante à ce modèle, est exprimée par l'équation (38) ci-dessous :

$$y(t) = y_{\infty}(1 - \exp(-kt)) \quad (3)$$

$$\frac{dy}{dt} = y_{\infty}k \exp(-kt) \quad (37)$$

$$C_f(t) = \frac{10 \times M_v y_{\infty}k}{Q} * \exp(-kt) \quad (38)$$

- **Modèle du pseudo second ordre**

Dans ce cas, en partant de l'équation (33), on peut écrire que la concentration en phase fluide a pour expression l'équation (40) ci-dessous :

$$y(t) = \frac{(y_{\infty})^2 k_d t}{1 + y_{\infty} k_d t} \quad (33)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{(y_{\infty})^2 k_d}{(1 + y_{\infty} k_d t)^2} \quad (39)$$

$$C_f(t) = \frac{10 \times M_v}{Q} \frac{(y_{\infty})^2 k_d}{(1 + y_{\infty} k_d t)^2} \quad (40)$$

- **Modèle de Sovová et Aleksovski**

L'expression de la concentration en phase fluide, à partir de l'équation (14), est donnée par l'équation (42) :

$$y(t) = y_{\infty} [1 - f \exp(-k_s t) - (1 - f) \exp(-kt)] \quad (14)$$

$$\frac{dy}{dt} = y_{\infty} [f k_1 \exp(-k_s t) + (1 - f) k \exp(-kt)] \quad (41)$$

$$C_f(t) = \frac{10 \times M_v y_{\infty}}{Q} [f k_s \exp(-k_s t) + (1 - f) k \exp(-kt)] \quad (42)$$

- **Modèle sigmoïde**

Dans le cas des courbes sigmoïdes, l'expression de la concentration, à partir de l'équation (34), est représentée par l'équation (44) :

$$y(t) = \frac{y_{\infty}}{1 + \exp(-y_{\infty} \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th})} \quad (34)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{(y_{\infty})^2 k_{th} \times \exp(-y_{\infty} \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th})}{(1 + \exp(-y_{\infty} \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th}))^2} \quad (43)$$

$$C_f(t) = \frac{10 \times M_v}{Q} \frac{(y_{\infty})^2 k_{th} \times \exp(-y_{\infty} \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th})}{(1 + \exp(-y_{\infty} \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th}))^2} \quad (44)$$

- **Modèle combinaison sigmoïde-1er ordre**

A partir de l'équation (35), l'expression de la concentration en phase fluide, correspondante à cette combinaison, est donnée par l'équation (46) :

$$y(t) = y_{\infty} \left[ \frac{f_2}{1 + \exp(-y_{\infty} \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th})} + (1 - f_2)(1 - \exp(-kt)) \right] \quad (35)$$

$$\frac{dy}{dt} = y_{\infty} \left[ \frac{f_2 y_{\infty} k_{th} \times \exp(-y_{\infty} k_{th} t + c k_{th})}{(1 + \exp(-y_{\infty} k_{th} t + c k_{th}))^2} + k (1 - f_2) \exp(-kt) \right] \quad (45)$$

$$C_f(t) = \frac{10 \times M_v y_{\infty}}{Q} \left[ \frac{f_2 y_{\infty} k_{th} \times \exp(-y_{\infty} k_{th} t + c k_{th})}{(1 + \exp(-y_{\infty} k_{th} t + c k_{th}))^2} + k (1 - f_2) \exp(-kt) \right] \quad (46)$$

### 3.3 Application et validation des modèles de cinétiques d'extraction

La simulation de toutes les cinétiques d'extraction a été effectuée. En outre, tous les paramètres des modèles ont été déterminés numériquement en utilisant un algorithme à régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Bevington et al., 1993).

La base de données utilisée dans le cadre de ce travail de recherche a été constituée par l'équipe de recherche de E.H Benyoussef notamment (Bali, Belblidia, 2015 ; Hamouma, Belbessai, 2016 ; Ait Amer Meziane et al., 2019) et en prenant, seulement en compte, les cinétiques d'extraction mentionnant le débit de vapeur nécessaire à notre développement mathématique. Cette base contient plus d'une centaine de cinétiques obtenues par différentes méthodes d'extractions, matières végétales et conditions opératoires. Il est à noter que presque 80% des cinétiques présentent une allure exponentielle et 20%, une allure avec un point d'inflexion (tableau 3).

La validation d'un modèle se fait principalement par deux critères : d'une part, le coefficient de corrélation  $R^2$  doit être supérieur à 0.98, et d'autre part, l'aspect visuel doit montrer une bonne concordance entre les points expérimentaux et la courbe du modèle dont l'allure doit être en accord avec les phénomènes physiques.

#### 3.3.1 Cinétiques d'allure exponentielle

Dans un premier temps et du fait de sa simplicité, le modèle du 1er ordre a été appliqué à toutes les cinétiques exponentielles. Lorsque les modèles n'indiquent pas une bonne concordance avec les résultats expérimentaux ou ont des coefficients de corrélation  $R^2$  inférieurs à 0.98, les modèles plus complexes de Sovová et du pseudo 2<sup>nd</sup> ordre sont appliqués.

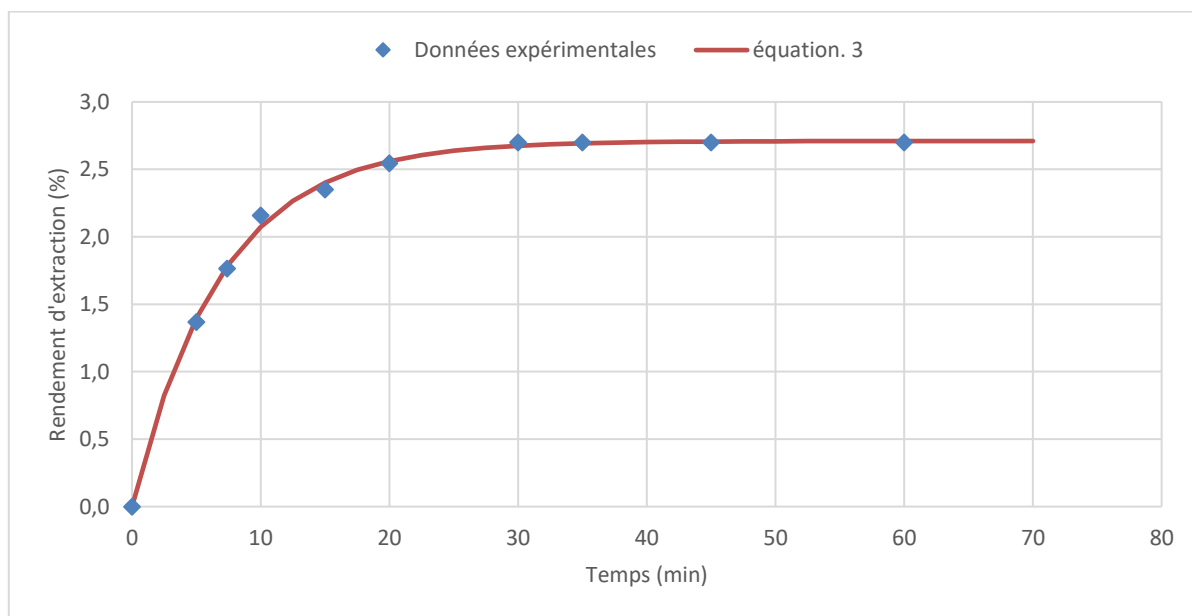
Les résultats de l'application des modèles d'allure exponentielle sur les cinétiques d'extraction sont donnés dans les tableaux 4, 5 et 6.

- **Application du modèle 1<sup>er</sup> ordre**

Le modèle du premier ordre est un modèle simple et suffisant pour prédire le temps d'extraction et la quantité finale d'extraction, et ce, pour tout type de matière végétale ou de méthode d'extraction (Ait Amer Meziane et al. 2019). De ce fait, après avoir appliqué ce modèle sur toutes nos cinétiques, nous avons trouvé que le modèle du premier ordre est



valable sur plus de 57 % de nos cinétiques d'allure exponentielle. Cette observation est illustrée par l'application du modèle du 1<sup>er</sup> ordre sur l'extraction des huiles essentielles de fleurs de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Sahraoui et al. 2008). En effet, dans cet exemple, nous avons obtenu une courbe passant par la plupart des points expérimentaux, un palier de fin d'extraction qui est au niveau de celui obtenu expérimentalement, et un coefficient de corrélation  $R^2$  égale à 0.998 (figure 20).

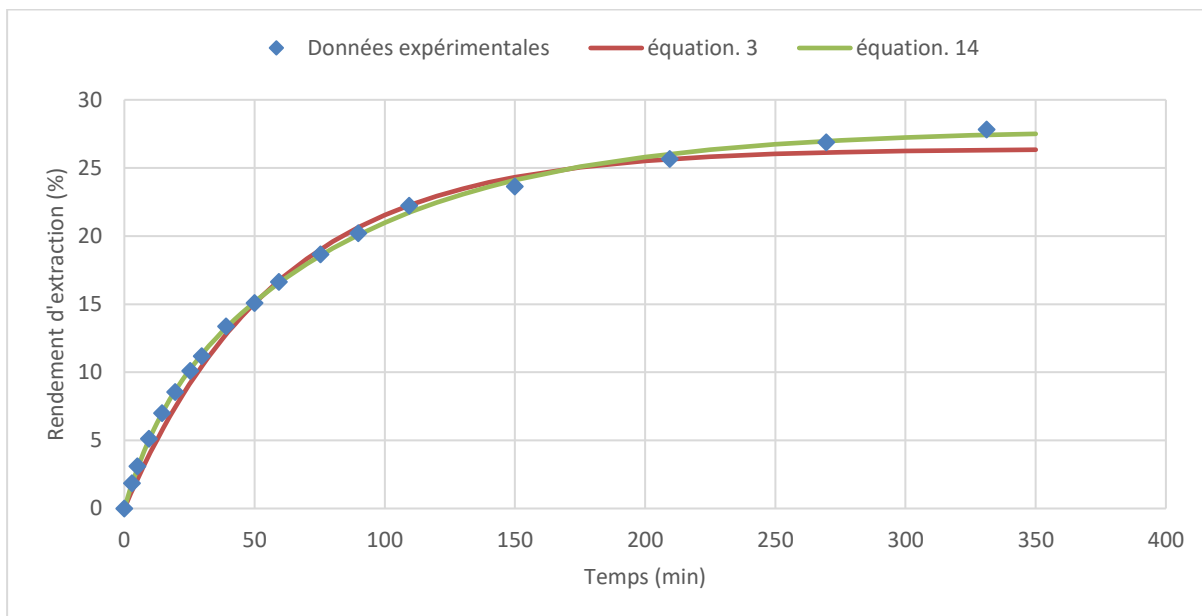


**Figure 20** : Application du modèle de 1er ordre à la cinétique d'extraction par entrainement à la vapeur d'eau : Lavender flowers (Sahraoui et al. 2008).

- **Application du modèle de Sovová et Aleksovski**

Comme indiqué précédemment, lorsque le modèle du 1<sup>er</sup> ordre n'est pas suffisant pour modéliser une cinétique d'extraction, on a recours à des modèles plus complexes, dont le modèle de Sovová et Aleksovski. Ce dernier fait intervenir deux cinétiques d'extraction, permettant ainsi d'obtenir une courbe qui simule de façon plus précise la cinétique d'extraction. Citons comme exemple, l'application de ce modèle sur une cinétique d'extraction de l'huile essentielle de l'Eucalyptus cinerea par hydrodistillation (Babu, Singh, 2009) dont les courbes respectives des deux modèles appliqués, 1<sup>er</sup> ordre et Sovova, sont représentées sur la figure 21.

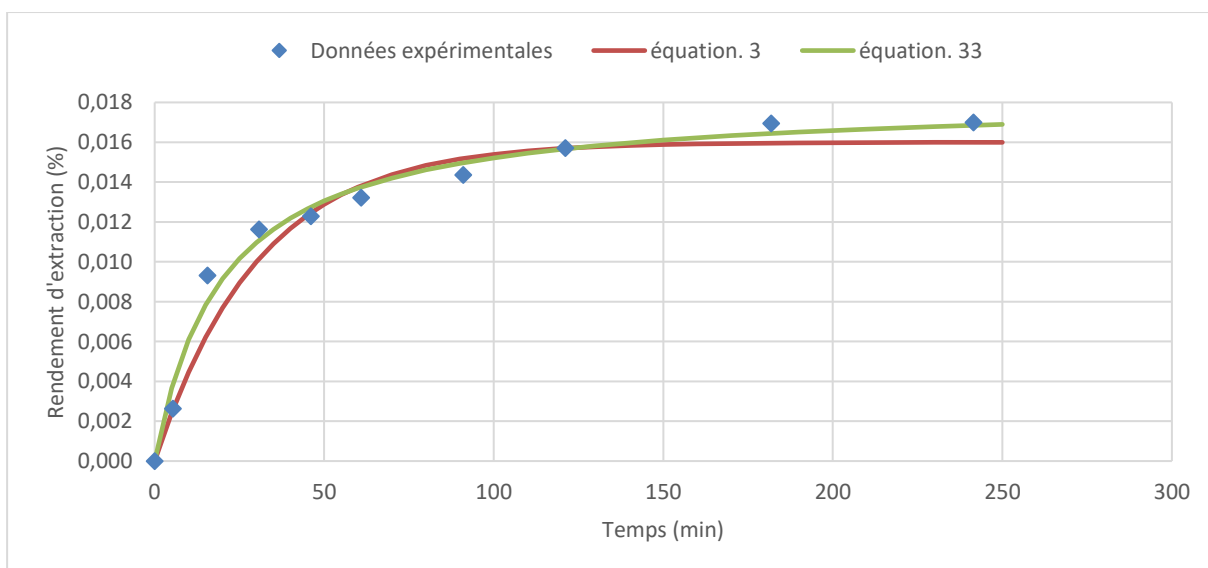
Le modèle de Sovova et Aleksovski nous a permis de bien simuler cette cinétique d'extraction et ce, du début de l'extraction à sa fin et ce, contrairement à celui du 1<sup>er</sup> ordre. En effet et malgré un coefficient de corrélation de 0.99, les résultats de ce dernier ne concordent pas avec les points expérimentaux aux début et fin de l'extraction.



**Figure 21** : Application du modèle de 1er ordre et Sovova à la cinétique d'extraction par hydrodistillation : *Eucalyptus cinerea* (Babu, Singh, 2009).

- **Application du modèle de 2nd ordre**

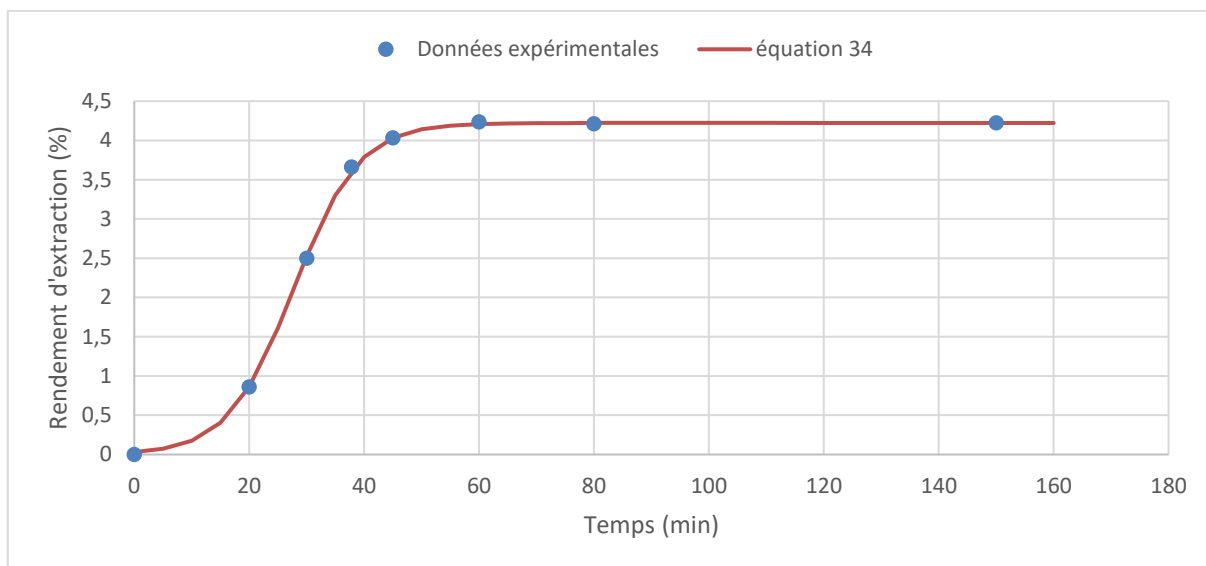
Dans certains cas, aucun des deux premiers modèles diffusionnels n'est adéquat. Nous appliquons alors le modèle du pseudo-second ordre, qui est semblable à l'équation de Langmuir, pour trouver un modèle décrivant suffisamment bien la cinétique d'extraction. A titre d'exemple, citons la cinétique d'extraction d'huile essentielle du Pistachier lentisque par hydrodistillation (Mebrouk et al., 2012) sur laquelle nous avons appliqué ce modèle.



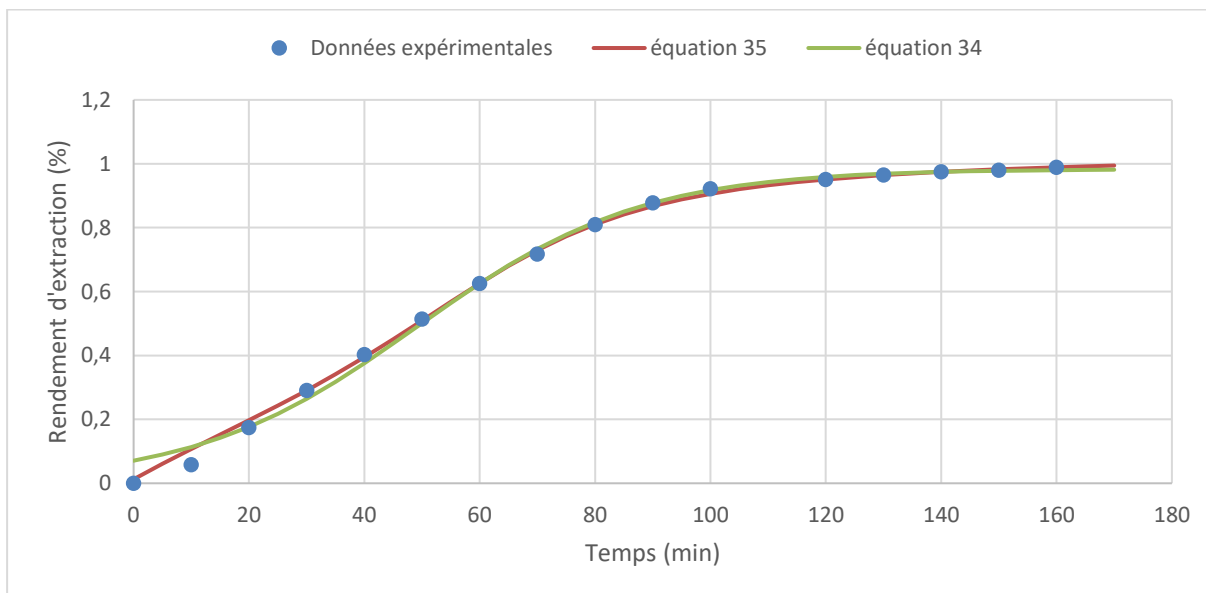
**Figure 22** : Application du modèle du 1er et 2nd ordre à la cinétique d'extraction par hydrodistillation : *Pistacia lentiscus* L. (Mebrouk et al., 2012).

### 3.3.2 Cinétiques avec point d'inflexion

Le modèle sigmoïde a été appliqué à toutes les cinétiques présentant un point d'inflexion, puis, lorsque ce modèle s'avère inadéquat, nous le combinons avec celui du 1<sup>er</sup> ordre diffusionnel (tableau 7 et 8). Les résultats montrent que cette combinaison peut être une bonne représentation des cinétiques présentant un point d'inflexion avec des coefficients de corrélation supérieur à 0.98 pour la quasi-totalité (figure 23 et 24).



**Figure 23 :** Application du modèle sigmoïde à la cinétique d'extraction par Vapo-diffusion : Lavender flowers (Farhat et al. 2009).



**Figure 24 :** Application du modèle sigmoïde et combinaison sigmoïde-1er ordre à la cinétique d'extraction par entrainement à la vapeur d'eau : *Lavandula angustifolia* (Masango, 2005).

**Tableau 3 : Récapitulatif de la simulation des cinétiques d'extraction**

<b>Modèle \ Méthode</b>	<b>HD</b>	<b>SD</b>	<b>MHG</b>	<b>MSDf</b>	<b>MSD</b>	<b>MAHD</b>	<b>SDf</b>	<b>Total</b>
1 <sup>er</sup> ordre	11	33	4	0	1	1	2	52
Sovova	10	21	1	1	0	1	0	34
2 <sup>nd</sup> ordre	2	0	0	0	0	2	0	4
Sigmoïde	0	2	0	0	0	0	2	4
Combinaison	3	11	0	0	1	2	3	20
<b>Total</b>	<b>26</b>	<b>67</b>	<b>5</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>114</b>

**Tableau 4 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle du 1er ordre**

Méthode d'extraction	Plante et partie	$M_v$ (g)	Q(g/min)	$y_{\infty}$ (%)	$k(\text{min}^{-1})$	$R^2$	Références
HD	berries of Juniperus communis L.	364,0	10,00	1,406	0,0693	1,00	(Milojević et al. 2008)
			11,70	1,406	0,0711	1,00	
	les feuilles de Thymus pallescens de Noé	30,0	7,30	0,971	0,1557	1,00	(Sadjia et al., 2012)
	Zingiber cassumunar Rhizome	3,0	0,33	2,192	0,0198	0,99	(Yi Peng et al., 2012)
			0,75	4,192	0,0325	1,00	
	Pimpinella anisum Seeds	2000,0	80,00	24,610	0,0079	1,00	(Benyoussef, Saibi 2013)
	Rosmarinus officinalis Leaves	20,0	4,50	1,311	0,0526	0,99	(Ouzzar et al. 2015)
				1,932	0,0809	0,99	
	Orange (Pericarp)	30,0	2,43	5,683	0,2584	1,00	(Nazlina et al. 2018)
				2,35	3,644	0,0997	
Mentha spicata Leaves	100,0	80,00	0,900	0,0322	1,00	(Benyoussef et al. 2005)	
SD	Thymbra spicata leaves	150,0	10,67	0,825	0,0167	0,99	(Hancı et al., 2003)
				0,763	0,0387	1,00	
				1,232	0,0546	1,00	
				17,17	1,547	0,0387	
	lemon grass	70,0	200,00	4,796	0,0136	1,00	(Koul et al. 2004)
				5,809	0,0124	0,99	
	Artemisia annua	750,0	20,00	0,051	0,0702	1,00	(Masango 2005)
	aniseed (Pimpinella anisum) grains	5000,0	100,00	2,270	0,0158	1,00	(Romdhane, Tizaoui 2005)
				2,183	0,0266	0,99	
	dry lavender flowers (Lavandula angustifolia Mill., Lamiaceae)	20,0	8,00	2,710	0,1449	1,00	(Sahraoui et al. 2008)
	samples of fresh leaves of Rosmarinus officinalis L.	225,6	3,40	0,530	0,1587	1,00	(Cassel et al. 2009)
	fresh leaves of trees (Eucalyptus grandis)	20000,0	100,00	3,444	0,0208	1,00	(Kabuba, Huberts 2009)
				4,661	0,0244	0,99	
				5,057	0,0290	0,99	
	leaves of Thyme (Thymus pallescens de Noë)	30,0	7,30	1,524	0,6259	1,00	(Sadjia et al., 2012)
	roots of Valeriana officinalis L.	100,0	4000,00	0,633	0,0219	1,00	(Maleky et al. 2013)
				0,536	0,0237	1,00	
				0,473	0,0244	1,00	
				0,232	0,0599	1,00	
				0,366	0,0506	1,00	
				0,630	0,0220	1,00	
	The aerial parts of Origanum glandulosum Desf.	20,0	6,00	1,868	0,0879	1,00	(Sahraoui et al., 2017)
	Dried oregano leaves (L. graveolens)	15,0	1,12	2,158	0,0913	1,00	(Soto-Armenta et al. 2017)
				3,184	0,0580	1,00	
				4,429	0,0382	1,00	
				2,998	0,0860	1,00	
		350,0	117,00	2,453	0,1027	1,00	
				2,836	0,1150	1,00	
1,181				0,0504	1,00		
Origanum vulgare L. ssp. Hirtum	500,0	2,85	4,404	0,0044	0,99	(Tsimogianni, Oreopoulou 2018)	
Origanum onites L.	500,0	2,85	1,219	0,0138	0,98		
Coriandrum sativum Seeds	1600,0	11,90	2,075	0,1280	1,00	(Smallfield et al. 2001)	
MHG	fresh orange peel	400,0	16,00	3,916	0,1350	1,00	(Boukroufa et al. 2015)
				4,205	0,1863	0,99	
				4,038	0,2644	0,99	
				3,758	0,4140	1,00	
MSD	The aerial parts of oregano	20,0	6,00	1,867	0,4207	1,00	(Sahraoui et al. 2017)
MAHD	Ripe juniper berries	300,0	9,00	2,120	0,1047	0,98	(Pavićević et al. 2016)
SDF	orange peel	250,0	25,00	1,665	0,0623	1,00	(Farhat et al. 2011)
SDF	leaves of Thyme (Thymus pallescens de Noë)	30,0	7,30	1,464	0,5447	1,00	(Sadjia et al., 2012)

**Tableau 5 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Sovova**

Méthode d'extraction	Plante et partie	$M_p$ (g)	Q(g/min)	$y_\infty$ (%)	f	$k_s$ (min <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Auteurs
HD	Juniperus communis L. berries	1000	10,0	1,496	0,28	0,0143	0,3127	0,99	(Milojević et al. 2008)
	Zingiber cassumunar Rhizome	3	1,2	6,078	0,57	0,0120	0,0732	1,00	(Yi Peng et al., 2012)
	Eucalyptus cinerea fresh foliage	1000	80,0	27,830	0,17	0,0814	0,0122	1,00	(Babu, Singh, 2009)
	Juniperus communis Berries	10000	46,0	1,410	0,40	0,0453	0,0066	1,00	(Milojević et al. 2013)
	Rosmarinus officinalis Leaves	20	4,5	0,927	0,38	0,0785	0,0280	1,00	(Ouzzar et al. 2015)
				1,167	0,56	0,1064	0,0366	1,00	
	Juniperus communis berries	300	3,0	2,464	0,53	0,0109	0,1086	1,00	(Pavićević et al. 2016)
				6,0	2,622	0,41	0,0116	0,0940	
The samples of coriander fruits	30	3,0	1,816	0,64	0,1810	0,0141	1,00	(Huzar et al. 2018)	
Ripe juniper berries	300	8,5	2,166	0,39	0,0192	0,1790	1,00	(Marković et al. 2019)	
SD	Lemon grass	100	12,0	3,180	0,61	0,0103	0,0099	1,00	(Koul et al. 2004)
		1000	2333,0	5,206	0,16	0,0147	0,0153	0,99	
	Chamomile flower heads:	2175	10,0	1,524	0,54	0,0458	0,0480	0,99	(Cerpa et al., 2008)
				1,470	0,15	0,0594	0,0577	1,00	
				1,478	0,32	0,0918	0,0900	1,00	
	Dried and ground leaves of rosemary	200	4000,0	0,842	0,53	0,4191	0,0549	1,00	(Maleky et al. 2012)
				0,896	0,47	0,5287	0,0577	1,00	
				1,070	0,46	0,0497	0,3861	1,00	
		200	7000,0	0,744	0,46	0,0440	0,5469	1,00	
				0,779	0,44	0,0453	0,5044	1,00	
				0,940	0,60	0,3135	0,0467	1,00	
		100	4000,0	1,078	0,42	0,0436	0,3272	1,00	
			7000,0	0,947	0,41	0,0474	0,3473	1,00	
	9000,0	0,841	0,48	0,0622	0,3936	1,00			
	The lavandin (Lavandula hybrida) flowers	250	25,0	5,254	0,62	0,2994	0,0319	0,99	(Périno-Issartier et al. 2013)
	fresh orange peel	400	16,0	4,525	0,63	0,0091	0,1975	1,00	(Boukroufa et al. 2015)
Thymbra 2013 harvest	500	2,9	7,376	0,68	0,0035	0,1155	1,00	(Tsimogiannis, Oreopoulou, 2018)	
Thymbra 2014 harvest			4,488	0,37	0,1574	0,0109	1,00		
Thymbra 2015 harvest			2,892	0,30	0,1980	0,0138	0,99		
Origanum dictamnus L.			1,921	0,21	0,1307	0,0076	1,00		
Juniperus communis Berries	10000	46,0	1,005	0,30	0,1966	0,0212	1,00	(Milojević et al. 2013)	
MHG	Fresh orange peel	400	16,0	4,473	0,58	0,1996	0,1943	0,99	(Boukroufa et al. 2015)
MSDF	Citrus sinensis Pericarp (peel)	250	25,0	1,596	0,75	0,2412	0,2416	1,00	(Farhat et al. 2011)
MAHD	Ripe juniper berries	300	8,5	2,445	0,79	0,0834	0,0029	1,00	(Marković et al. 2019)

**Tableau 6 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle du pseudo-2nd ordre**

Méthode d'extraction	Plante et partie	$M_v$ (g)	Q(g/min)	$y_\infty$ (%)	$k_a$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Article
HD	Berries of Juniperus communis L.	364	3,6	1,453	0,0443	1,00	(Milojević et al. 2008)
	Aerial parts (leaves and steam) of Pistacia lentiscus L.	100	80	0,018	2,7580	0,98	(Mebrouk et al. 2012)
MAHD	Ripe juniper berries	300	3	1,978	0,0261	0,99	(Pavićević et al. 2016)
			6	2,486	0,0262	1,00	

**Tableau 7 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle sigmoïde**

Méthode d'extraction	Plante et partie	$M_v$ (g)	Q(g/min)	$y_\infty$ (%)	kth (%.min) <sup>-1</sup>	c (%.min)	R <sup>2</sup>	Auteurs
SD	Thymbra spicata ground leaf	150	17,167	0,420	0,3352	22,91	0,99	(Hancı et al., 2003)
	Thymbra spicata ground leaf			0,569	0,1251	24,91	1,00	
SDF	Lavender flowers	30	3	4,222	0,04177	117,1	1,00	(Farhat et al. 2009)
	Lavender flowers		6	4,324	0,03536	104,3	0,99	

**Tableau 8 : Simulation des cinétiques d'extraction par la combinaison modèle sigmoïde-  
1er ordre**

Méthode d'extraction	Plante et partie	$M_v$ (g)	Q(g/min)	$y_\infty$ (%)	$f_2$	$kth$ (% $\cdot$ min) <sup>-1</sup>	$c$ (% $\cdot$ min)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Auteurs
<b>HD</b>	Salvia officinalis L flower	400,0	14,0	2,094	0,37	0,0832	53,31	0,0142	1,00	(Velickovic et al. 2001)
	Salvia officinalis L leaf			4,592	0,23	0,0399	113,20	0,0029	1,00	
	Salvia officinalis L stem			0,434	0,43	0,4076	10,88	0,0193	1,00	
	Salvia officinalis L flower	200,0	6,0	0,273	0,57	0,7387	6,78	0,0063	1,00	(Velickovic et al. 2001)
	Salvia officinalis L leaf			2,807	0,27	0,0637	58,06	0,0079	0,99	
	Salvia officinalis L stem			1,996	0,41	0,0991	41,79	0,0145	0,99	
<b>SD</b>	Artemisia annua	750,0	2,5	0,105	0,69	1,1140	3,49	0,0106	1,00	(Masango 2005)
	Artemisia annua		5,0	0,102	0,45	2,3730	1,65	0,0087	1,00	
	Lavendula angustifolia	750,0	2,5	1,021	0,49	0,0646	56,72	0,0176	1,00	
	Lavendula angustifolia		5,0	0,752	0,48	0,2059	18,54	0,0398	1,00	
	Lavendula angustifolia		20,0	0,723	0,29	1,2000	2,88	0,1071	1,00	
	Ocimum basilicum L.	212,9	3,4	0,389	0,30	1,6050	3,60	0,1566	1,00	
Lavandula dentata L.	312,7	0,392		0,10	5,1570	4,99	0,0660	1,00		
	Cymbopogon citratus	1000,0	2667,0	5,760	0,27	0,0257	392,60	0,0163	1,00	(Koul et al. 2004)
<b>MSD</b>	Lavender flowers	20,0	8,0	2,733	0,38	0,6846	11,21	0,5947	0,99	(Sahraoui et al. 2008)
<b>MAHD</b>	The juniper berries	300,0	8,5	2,155	0,63	0,2438	15,69	0,0244	1,00	(Marković et al. 2018)
	The juniper berries			2,107	0,56	0,1543	21,68	0,0205	1,00	
<b>SDF</b>	Lavender flowers	30,0	25,0	4,456	0,47	0,4189	13,04	0,2463	0,99	(Farhat et al. 2009)
			50,0	4,456	0,47	0,4189	13,04	0,2463	0,99	
			60,0	4,456	0,47	0,4189	13,04	0,2463	0,99	

Avec :

HD: hydro-distillation ; SD: entrainement à la vapeur d'eau; SDF: vapo-diffusion;

MAHD: extraction par hydro-distillation assistée par micro-ondes; MSD: entrainement à la vapeur d'eau assisté par micro-ondes ; MSDf: hydro-diffusion assistée par micro-ondes ;

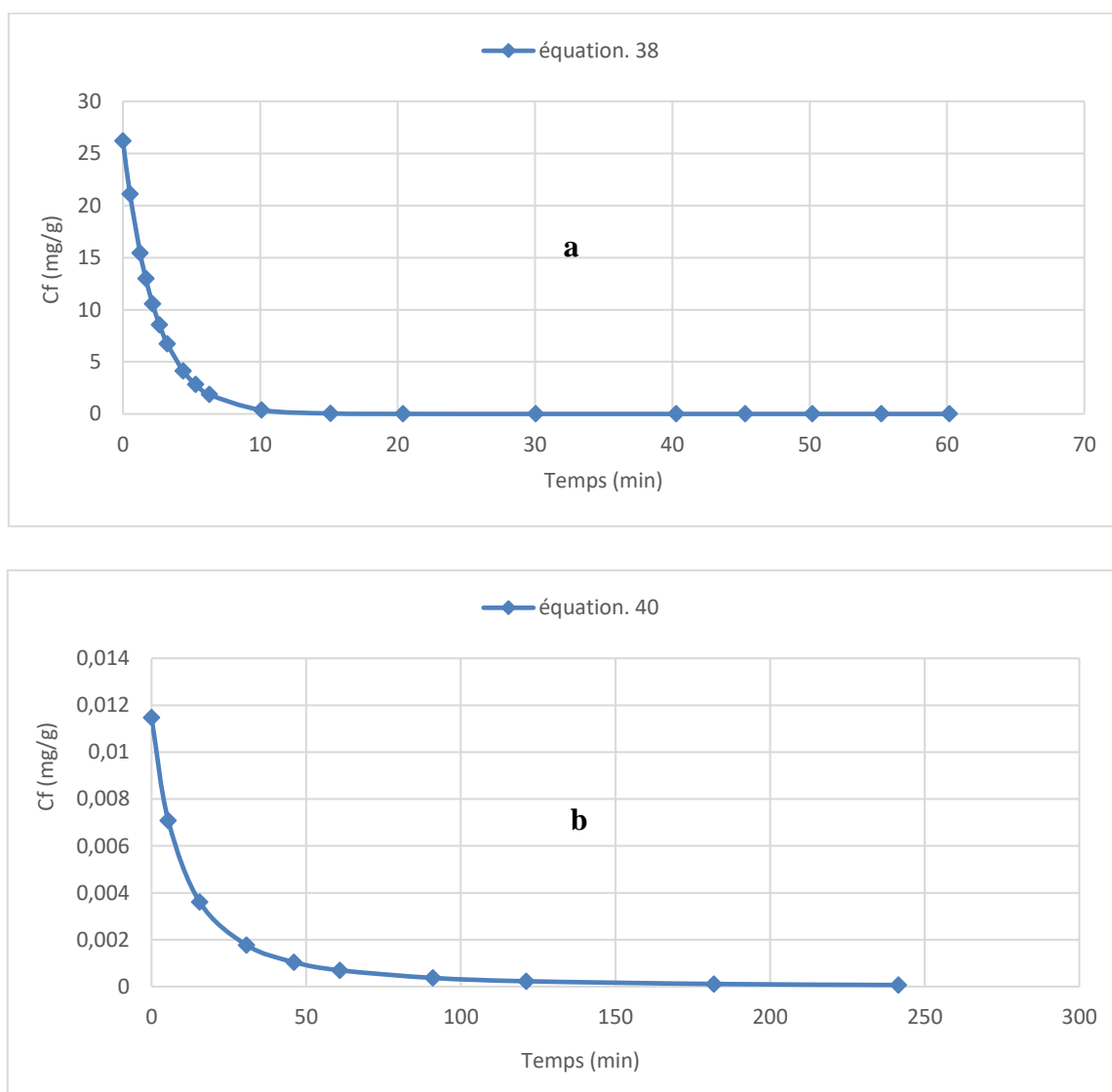
MHG: hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité.



### 3.4 Application et validation des modèles de la concentration en phase vapeur

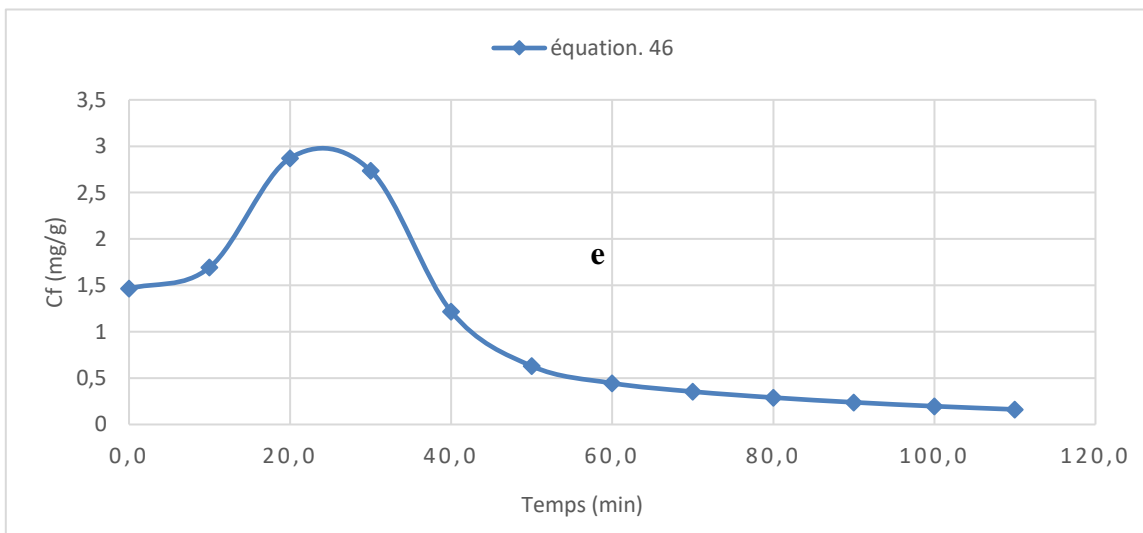
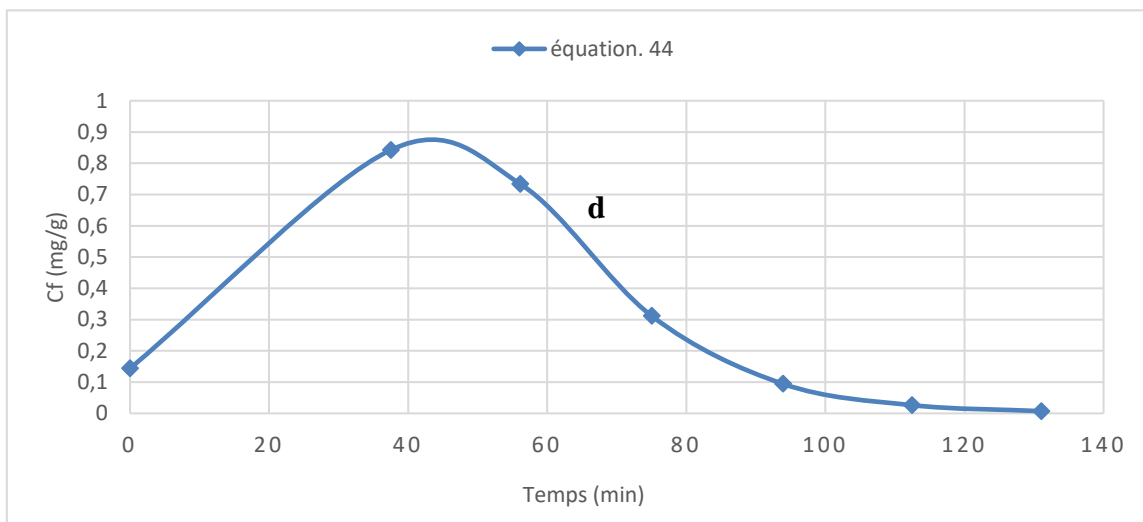
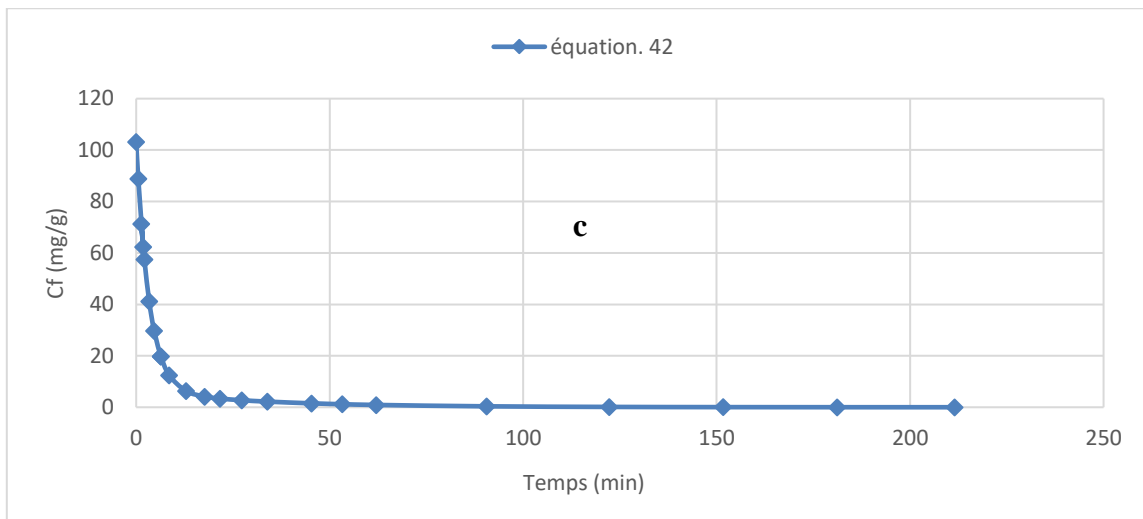
En raison d'une part, de l'effet de certains paramètres, tel le débit de vapeur, sur le rendement, et d'autre part, du fait que la résistance en phase fluide soit considérée comme négligeable, la concentration en phase fluide ne peut être négligée et ce, contrairement à ce qui est admis par certains auteurs (Cassel, Vargas, 2006 ; Kapas et al. 2011 ; Milojević et al. 2013).

Les paramètres et données rapportés dans les tableaux (4,5,6,7 et 8) ont été utilisés pour simuler la concentration en phase fluide. Les résultats rapportés en (Figures 25 et 26) montrent bien que, non seulement, la concentration lors de l'extraction n'est pas nulle, mais qu'elle évolue en fonction de l'allure de la courbe cinétique et du modèle qui la régit.



**Figure 25** : Évolution de la concentration en phase fluide.

**Modèle du 1er ordre : MSD. (a) aerial parts of oregano (Sahraoui et al., 2017). Modèle du 2nd ordre : HD : (b) Pistacia lentiscus L. (Mebrouk et al., 2012).**



**Figure 26** : Évolution de la concentration en phase fluide.

**Modèle de Sovova : SD : (c) The lavandin (*Lavandula hybribia*) flowers.** (Périno-issartier et al. 2013). **Modèle sigmoïde : SD : (d) *Thymbra spicata*** (Hanci et al., 2003). **Modèle de combinaison : HD : (e) *Salvia officinalis*** (Velickovic et al. 2001).

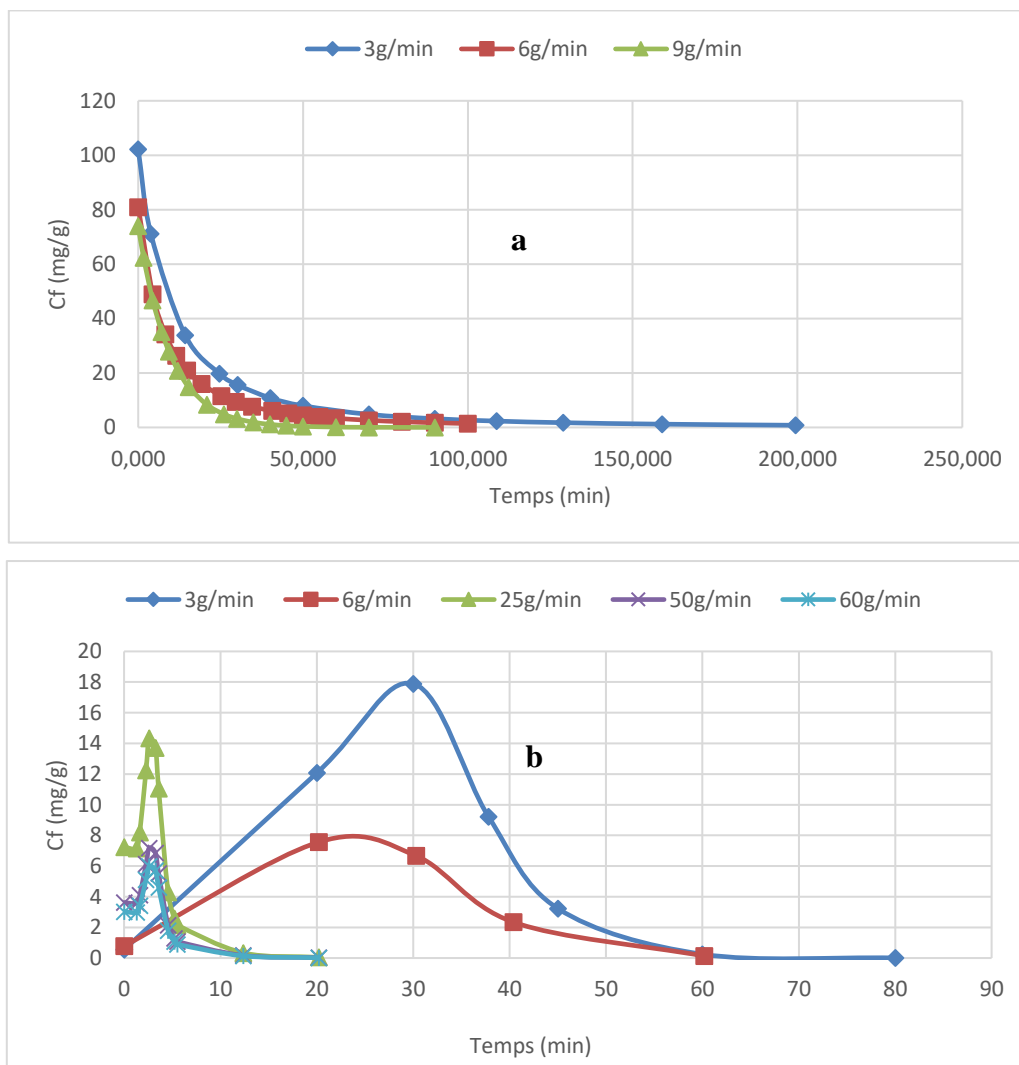
La concentration pour les cinétiques d'allure exponentielle est strictement décroissante, tandis que dans la démarche sigmoïde avec un point d'inflexion, elle passe par un maximum. Ce résultat soutient l'idée que l'hypothèse, considérant une concentration nulle dans la phase vapeur pendant le processus d'extraction, doit être prise avec une extrême prudence.

Cette allure strictement décroissante de la concentration en fonction du temps pourrait s'expliquer par le fait que le phénomène principal, en l'occurrence la diffusion, commence avec un gradient de concentration maximal au début de l'extraction. La diminution du gradient de concentration dans le substrat végétal qui s'ensuit, entraînera une diminution de la densité du flux de matière extraite, réduisant ainsi la concentration en phase vapeur. Cette dernière n'atteint des valeurs négligeables que lorsque l'extraction commence à devenir asymptotique et que le rendement atteint ses valeurs finales.

Quant aux cinétiques de forme sigmoïde, les courbes, représentant l'évolution de la concentration, sont composées de branches ascendantes et de branches descendantes. Celles-ci peuvent être dues à des phénomènes autres que la désorption ou la diffusion pure. Parmi ceux-ci, nous pourrions notamment citer : l'éclatement des parois cellulaires ou des trichomes glandulaires ainsi que la libération du soluté comme il a été évoqué dans d'autres travaux (Benyoussef et al., 2002).

Par conséquent, cela implique que, dans la phase croissante de la courbe, la concentration interfaciale va augmenter du fait que la quantité d'huile arrivant à l'interface est supérieure à celle entraînée par le flux de vapeur. Le phénomène, à l'origine de cette augmentation, pourrait être dû à une libération spontanée du soluté provoquée par un changement de la structure du solide (éclatement des parois cellulaires ou autre). Une fois cette étape terminée, nous avons une branche décroissante analogue à ce qui a été obtenu avec les courbes d'allure exponentielle et qui traduit une diminution du potentiel d'échange.

Les études concernant l'influence du débit de vapeur sur l'évolution de la concentration en phase fluide indiquent que l'amplitude des variations de cette concentration est plus importante pour les faibles débits. Les résultats, représentés par la figure (27) et à priori prévisibles, peuvent être expliqués par le fait que, si l'étape limitante n'est pas le transfert en phase vapeur, une augmentation du débit de vapeur entraînera une diminution de la concentration. Cependant, pour les cinétiques présentant un point d'inflexion, l'augmentation du débit a entraîné une réduction significative du temps d'apparition du pic observé (le début de la branche descendante). Ceci pourrait suggérer que les phénomènes provoquant ces différentes variations sont plus rapides avec des débits élevés.



**Figure 27** : Évolution de la concentration en phase fluide pour différents débit de vapeur. (a) MAHD : Juniper berry (Pavicevic et al., 2015). (b) SDF : Lavandula angustifolia (Farhat et al., 2009).

### 3.5 Conclusion

L'application de différentes approches de modélisation pour décrire la cinétique d'extraction des huiles essentielles de plus d'une centaine de courbes cinétiques montre que, quel que soit la nature du substrat végétal et dans plus de 50% des cas où les courbes sont d'allure exponentielle, les résultats du modèle de premier ordre sont cohérents avec les données expérimentales avec un coefficient de corrélation  $R^2$  supérieur à 0,98 et ce, pour toutes les conditions opératoires.

Les modèles relativement complexes convergent dans la quasi-totalité des cas vers le modèle de premier ordre. Ce dernier semble d'un usage assez général et permet en pratique de prédire la durée et le rendement d'un processus d'extraction.

De plus, il a été montré que l'hypothèse, dans laquelle la phase vapeur a une concentration nulle pendant le processus d'extraction, doit être prise avec une extrême prudence, car cette concentration n'atteint des valeurs négligeables qu'à la fin de l'extraction.

## **Chapitre 4 : La concentration en phase solide**

## 4.1 Introduction

L'étude de la relation entre la concentration en phase fluide et la concentration en phase solide permet de nous renseigner sur les phénomènes physiques régissant l'extraction des huiles essentielles. Cette relation peut différer d'un modèle à un autre. A cet égard, nous nous proposons d'abord, de calculer la concentration en phase solide à travers les équations de bilans de matière et ensuite, d'étudier les variations entre les deux concentrations selon les modèles appliqués.

## 4.2 Calcul de la concentration en phase solide

La concentration en phase solide représente la quantité du soluté, en l'occurrence l'huile essentielle, présente par unité de masse de la matière végétale. Elle est définie par le rapport de la quantité d'huile essentielle résiduelle dans le solide, sur la masse de la matière végétale utilisée. À partir d'un bilan de matière, nous obtenons l'expression de la concentration en phase solide au cours de l'extraction représentée comme suit :

$$C_s(t) = \frac{q_0 - q(t)}{M_v} \quad (47)$$

Avec :  $C_s$  : concentration en phase solide (g/g).

$q(t)$  : quantité de l'huile essentielle extraite (g).

$q_0$  : quantité initiale de l'huile essentielle dans le solide (g).

$M_v$  : Masse de la matière végétale (g).

À la fin de l'extraction, toute la quantité d'huile essentielle est extraite, laissant ainsi une quantité résiduelle dans le solide nulle (Milojevic et al., 2013 ; Benyoussef et al., 2002). Ce qui nous permet de dire que :

$$q_0 = q_\infty$$

Avec :

$q_\infty$  : la quantité extraite à un temps infini.

Étant donné que le rendement  $y(t)$  peut s'exprimer par la quantité d'huile essentielle extraite  $q(t)$  :

$$y(t) = \frac{q(t)}{M_v} \times 100 \quad (48)$$

Nous pouvons ainsi exprimer la concentration en phase solide par :

$$C_s(t) = \frac{1}{100} (y_\infty - y(t)) \quad (49)$$

La concentration en phase solide varie inversement avec rendement, elle varie alors inversement avec temps.

L'expression (49) sera utilisée pour trouver les équations de la concentration en phase solide pour chacun des modèles proposés précédemment, à savoir ceux du 1er ordre, du pseudo 2nd ordre, de Sovová et Aleksovski, de la sigmoïde et de la combinaison, respectivement.

- **Modèle du 1<sup>er</sup> Ordre**

À partir de l'équation (3), la concentration en phase solide est exprimée comme suit :

$$C_s(t) = \frac{1}{100} y_\infty \exp(-kt) \quad (50)$$

- **Modèle de Sovova**

Dans ce cas, en partant de l'équation (14), la concentration dans le solide au cours de l'extraction s'exprime de la façon suivante :

$$C_s(t) = \frac{y_\infty}{100} [f \exp(-k_s t) + (1 - f) \exp(-kt)] \quad (51)$$

- **Modèle du pseudo-second ordre**

L'expression de la concentration en phase fluide à partir de l'équation (33) :

$$C_s(t) = \frac{y_\infty}{100} \left( 1 - \frac{y_\infty k_d t}{1 + y_\infty k_d t} \right) \quad (52)$$

- **Modèle sigmoïde**

Dans le cas où la courbe cinétique, présentant un point d'inflexion, est représentée par le modèle défini par l'équation (34), la concentration dans le solide est :

$$C_s(t) = \frac{y_\infty}{100} \left( 1 - \frac{1}{1 + \exp(-y_\infty \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th})} \right) \quad (53)$$

- **Modèle de combinaison**

A partir de l'équation (35), l'expression de la concentration en phase solide correspondante à cette combinaison, est :

$$C_s(t) = \frac{y_\infty}{100} \left[ 1 - \frac{f_2}{1 + \exp(-y_\infty \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th})} - (1 - f_2)(1 - \exp(-kt)) \right] \quad (54)$$



### 4.3 Evolution de la concentration en phase fluide en fonction de la concentration en phase solide

Afin de trouver la relation entre la concentration en phase fluide et la concentration en phase solide, nous recherchons d'abord la relation mathématique entre les deux concentrations, pour chaque modèle appliqué. S'il n'y a pas de relation, elle sera trouvée graphiquement.

Ces résultats pourront nous renseigner sur les phénomènes gouvernant le processus d'extraction.

#### 4.3.1 Modèle du 1<sup>er</sup> ordre

Ce modèle est le plus simple, et comme trouvé précédemment, le plus général pour les cinétiques d'allure exponentielle.

Nous avons alors pu déduire une relation mathématique, en l'occurrence l'équation (59), entre les concentrations d'huile essentielle dans les phases fluide et solide, respectivement, et que nous avons développé comme suit :

Selon l'équation (38), nous avons :

$$C_f(t) = \frac{10 \times M_v \times y_\infty k}{Q} * \exp(-kt) \quad (38)$$

$$C_f(t) = -a \times y_\infty (1 - \exp(-kt)) + a y_\infty \quad (55)$$

$$\text{Avec : } a = \frac{10 \times M_v \times k}{Q} \quad (56)$$

$$C_f(t) = -a y(t) + a y_\infty \quad (57)$$

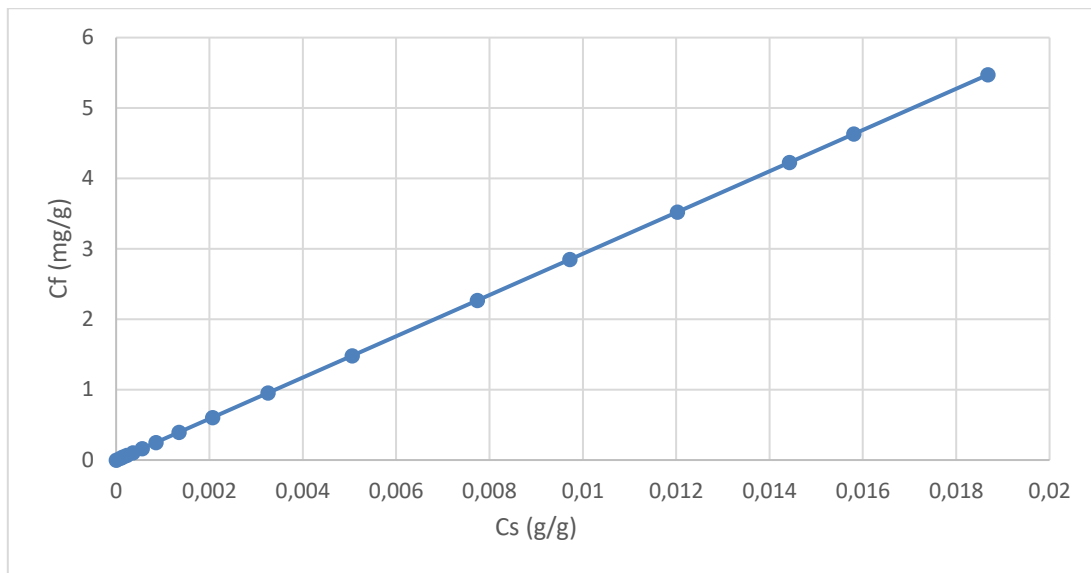
$$C_f(t) = a(y_\infty - y(t)) \quad (58)$$

Ainsi, d'après l'équation (49) :

$$C_f(t) = 100 \times a \times C_s(t) \quad (59)$$

- **Application**

Prenons le cas de l'extraction des huiles essentielles de l'*Origanum glandulosum* Desf. par entraînement à la vapeur d'eau. Après avoir calculé les concentrations de l'huile des phases vapeur et solide, respectivement à partir des équations (38) et (50) et sur la base de la cinétique correspondante, nous avons représenté l'évolution de la première en fonction de la seconde dans la figure (28).



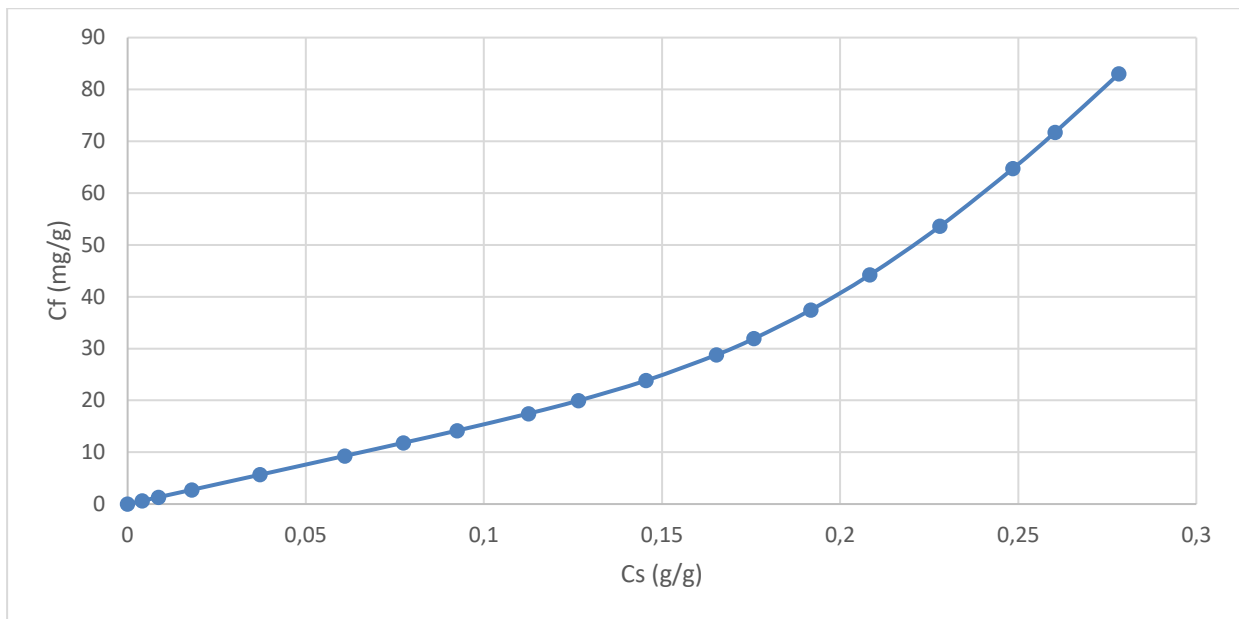
**Figure 28** : L'évolution de la concentration en phase vapeur en fonction de la concentration en phase solide de l'huile essentielle de l'*Origanum glandulosum* Desf. extraite par SD (Sahraoui et al., 2017)

La relation linéaire entre les deux concentrations, illustrée par le graphe ci-dessus, confirme bien la relation de proportionnalité, décrite par l'équation (59), lorsque la cinétique d'extraction est décrite par le modèle du 1<sup>er</sup> ordre. Cette linéarité pourrait indiquer que le phénomène régissant l'extraction est gouverné par des lois d'équilibres thermodynamiques, suggérant ainsi que le modèle du 1<sup>er</sup> ordre pourrait représenter un phénomène de surface, plutôt que de diffusion. Néanmoins et aussi intéressante que puisse valoir cette éventualité, nous aurions besoin de mener des travaux supplémentaires pour explorer et éventuellement, valider les hypothèses qui la sous-tendent.

#### 4.3.2 Modèle de Sovovà et Aleksovski

L'équation de ce modèle a été trouvée par plusieurs chercheurs en utilisant des approches différentes (Sovovà, Aleksovski, 2006), (Benyoussef, Saibi, 2013) et (Milojévich et al., 2013). Ce modèle est alors une combinaison de deux cinétiques différentes du 1<sup>er</sup> ordre, régies chacune par des phénomènes distincts et qui coexistent pendant le processus d'extraction.

Afin de traduire l'évolution entre les deux concentrations, une relation graphique, représentée par la figure 29 ci-après, a été considérée.



**Figure 29** : L'évolution de la concentration en phase vapeur en fonction de la concentration en phase solide de l'huile essentielle de l'eucalyptus extraite par HD (Babu, Singh, 2009)

Bien qu'aucune relation mathématique n'ait été trouvée, l'allure de la courbe peut être assimilée à la succession de deux droites de pentes différentes. Etant donné que ce modèle peut être considéré comme une combinaison de deux cinétiques du 1<sup>er</sup> ordre, il serait alors possible que ces deux droites présentent une forte similitude avec celle représentée par l'équation (59).

Pour cela, nous rappelons que l'équation de ce modèle est :

$$y(t) = y_{\infty}[1 - f \exp(-k_s t) - (1 - f) \exp(-kt)] \quad (14)$$

Et l'application de ce modèle sur cette cinétique d'extraction a donné les résultats suivants :

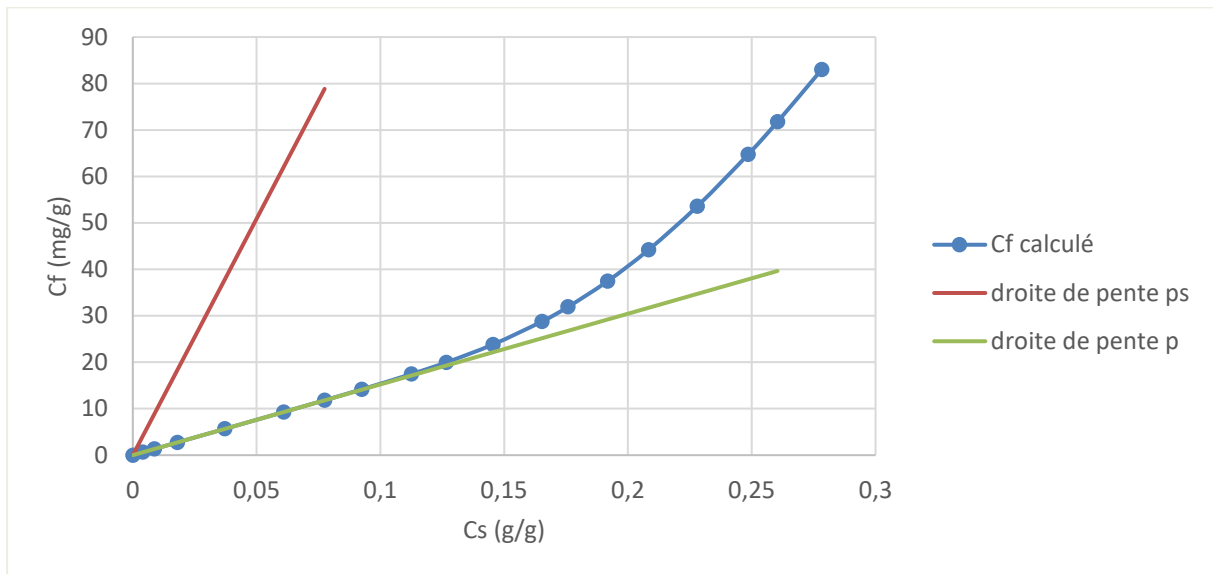
**Tableau 9** : Résultats d'application du modèle de Sovova sur la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de l'eucalyptus par HD (Babu, Singh, 2009)

$y_{\infty}$ (%)	<b>f</b>	<b><math>k_s</math> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
27,83	0,169	0,0814	0,0122	1,00

Par la suite, nous nous sommes proposés de tracer les droites de pentes  $p_s$  et  $p$  (figure 30) telles que :

- $p_s = 100 a_s = 100 \frac{10 \times M_v \times k_s}{Q}$

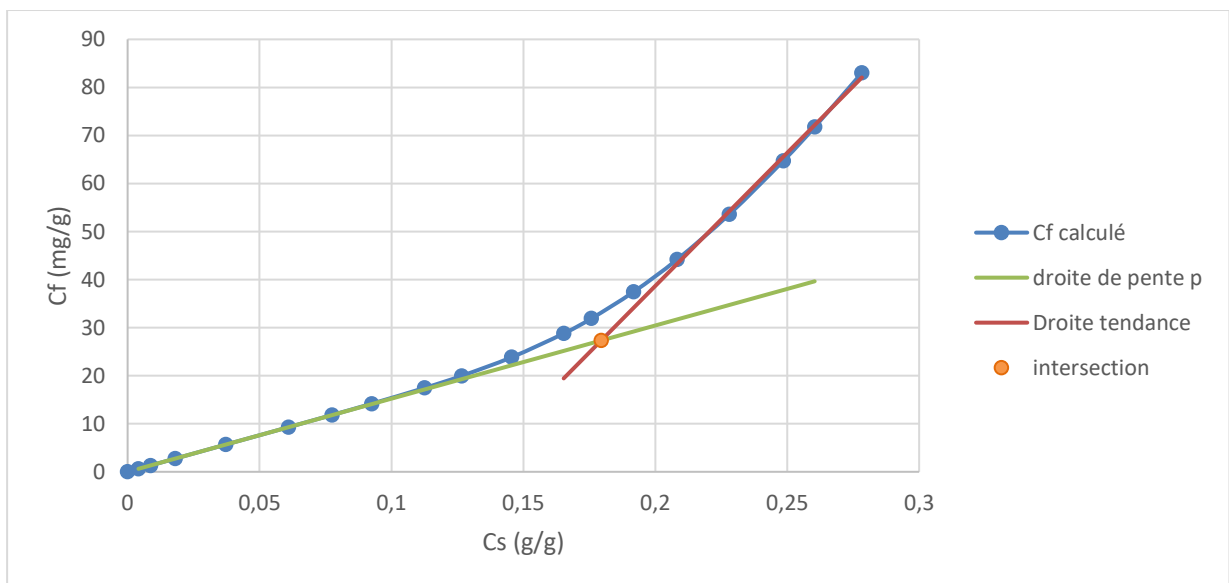
- $p = 100 a = 100 \frac{10 \times M_v \times k}{Q}$



**Figure 30** : Tracé des droites de pentes  $p_s$  et  $p$ .

La droite de pente  $p$  représente parfaitement la partie des faibles concentrations. Cependant, pour l'autre droite de pente  $p_s$ , elle n'est parallèle avec aucune des droites constatées dans la courbe.

Nous avons cherché la courbe de tendance linéaire pour les cinq derniers points, c'est-à-dire, lorsque les concentrations sont les plus grandes ainsi que son intersection avec la droite de pente  $p$  (figure 31).



**Figure 31** : Tracé de la courbe de tendance sur les cinq derniers points.

La courbe de tendance linéaire des cinq derniers points est obtenue avec un  $R^2 = 0.997$ , et une pente  $p_t = 554,12$ . Elle est alors exprimée par l'équation :

$$C_f = 554,12 C_s - 72,138 \quad (60)$$

Nous avons trouvé que :

$$p_t = 0,464 p_s + 0,536 p \quad (61)$$

Ce résultat indique une contribution de deux phénomènes qui coexistent simultanément au début de l'extraction, c'est-à-dire, dans les grandes concentrations, à la fois, en phase solide et en phase vapeur.

Les constantes cinétiques étant différentes, le phénomène avec la plus grande constante est le plus rapide. C'est pour cela, qu'au début de l'extraction, les deux phénomènes commencent en même temps, mais l'un d'eux se termine plus tôt que l'autre et la fin de l'extraction serait alors régi par le phénomène le plus lent. Ceci explique la bonne concordance entre la droite de pente  $p$  et les points de la courbe.

Le point  $(0,1795, 25,33)$  est le point d'intersection entre la droite de tendance de pente  $p_t$  et la droite de pente  $p$ . Il représenterait alors le moment dans lequel le phénomène le plus rapide se termine.

Ce résultat nous permet de songer à une nouvelle approche pour calculer la fraction d'huile essentielle extraite par le biais de chacun des deux phénomènes, en d'autres termes, calculer le facteur  $f$ .

- **Nouvelle approche de calcul du facteur  $f$**

Notre démarche consiste à calculer la part d'huile essentielle extraite lorsque les deux phénomènes coexistent, puis, de trouver la fraction extraite à l'aide du phénomène le plus rapide. Nous avons procédé comme suit :

- La concentration dans le solide initialement est  $C_{s0} = 0,2783 \text{ g/g}$ , et la concentration dans le solide au point d'intersection des deux droites  $C_s = 0,1795 \text{ g/g}$ , c'est alors, à partir de cette concentration, que le phénomène le plus rapide est considéré terminé.

Ainsi, la fraction du soluté extraite dans la première partie de l'extraction, où les deux phénomènes coexistent, est :

$$\frac{(0,2783 - 0,1795)}{0,2783} = 35,50 \%$$

- La pente  $p$  de la courbe de tendance, nous renseigne sur la contribution des deux phénomènes pendant la première étape de l'extraction. Nous avons trouvé :

$$p_t = 0,464 p_s + 0,536 p \quad (61)$$

Ainsi, nous savons que dans la première étape de l'extraction, lorsque les deux phénomènes coexistent, 46.432 % de l'huile essentielle est extraite par le phénomène le plus rapide.

- Au final, la fraction totale d'huile essentielle extraite par le phénomène le plus rapide calculée par cette nouvelle approche ( $f'$ ) est :

$$f' = 0,3550 * 0,46432 = 0,1648$$

Le résultat trouvé n'est pas loin de  $f = 0,1688$  obtenu par la simulation (écart de 2,4%).

Cette même approche a été appliquée à six autres différentes cinétiques et les résultats sont donnés dans le tableau 10.

**Tableau 10** : Résultats de calcul du facteur  $f$  par la nouvelle approche sur six autres différentes cinétiques.

Méthode d'extraction	y <sub>inf</sub> (%g/g)	f	k <sub>s</sub> (min <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	p	Cs intersection (mg/g)	f'	écart (%)	Auteurs
SD	5,254	0,615	0,2994	0,0319	0,99	2670,5	0,0162	0,608	1,18	(Périno-Issartier et al., 2013)
	4,525	0,6264	0,0091	0,1975	1,00	4311,3	0,0260	0,631	0,70	(Boukroufa et al., 2015)
HD	1,496	0,2775	0,0143	0,3127	0,99	3005,6	0,0037	0,281	1,23	(Milojević et al., 2008)
	2,464	0,5323	0,0109	0,1086	1,00	9123,4	0,0107	0,534	0,37	(Pavićević et al., 2016)
	2,622	0,4095	0,0116	0,0940	1,00	4129,1	0,0084	0,415	1,35	
MAHD	2,445	0,7901	0,0834	0,0029	1,00	2868,5	0,0047	0,787	0,39	(Marković et al., 2019)

Les résultats trouvés montrent que cette nouvelle approche est, effectivement, un bon moyen alternatif de calculer la fraction d'huile essentielle extraite par chacun des deux phénomènes.

Au final, nous avons pu donner un sens physique à la fraction  $f$  et trouver une méthode pour la calculer autre que par simulation.

### 4.3.3 Modèle du pseudo-second ordre

Pour le modèle du pseudo second ordre, la relation mathématique trouvée entre les deux concentrations (équation (63)) ne peut être prise en considération, car elle fait intervenir une autre variable qui est le temps et donc les variables sont dépendantes.

$$C_f(t) = \frac{10 \times M_v}{Q} \frac{(y_\infty)^2 k_d}{(1 + y_\infty k_d t)^2} \quad (40)$$

$$C_s(t) = \frac{y_\infty}{100} \left( 1 - \frac{y_\infty k_d t}{1 + y_\infty k_d t} \right) \quad (52)$$

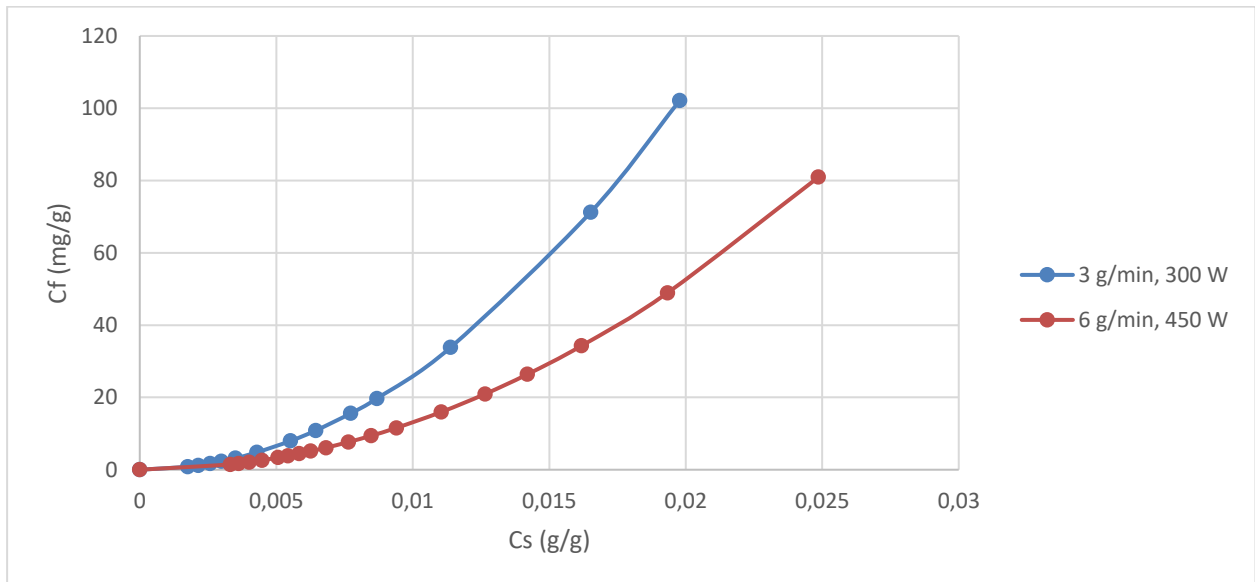
A partir de l'équation (52) nous avons :

$$\frac{1}{1 + y_\infty k_d t} = \frac{1}{y_\infty k_d t} \times \left( 1 - \frac{100}{y_\infty} C_s(t) \right) \quad (62)$$

En injectant l'équation (62) dans l'équation (40), nous obtenons :

$$C_f(t) = \frac{10 \times M_v}{Q k_d} \times \frac{1}{t^2} \left( 1 - \frac{100}{y_\infty} C_s(t) \right)^2 \quad (63)$$

Nous avons tracé l'évolution de la concentration en phase fluide en fonction de la concentration en phase solide (figure 32).

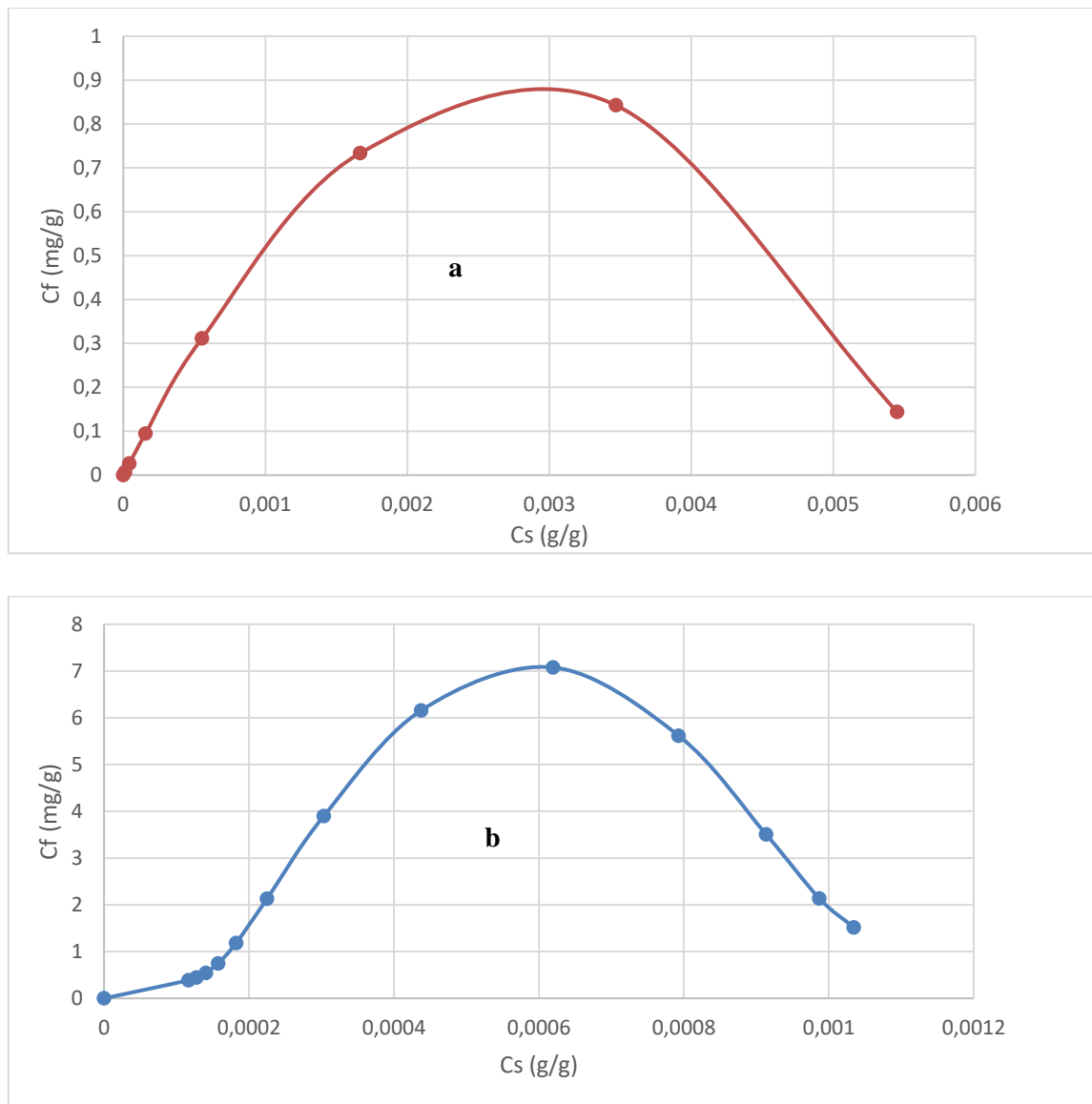


**Figure 32 :** L'évolution de la concentration en phase vapeur en fonction de la concentration en phase solide pour deux débits différents de l'huile essentielle de *Juniperus communis* extraite par MAHD (Pavićević et al. 2016)

A partir de la relation mathématique exprimée par l'équation (63) et de la figure (32), nous n'avons pu aboutir à aucune relation (entre ces deux concentrations) nous permettant de tirer des conclusions.

#### 4.3.4 Modèle sigmoïde et combinaison 1<sup>er</sup> ordre-sigmoïde

L'évolution de la concentration en phase fluide, en fonction de la concentration en phase solide, dans le cas où la cinétique présente un point d'inflexion, a été représenté ci-dessous (figure 33).



**Figure 33 :** L'évolution de la concentration en phase vapeur en fonction de la concentration en phase solide.

**Modèle Sigmoïde : SD : (a)** *Thymbra spicata* (Hanci et al., 2003). **Modèle de la combinaison (b)** *Artemisia annua* (Masango 2005)



Ces courbes représentent des pics qui peuvent être expliqués par un changement de la structure du solide et pouvant nous laisser penser à une probable intervention d'un phénomène d'hydro-solubilité.

#### **4.4 Conclusion**

L'étude de l'évolution de la concentration en phase vapeur en fonction de la concentration en phase solide nous a permis :

- en premier lieu, de constater qu'il existe un équilibre thermodynamique lorsque la cinétique est décrite par le modèle du 1<sup>er</sup> ordre et celui de Sovova. Cet équilibre laisse supposer que l'huile essentielle se trouve répartie, pendant l'extraction, entre les deux phases solide et vapeur.
- en second lieu, de découvrir une nouvelle méthode pour déterminer la fraction  $f$  du modèle de Sovova. Ce résultat présente un double avantage : celui, d'une part, de conforter la théorie de la double cinétique et, d'autre part, de donner un sens physique à une grandeur, la fraction  $f$ , que nous ne pouvions déduire auparavant que par simulation.

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail visait l'étude de l'évolution de la concentration en phase vapeur et la vérification de la validité de certaines hypothèses émises lors de l'établissement des modèles mathématiques des cinétiques d'extraction.

Dans un premier temps, nous avons effectué une revue bibliographique sur les huiles essentielles et la modélisation mathématiques de leurs cinétiques d'extraction.

Dans un second temps, et dans le but de vérifier l'hypothèse considérant une concentration nulle en phase fluide, nous nous sommes évertués à trouver un moyen d'obtenir l'évolution de la concentration en phase fluide au cours du processus d'extraction des huiles essentielles. A cet égard, nous avons appliqué 5 modèles mathématiques différents sur 114 cinétiques, issues d'une base de données collectée à partir de plus d'une centaine de travaux scientifiques.

Lors de nos travaux, nous avons constaté que, quel que soit la nature du substrat végétal, pour toutes les conditions opératoires et dans plus de la moitié des cas où la courbe apparaît de façon exponentielle, il existe une très forte corrélation entre les résultats du modèle de premier ordre et les données expérimentales. Des modèles relativement complexes convergent également vers le modèle du premier ordre dans la plupart des cas.

Et de ce fait, il a été vérifié que l'hypothèse d'une concentration nulle en phase fluide dans le processus d'extraction doit être prise avec une extrême prudence et n'est valable qu'à la fin de l'extraction.

Dans un dernier temps et à l'aide des bilans de matière, nous avons étudié l'évolution de la concentration en phase fluide en fonction de celle de la phase solide. Nous avons pu ainsi, d'une part, mettre en lumière une interdépendance, voire une linéarité dans certains cas, entre les deux concentrations et d'autre part, jeté un éclairage sur les lois régissant les phénomènes physiques en jeu dans le transfert de matière lors des procédés d'extraction.

Par ailleurs, nous avons pu mettre en lumière une approche alternative à la simulation pour calculer la fraction d'huile essentielle dans le modèle à deux constantes cinétiques (Sovová et Aleksovski).

Nonobstant les résultats encourageants que nous avons obtenus et les enseignements que nous avons pu en tirer jusqu'à présent, des études plus approfondies, dans le cadre de futurs

travaux, pourraient apporter des réponses à certaines de nos interrogations au sujet, notamment :

- des phénomènes en jeu dans les cinétiques d'extraction présentant un point d'inflexion.
- de l'hypothèse selon laquelle le modèle du 1<sup>er</sup> ordre représenterait plus un phénomène de surface qu'un phénomène de diffusion.

En outre et pour terminer, il convient de noter que, malgré la grande diversité des procédés d'extraction et la grande variété des substrats naturels, la modélisation mathématique des cinétiques d'extraction demeure un outil extrêmement précieux et fiable pour prédire, rapidement et avec une précision suffisante, les résultats des processus d'extraction, aussi divers soient-ils.

## Références bibliographiques

AFNOR. *Matières premières aromatiques d'origine naturelle - Vocabulaire* [en ligne]. NF T75-006, 1998. La Plaine Saint-Denis : AFNOR, 1998.

AIT AMER MEZIANE, Ilhem, BALI, Naila, BELBLIDIA, Naila Bisma, ABATZOGLOU, Nicolas et BENYOUSSEF, El Hadi, 2019. The first-order model in the simulation of essential oil extraction kinetics. In : *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants* [en ligne]. décembre 2019. Vol. 15, Article n°100226. DOI 10.1016/j.jarmap.2019.100226. Disponible à l'adresse : <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2019.100226>.

AMMAR, Ahlem Haj, MENIAI, Abdeslam-Hassen et ZAGROUBA, Fethi. Experimental Study and Modeling of Essential Oil Extraction from Plants by Hydrodistillation. In : *Chemical Engineering & Technology* [en ligne]. juillet 2014. Vol. 37, n° 7, p. 1235-1242. DOI 10.1002/ceat.201300367. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1002/ceat.201300367>.

BABU, Garikapati D. Kiran et SINGH, Bikram. Simulation of Eucalyptus cinerea oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production. In : *Biochemical Engineering Journal* [en ligne]. mai 2009. Vol. 44, n° 2-3, p. 226-231. DOI 10.1016/j.bej.2008.12.012. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369703X08004105>.

BAKKALI, F., AVERBECK, S., AVERBECK, D. et IDAOMAR, M.. Biological effects of essential oils – A review. In : *Food and Chemical Toxicology* [en ligne]. février 2008. Vol. 46, n° 2, p. 446-475. DOI 10.1016/j.fct.2007.09.106. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278691507004541>.

BALI, Naila et BELBLIDIA, Neila Bisma. *Intensification des procédés et modélisation de la consommation énergétique*. Mémoire de Projet de Fin d'Etudes : Génie Chimique. Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2015, 128 p.

BENYOUSSEF, E.-H., HASNI, S., BELABBES, R. et BESSIERE, J.-M.. Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre. In : *Chemical Engineering Journal* [en ligne]. janvier 2002. Vol. 85, n° 1, p. 1-5. DOI 10.1016/S1385-8947(01)00134-6. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894701001346>.

BENYOUSSEF, El-Hadi et SAIBI, Sabrina. Influence of essential oil composition on water distillation kinetics. In : *Flavour and Fragrance Journal* [en ligne]. septembre 2013. Vol. 28, n° 5, p. 300-308. DOI 10.1002/ffj.3169. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1002/ffj.3169>.

BENYOUSSEF, El-Hadi, YAHIAOUI, Nabila, KHELFAOUI, Assia et AID, Fatiha. Water distillation kinetic study of spearmint essential oil and of its major components. In : *Flavour*

*and Fragrance Journal* [en ligne]. janvier 2005. Vol. 20, n° 1, p. 30-33. DOI 10.1002/ffj.1406. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1002/ffj.1406>.

BEVINGTON, Philip R., ROBINSON, D. Keith, BLAIR, J. Morris, MALLINCKRODT, A. John et MCKAY, Susan. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences. In : *Computers in Physics* [en ligne]. 1993. Vol. 7, n° 4, p. 415. DOI 10.1063/1.4823194. Disponible à l'adresse : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/cip/7/4/10.1063/1.4823194>.

BOUKROUFA, Meryem, BOUTEKEDJIRET, Chahrazed, PETIGNY, Loïc, RAKOTOMANOMANA, Njara et CHEMAT, Farid. Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. In : *Ultrasonics Sonochemistry* [en ligne]. mai 2015. Vol. 24, n° March, p. 72-79. DOI 10.1016/j.ultsonch.2014.11.015. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417714003496>.

BOUSBIA, Nabil. *Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits*. [en ligne]. Thèse de Doctorat : Chimie. Avignon : Université d'Avignon, 2011, 176 p. Disponible à l'adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00915117>.

BOUSBIA, Nabil, VIAN, Maryline Abert, FERHAT, Mohamed A., MEKLATI, Brahim Y. et CHEMAT, Farid. A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity. In : *Journal of Food Engineering* [en ligne]. février 2009. Vol. 90, n° 3, p. 409-413. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2008.06.034. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877408003002>.

BOUTAMANI, Mériem. *Etude de la variation du rendement et de la composition chimique du Curcuma longa et Myristica fragrans en fonction du temps et de la technique utilisée* [en ligne]. Mémoire de Master : Chimie du médicament. Alger : Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, 2013. Disponible à l'adresse : [https://www.memoireonline.com/01/14/8674/m\\_Etude-de-la-variation-du-rendement-et-de-la-composition-chimique-du-Curcuma-longa-et-Myristica-fragr.html](https://www.memoireonline.com/01/14/8674/m_Etude-de-la-variation-du-rendement-et-de-la-composition-chimique-du-Curcuma-longa-et-Myristica-fragr.html).

CASSEL, E., VARGAS, R.M.F., MARTINEZ, N., LORENZO, D. et DELLACASSA, E.. Steam distillation modeling for essential oil extraction process. In : *Industrial Crops and Products* [en ligne]. janvier 2009. Vol. 29, n° 1, p. 171-176. DOI 10.1016/j.indcrop.2008.04.017. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669008000861>.

CASSEL, Eduardo et VARGAS, Rubem M F. Experiments and Modeling of the Cymbopogon winterianus Essential Oil Extraction by Steam Distillation. In : *Journal of the Mexican Chemical Society* [en ligne]. 2006. Vol. 50, n° 3, p. 126-129. Disponible à l'adresse : <http://www.scielo.org.mx/pdf/jmcs/v50n3/v50n3a12.pdf>.

CERPA, Manuel G., MATO, Rafael B. et JOSÉ COCERO, María. Modeling steam distillation of essential oils: Application to lavandin super oil. In : *AICHe Journal* [en ligne]. avril 2008. Vol. 54, n° 4, p. 909-917. DOI 10.1002/aic.11438. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.11438>.

CHEMAT, Smain, LAGHA, Ahcène, AITAMAR, Hamid, BARTELS, Paul V. et CHEMAT, Farid. Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds. In : *Flavour and Fragrance Journal* [en ligne]. mai 2004. Vol. 19, n° 3, p. 188-195. DOI 10.1002/ffj.1339. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1002/ffj.1339>.

CRANK, John. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press . New York , 1975, 411p. ISBN: 0198533446

EBADA, Sherif S., LIN, WenHan et PROKSCH, Peter. Bioactive Sesterterpenes and Triterpenes from Marine Sponges: Occurrence and Pharmacological Significance. In : *Marine Drugs* [en ligne]. février 2010. Vol. 8, n° 2, p. 313-346. DOI 10.3390/md8020313. Disponible à l'adresse : <http://www.mdpi.com/1660-3397/8/2/313>.

FARHAT, Asma. *Vapo-diffusion assistée par micro-ondes : conception, optimisation et application* [en ligne]. Thèse de Doctorat : Sciences des Procédés, Sciences des Aliments. Avignon : Université d'Avignon, 2010, 137 p. Disponible à l'adresse : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00547809>.

FARHAT, Asma, FABIANO-TIXIER, Anne Sylvie, MAATAOUI, Mohamed El, MAINGONNAT, Jean François, ROMDHANE, Mehrez et CHEMAT, Farid. Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: Kinetic data, extract's global yield and mechanism. In : *Food Chemistry* [en ligne]. 2011. Vol. 125, n° 1, p. 255-261. DOI 10.1016/j.foodchem.2010.07.110. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.07.110>.

FARHAT, Asma, GINIES, Christian, ROMDHANE, Mehrez et CHEMAT, Farid. Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy. In : *Journal of Chromatography A* [en ligne]. juin 2009. Vol. 1216, n° 26, p. 5077-5085. DOI 10.1016/j.chroma.2009.04.084. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002196730900675X>.

FILLY, Aurore, FERNANDEZ, Xavier, MINUTI, Matteo, VISINONI, Francesco, CRAVOTTO, Giancarlo et CHEMAT, Farid. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: From laboratory to pilot and industrial scale. In : *Food Chemistry* [en ligne]. 2014. Vol. 150, p. 193-198. DOI 10.1016/j.foodchem.2013.10.139. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.139>.

FINAR, I. L. Organic chemistry : stereochemistry and the chemistry of natural products. Delhi, India. Pearson Education India, 5th Edition, 1956, 956 p. ISBN 9788177585414.

HAMOUMA, Massinissa et BELBESSAI, Salma. *Etude des phénomènes de transfert lors des procédés d'extraction* [en ligne]. Mémoire de Projet de Fin d'Etudes : Génie Chimique. Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 2016, 136 p.

HANCI, Serap, SAHIN, Serpil et YILMAZ, Levent. Isolation of volatile oil from thyme (*Thymbra spicata*) by steam distillation. In : *Nahrung/Food* [en ligne]. 1 août 2003. Vol. 47, n° 4, p. 252-255. DOI 10.1002/food.200390059. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1002/food.200390059>.

HUZAR, Elżbieta, DZIĘCIOŁ, Małgorzata, WODNICKA, Alicja, ÖRÜN, Harun, İÇÖZ, Arda et ÇIÇEK, Erkan. Influence of Hydrodistillation Conditions on Yield and Composition of Coriander (*Coriandrum sativum* L.) Essential Oil. In : *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences* [en ligne]. 30 septembre 2018. Vol. 68, n° 3, p. 243-249. DOI 10.1515/pjfn-2018-0003. Disponible à l'adresse : <http://www.journalssystem.com/pjfn/Influence-of-Hydrodistillation-Conditions-on-Yield-and-Composition-of-Coriander-Coriandrum,98533,0,2.html>.

IJIMA, Yoko, DAVIDOVICH-RIKANATI, Rachel, FRIDMAN, Eyal, GANG, David R., BAR, Einat, LEWINSOHN, Efraim et PICHERSKY, Eran. The Biochemical and Molecular Basis for the Divergent Patterns in the Biosynthesis of Terpenes and Phenylpropenes in the Peltate Glands of Three Cultivars of Basil. In : *Plant Physiology* [en ligne]. novembre 2004. Vol. 136, n° 3, p. 3724-3736. DOI 10.1104/pp.104.051318. Disponible à l'adresse : <http://www.plantphysiol.org/lookup/doi/10.1104/pp.104.051318>.

KABUBA, John et HUBERTS, Robert. Steam extraction of essential oils: Investigation of process parameters. In : *The Canadian Journal of Chemical Engineering* [en ligne]. décembre 2009. Vol. 87, n° 6, p. 915-920. DOI 10.1002/cjce.20236. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1002/cjce.20236>.

KAPÁS, Árpád, ANDRÁS, Csaba D., DOBRE, Tănase Gh, VASS, Erika, SZÉKELY, Gabriella, STROESCU, Marta, LÁNYI, Szabolcs et ÁBRAHÁM, Beáta. The kinetic of essential oil separation from fennel by microwave assisted hydrodistillation (MWHD). In : *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science* [en ligne]. 2011. Vol. 73, n° 4, p. 113-120.

KINGSTON, Howard M et HASWELL, Stephen john. *Microwave-Enhanced Chemistry : Fundamentals, Sample Preparation, and Applications*. Washington DC : American Chemical Society, 1997, 800 p. ISBN 9780841233751.

KOUL, V. K., GANDOTRA, B. M., KOUL, Suman, GHOSH, S., TIKOO, C. L. et GUPTA, A. K. . Steam distillation of lemon grass (*Cymbopogon* spp.). In : *Indian Journal of Chemical*

*Technology*. 2004. Vol. 11, n° 1, p. 135-139.

KRAUSZ, Michel. Jardins de France. Huiles essentielles : un marché mondial en croissance, 2015. [en ligne] Disponible à l'adresse : <https://www.jardinsdefrance.org/huiles-essentielles-un-marche-mondial-en-croissance/>

KUSUMA, H S, ALTWAY, A et MAHFUD, M. Alternative to conventional extraction of vetiver oil: Microwave hydrodistillation of essential oil from vetiver roots ( *Vetiveria zizanioides* ). In : *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* [en ligne]. décembre 2017. Vol. 101, n° February 2018, p. 012015. DOI 10.1088/1755-1315/101/1/012015. Disponible à l'adresse : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/101/1/012015>.

LETELLIER, M et BUDZINSKI, H. Microwave assisted extraction of organic compounds. In : *Analisis* [en ligne]. avril 1999. Vol. 27, n° 3, p. 259-270. DOI 10.1051/analisis:1999116. Disponible à l'adresse : <http://analisis.edpsciences.org/10.1051/analisis:1999116>.

LIEBGOTT, Thibaut, MIOLLAN, Malvina, BERCHADSKY, Yves, DRIEU, Katy, CULCASI, Marcel et PIETRI, Sylvia. Complementary cardioprotective effects of flavonoid metabolites and terpenoid constituents of Ginkgo biloba extract (EGb 761) during ischemia and reperfusion. In : *Basic Research in Cardiology* [en ligne]. 1 octobre 2000. Vol. 95, n° 5, p. 368-377. DOI 10.1007/s003950070035. Disponible à l'adresse : <http://link.springer.com/10.1007/s003950070035>.

LUCCHESI, Marie E., CHEMAT, Farid et SMADJA, Jacqueline. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: Comparison with conventional hydrodistillation. In : *Journal of Chromatography A*. 2004. Vol. 1043, n° 2, p. 323-327. DOI 10.1016/j.chroma.2004.05.083.

MALEKY, Dozzadeh, KHADIV, Parsi, REZAZADEH, Sh, ABOLGHASEMI, H, SALEHI, Z, et LI, Q. Application of Multistage Steam Distillation Column for Extraction of Essential Oil of Rosemarinuse officinalis L. In : *Iranian Journal of Chemical Engineering*. 2012. Vol. 9, n° 4, p. 54-64.

MALEKY, Dozzadeh, KHADIV, Parsi, REZAZADEH, Sh, FIROOZIAN, N, SADRAEI, A, et AMOUEI TORKMAHALLEH, M. Application of Multistage Steam Distillation Column for Extraction of Essential Oil of Valeriana officinalis L. Cultivated in Iran. In : *Iranian Journal of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 10, n° 4, p. 79-87.

MANDAL, Subhash C., MANDAL, Vivekananda et DAS, Anup Kumar. *Essentials of Botanical Extraction* [en ligne]. San Diego : Elsevier, 2015. ISBN 9780128023259. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20140028894>.



MARKOVIĆ, Miljana S., MILOJEVIĆ, Svetomir, BOŠKOVIĆ-VRAGOLOVIĆ, Nevenka M., PAVIĆEVIĆ, Vladimir P., BABINCEV, Ljiljana et VELJKOVIĆ, Vlada B. A new kinetic model for the common juniper essential oil extraction by microwave hydrodistillation. In : *Chinese Journal of Chemical Engineering* [en ligne]. 2019. Vol. 27, n° 3, p. 605-612. DOI 10.1016/j.cjche.2018.06.022. Disponible à l'adresse : <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.06.022>.

MARKOVIĆ, Miljana S., RADOSAVLJEVIĆ, Dragana B., PAVIĆEVIĆ, Vladimir P., RISTIĆ, Mihailo S., MILOJEVIĆ, Svetomir Ž., BOŠKOVIĆ-VRAGOLOVIĆ, Nevenka M. et VELJKOVIĆ, Vlada B.. Influence of common juniper berries pretreatment on the essential oil yield, chemical composition and extraction kinetics of classical and microwave-assisted hydrodistillation. In : *Industrial Crops and Products* [en ligne]. octobre 2018. Vol. 122, n° February, p. 402-413. DOI 10.1016/j.indcrop.2018.06.018. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669018305193>.

MASANGO, Phineas. Cleaner production of essential oils by steam distillation. In : *Journal of Cleaner Production* [en ligne]. juin 2005. Vol. 13, n° 8, p. 833-839. DOI 10.1016/j.jclepro.2004.02.039. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652604000654>.

MAYER, Florence. *Utilisations thérapeutiques des huiles essentielles : Etude de cas en maison de retraite*. [en ligne]. Thèse de Doctorat : Pharmacie. Nancy : Université de Lorraine, 2012, 108 p. Disponible à l'adresse : <https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01734464>.

MEBROUK, Kaissa, SAIBI, Sabrina, NACER-BEY, Nazli et BENYOUSSEF, El-Hadi. Modelling of Water Distillation Kinetic of Pistacia lentiscus L. Essential Oil. In : *Journal of Essential Oil Bearing Plants* [en ligne]. janvier 2012. Vol. 15, n° 6, p. 980-987. DOI 10.1080/0972060X.2012.10662602. Disponible à l'adresse : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0972060X.2012.10662602>.

MENGAL, Philippe, BEHN, Darren, MAŁGORZATA, Gil et BERNARD, Mompon. VMHD: extraction d'huile essentielle par micro-ondes. In : *Parfums, cosmétiques, arômes*. 1993. n° 114, p. 66-67.

METAXAS, Ricky et MEREDITH, Roger. *Industrial Microwave Heating*. London : The Institution of Engineering and Technology, 1988, 376 p. ISBN 0906048893.

MILOJEVIC, Svetomir, RADOSAVLJEVIC, Dragana, PAVICEVIC, Vladimir, PEJANOVIC, Srdjan et VELJKOVIC, Vlada. Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials. In : *Hemijaska industrija* [en ligne]. 2013. Vol. 67, n° 5, p. 843-859. DOI 10.2298/HEMIND121026009M. Disponible à l'adresse : <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0367-598X1300009M>.

MILOJEVIĆ, Svetomir Ž, STOJANOVIĆ, Tamara D., PALIĆ, Radosav, LAZIĆ, Miodrag L. et VELJKOVIĆ, Vlada B. Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis* L.) berries. In : *Biochemical Engineering Journal* [en ligne]. mai 2008. Vol. 39, n° 3, p. 547-553. DOI 10.1016/j.bej.2007.10.017. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369703X07004135>.

NAZLINA, Z, CHAN, M K, ANGELYNN, J G et CHOO, C M. HYDRODISTILLATION OF ORANGE ESSENTIAL OIL: KINETIC STUDY AND CHEMICAL COMPOSITION. In : *Journal of Solid State Science & Technology* [en ligne]. 2018, Vol 25 N°1, p. 100-107. Disponible à l'adresse : <http://myjms.moe.gov.my/index.php/masshp/article/view/3375>.

OUZZAR, Mohamed Laid, LOUAER, Wahida, ZEMANE, Ahmed et MENIAI, Abdeslam Hassen. Comparison of the performances of hydrodistillation and supercritical CO<sub>2</sub> extraction processes for essential oil extraction from rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.). In : *Chemical Engineering Transactions*. 2015. Vol. 43, p. 1129-1134. DOI 10.3303/CET1543189.

PARK, Yong Lak et TAK, Jun Hyung. Essential oils for arthropod pest management in agricultural production systems. In : *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety* [en ligne]. 2016. p. 61-70. DOI 10.1016/B978-0-12-416641-7.00006-7. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00006-7>.

PARSHIKOV, Igor A., NETRUSOV, Alexander I. et SUTHERLAND, John B. Microbial transformation of antimalarial terpenoids. In : *Biotechnology Advances* [en ligne]. 2012. Vol. 30, n° 6, p. 1516-1523. DOI 10.1016/j.biotechadv.2012.03.010. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.03.010>.

PAVIĆEVIĆ, Vladimir P., MARKOVIĆ, Miljana S., MILOJEVIĆ, Svetomir Ž, RISTIĆ, Mihailo S., POVRENOVIĆ, Dragan S. et VELJKOVIĆ, Vlada B. Microwave-assisted hydrodistillation of juniper berry essential oil: kinetic modeling and chemical composition. In : *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [en ligne]. avril 2016. Vol. 91, n° 4, p. 883-891. DOI 10.1002/jctb.4653. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.4653>.

PÉRINO-ISSARTIER, Sandrine, GINIES, Christian, CRAVOTTO, Giancarlo et CHEMAT, Farid. A comparison of essential oils obtained from lavandin via different extraction processes: Ultrasound, microwave, turbohydrodistillation, steam and hydrodistillation. In : *Journal of Chromatography A* [en ligne]. 2013. Vol. 1305, p. 41-47. DOI 10.1016/j.chroma.2013.07.024. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2013.07.024>.

RASSEM, Hesham, NOUR, A. et R. M., Yunus. Techniques For Extraction of Essential Oils From Plants: A Review. In : *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* [en ligne].

2016. Vol. 10, n° 16, p. 117-127. Disponible à l'adresse : <http://www.ajbasweb.com/old/ajbas/2016/November/117-127.pdf>.

REZAZI, S., HANINI, S., SI-MOUSSA, C. et ABDELMALEK, S. Kinetic modeling and parameters identification based on metaheuristic optimization techniques for extraction process of Marrubium vulgare L. essential oil. In : *Journal of Agricultural Science and Technology*. 2017. Vol. 19, n° 2, p. 307-322.

ROMDHANE, Mehrez et TIZAOUI, Chedly. The kinetic modelling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (*Pimpinella anisum*) essential oil. In : *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* [en ligne]. juillet 2005. Vol. 80, n° 7, p. 759-766. DOI 10.1002/jctb.1221. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1002/jctb.1221>.

ROUSSY, Georges et PEARCE, John, 1995. *Foundations and Industrial Applications of Microwave and Radio Frequency Fields*. Texas : Wiley-Blackwell 492 p.. ISBN 978-0471938491.

SADJIA, Bertouche, NAIMA, Sahraoui et CHAHRAZED, Boutekedjiret. Extraction of Thyme (*Thymus pallescens* de Noé) Essential Oil by Steam-Distillation, Steam-Diffusion and Hydro-Distillation Processes: Optimization of Operating Conditions and Antioxidant Activity. In : *Journal of Essential Oil Bearing Plants* [en ligne]. janvier 2012. Vol. 15, n° 2, p. 336-347. DOI 10.1080/0972060X.2012.10644056. Disponible à l'adresse : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0972060X.2012.10644056>.

SAHRAOUI, Naima, HAZZIT, Mohamed et BOUTEKEDJIRET, Chahrazed. Effects of microwave heating on the antioxidant and insecticidal activities of essential oil of *Origanum glandulosum* Desf. obtained by microwave steam distillation. In : *Journal of Essential Oil Research* [en ligne]. 2017. Vol. 29, n° 5, p. 420-429. DOI 10.1080/10412905.2017.1322009. Disponible à l'adresse : <http://doi.org/10.1080/10412905.2017.1322009>.

SAHRAOUI, Naima, VIAN, Maryline Abert, BORNARD, Isabelle, BOUTEKEDJIRET, Chahrazed et CHEMAT, Farid. Improved microwave steam distillation apparatus for isolation of essential oils. In : *Journal of Chromatography A* [en ligne]. novembre 2008. Vol. 1210, n° 2, p. 229-233. DOI 10.1016/j.chroma.2008.09.078. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967308016701>.

SANCHEZ-PRADO, Lucia, GARCIA-JARES, Carmen, DAGNAC, Thierry et LLOMPART, Maria. Microwave-assisted extraction of emerging pollutants in environmental and biological samples before chromatographic determination. In : *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* [en ligne]. 2015. Vol. 71, p. 119-143. DOI 10.1016/j.trac.2015.03.014. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.03.014>.

SMALLFIELD, Bruce M., VAN KLINK, John W., PERRY, Nigel B. et DODDS, Kenneth G.

Coriander Spice Oil: Effects of Fruit Crushing and Distillation Time on Yield and Composition. In : *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [en ligne]. janvier 2001. Vol. 49, n° 1, p. 118-123. DOI 10.1021/jf001024s. Disponible à l'adresse : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf001024s>.

SOTO-ARMENTA, L.C., SACRAMENTO-RIVERO, J.C., ACERETO-ESCOFFIÉ, P.O., PERAZA-GONZÁLEZ, E. E., REYES-SOSA, C.F. et ROCHA-URIBE, J.A. Extraction Yield of Essential Oil from *Lippia graveolens* Leaves by Steam Distillation at Laboratory and Pilot Scales. In : *Journal of Essential Oil Bearing Plants* [en ligne]. 4 mai 2017. Vol. 20, n° 3, p. 610-621. DOI 10.1080/0972060X.2017.1331756. Disponible à l'adresse : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/0972060X.2017.1331756>.

SOVOVÁ, Helena et ALEKSOVSKI, Slavcho A. Mathematical model for hydrodistillation of essential oils. In : *Flavour and Fragrance Journal* [en ligne]. novembre 2006. Vol. 21, n° 6, p. 881-889. DOI 10.1002/ffj.1729. Disponible à l'adresse : <http://doi.wiley.com/10.1002/ffj.1729>.

STASHENKO, Elena E., JARAMILLO, Beatriz E. et MARTÍNEZ, Jairo René. Comparison of different extraction methods for the analysis of volatile secondary metabolites of *Lippia alba* (Mill.) N.E. Brown, grown in Colombia, and evaluation of its in vitro antioxidant activity. In : *Journal of Chromatography A* [en ligne]. janvier 2004. Vol. 1025, n° 1, p. 93-103. DOI 10.1016/j.chroma.2003.10.058. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967303019307>.

THOMAS, Henry C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. In : *Journal of the American Chemical Society* [en ligne]. octobre 1944. Vol. 66, n° 10, p. 1664-1666. DOI 10.1021/ja01238a017. Disponible à l'adresse : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01238a017>.

TSIMOGIANNIS, Dimitrios et OREOPOULOU, Vassiliki. A kinetic study of essential oil components distillation for the recovery of carvacrol rich fractions. In : *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants* [en ligne]. 2018. Vol. 9, n° March, p. 117-123. DOI 10.1016/j.jarmap.2018.03.006. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.jarmap.2018.03.006>.

VEGGI, Priscilla C, MARTINEZ, Julian et MEIRELES, M Angela A. fundamentals of Microwave Extraction. In : CHEMAT, Farid et CRAVOTTO, Giancarlo, *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds* [en ligne]. Boston : Springer Science & Business Media, 2012, 240 p. ISBN 9781461448303.

VELICKOVIC, Dragan, RISTIC, Mihailo, STOJILJKOVIC, Dragan et ŠMELCEROVIC, Andrija. Kinetics of obtaining the essential oil by different technological procedures from flowers, leaves and stems of sage (*SALVIA OFFICINALIS* L.). In : *Lekovite sirovine*. 2001.

n° 21, p. 67-72.

VIAN, Maryline Abert, FERNANDEZ, Xavier, VISINONI, Franco et CHEMAT, Farid. Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. In : *Journal of Chromatography A* [en ligne]. mai 2008. Vol. 1190, n° 1-2, p. 14-17. DOI 10.1016/j.chroma.2008.02.086. Disponible à l'adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967308004032>.

XAVIER, V. B., VARGAS, R. M.F., CASSEL, E., LUCAS, A. M., SANTOS, M. A., MONDIN, C. A., SANTAREM, E. R., ASTARITA, L. V. et SARTOR, T. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* spp. by steam distillation. In : *Industrial Crops and Products* [en ligne]. 2011. Vol. 33, n° 3, p. 599-604. DOI 10.1016/j.indcrop.2010.12.019. Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.019>.

YI PENG, Teoh, MAT DON, Mashitah et TAHREL, Muhammad Azhar. Optimisation and kinetics studies on the extraction of essential oil from *Zingiber cassumunar*. In : *Journal of Physical Science*. 2012. Vol. 23, n° 1, p. 65-82.