

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Thèse de Doctorat en
Génie Chimique
Option : énergie et développement durable

MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE ET
DE LA CONSOMMATION ENERGETIQUE DANS LES
PROCEDES D'EXTRACTION

Ilhem AIT AMER MEZIANE

Sous la direction de M. El-Hadi BENYOUSSEF Professeur et de M. Nicolas
ABATZOGLOU Professeur

Présentée et soutenue publiquement le 15/09/2020

Composition du jury :

Présidente :	Fairouz KIES	MCA	ENP
Rapporteurs :	El-Hadi BENYOUSSEF	Professeur	ENP
	Nicolas ABATZOGLOU	Professeur	Université de Sherbrooke
Examineurs :	Youb Khaled BENKAHLA	Professeur	USTHB
	Kamel DAOUD	Professeur	USTHB
	Faroudja MOHELLEBI	Professeur	ENP
Invité :	Ryad AMDOUN	MR/A	INRF

ENP 2020

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Thèse de Doctorat en
Génie Chimique
Option : énergie et développement durable

MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE ET
DE LA CONSOMMATION ENERGETIQUE DANS LES
PROCEDES D'EXTRACTION

Ilhem AIT AMER MEZIANE

Sous la direction de M. El-Hadi BENYOUSSEF Professeur et de M. Nicolas
ABATZOGLOU Professeur

Présentée et soutenue publiquement le 15/09/2020

Composition du jury :

Présidente :	Fairouz KIES	MCA	ENP
Rapporteurs :	El-Hadi BENYOUSSEF	Professeur	ENP
	Nicolas ABATZOGLOU	Professeur	Université de Sherbrooke
Examineurs :	Youb Khaled BENKAHLA	Professeur	USTHB
	Kamel DAOUD	Professeur	USTHB
	Faroudja MOHELLEBI	Professeur	ENP
Invité :	Ryad AMDOUN	MR/A	INRF

ENP 2020

نمذجة نقل المادة واستهلاك الطاقة في عمليات استخراج الزيوت الأساسية

ملخص: الهدف من هذه الأطروحة هو من ناحية تقييم إمكانية تعميم النماذج التي تصف حركية استخراج الزيوت الأساسية والتحقق من فرضياتها ومن ناحية أخرى تطوير نماذج تترجم استهلاك الطاقة خلال عمليات الاستخراج. تم إنشاء قاعدة بيانات من 362 حركية من الأعمال الواردة في الأدب. تبين عمليات المحاكاة التي تمت باستخدام النماذج المعروفة وتلك طورت في إطار هذا العمل أن النموذج البسيط من الترتيب الأول مع مراعاة أن العملية تحكمها ظاهرة سطحية أو انتشار في الطور الصلب مع افتراضات تبسيط متعددة تعطي نتائج جيدة تتوافق مع البيانات التجريبية في أكثر من 80٪ من الحالات التي تمت دراستها. النماذج الأكثر تعقيداً التي تشمل العديد من الظواهر تبدو أكثر دقة، ولكن تتقارب جميع النماذج مع النموذج من الترتيب الأول بعد اللحظات الأولى. وبالتالي يبدو أن نموذج من الترتيب الأول البسيط عام جداً، ومن الناحية العملية يتيح التنبؤ الدقيق لعائد الزيوت الأساسية ووقت الاستخراج. سمحت هذه النماذج الحركية بنمذجة وتحسين استهلاك الطاقة أثناء استخراج الزيوت الأساسية وتطوير مؤشر كفاءة الطاقة مما يعطي تطور الطاقة المستهلكة لكل وحدة كتلة من الزيت المستخرجة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن استهلاك الطاقة يتوافق بشكل جيد مع القيم المقاسة في جميع الحالات التي تمت دراستها تقريباً وأن الزيادة في معدل استرداد الزيوت بين 90 و99٪ تؤدي إلى استهلاك الطاقة مضروبة بعامل يتراوح بين 1.8 و11 في كل من العمليات التقليدية والمدعومة بالميكروويف. تثبت هذه الزيادة أن البحث عن الحد الأقصى لعائد الزيوت لا يمثل الحد الأمثل الاقتصادي أو البيئي. يوفر هذا النهج النمذجة نظرة ثاقبة لظروف العمل المثلى للإنتاج النظيف للزيوت الأساسية ويمكن اعتباره أداة قيمة لزيادة كفاءة الطاقة وتقليل تكاليف الإنتاج.

الكلمات المفتاحية: الزيوت الأساسية، حركية الاستخراج، المقاومة في نقل المادة، النمذجة، كفاءة الطاقة، تحسين.

Modeling of mass transfer and energy consumption in essential oil extraction procedures

Abstract: The aim of this thesis is to evaluate the generalization potential of the models describing the essential oils extraction oils and the verification of their hypotheses and to develop models describing the energy consumption during extraction processes. A database of 362 kinetics has been established from the work reported in the literature. The simulations made with the known models and those developed within this work show that the simple first order model considering the process governed by a surface or diffusion phenomenon in solid phase with several simplifying hypotheses gives results in good agreement with experimental data in more than 80% of the cases studied. More complex models, considering several phenomena, seem to be more precise; however all the models converge towards the first order model beyond the first stage of the process. Thus, the simple first order model seems general and in practice, all allows an accurate prediction of the final yield of essential oils and the extraction time. These kinetic models was used for the modeling and optimization of energy consumption during the extraction of essential oils and the development of an energy efficiency indicator giving the evolution of the energy consumed per unit of mass d oil extracted. The results obtained show that the simulated energy consumption is in good agreement with the values measured in almost all of the cases studied and that the increase in the oil recovery rate between 90 and 99% induces energy consumption multiplied by a factor between 1.8 and 11 in both conventional and microwave-assisted processes. This proves that targeting a maximal oil recovery through plant depletion, is neither an economical nor an ecological optimum. This modeling approach provides insight on the optimal working conditions for clean production of essential oil and can be considered as a valuable tool for increasing energy efficiency and reducing production costs.

Keywords: Essential oils, Extraction kinetics, Resistance to material transfer, Modeling, Energy efficiency, Optimization.

Modélisation du transfert de matières et de la consommation énergétique dans les procédés d'extraction des huiles essentielles

Résumé : Le but de cette thèse est d'une part d'évaluer le potentiel de généralisation des modèles décrivant les cinétiques d'extraction des huiles essentielles et la vérification de leurs hypothèses et d'autre part de développer des modèles traduisant la consommation énergétique au cours des procédés d'extraction. Une base de données de 362 cinétiques a été constituée à partir des travaux rapportés dans la littérature. Les simulations faites avec les modèles connus et ceux développés dans le cadre de ce travail montrent que le modèle simple du 1^{er} ordre considérant que le processus régit par un phénomène de surface ou de diffusion en phase solide avec plusieurs hypothèses simplificatrices donne des résultats en bonne concordance avec les données expérimentales dans plus de 80% des cas étudiés. Les modèles plus complexes considérant plusieurs phénomènes paraissent être plus précis cependant tous les modèles convergent vers celui du premier ordre au-delà des premiers instants. Ainsi le modèle simple du 1^{er} ordre semble assez général et permet en pratique de prédire avec précision le rendement final en huile essentielles et la durée d'extraction. Ces modèles cinétiques ont permis la modélisation et l'optimisation de la consommation d'énergie lors de l'extraction des huiles essentielles et le développement d'un indicateur d'efficacité énergétique donnant l'évolution de l'énergie consommée par unité de masse d'huile extraite. Les résultats obtenus montrent que la consommation d'énergie simulée est en bonne concordance avec les valeurs mesurées dans la quasi-totalité des cas étudiés et que l'augmentation du taux de récupération d'huile entre 90 et 99% induit une consommation d'énergie multipliée par un facteur entre 1.8 et 11 aussi bien dans les procédés conventionnels qu'assistés par microondes. Ceci prouve que la recherche d'un rendement maximal en huile ne représente ni un optimum économique ni écologique. Cette approche de modélisation donne un aperçu sur les conditions de travail optimales en faveur d'une production propre d'huile essentielle et peut être considérée comme un outil précieux pour augmenter l'efficacité énergétique et réduire les coûts de production.

Mots clés : Huiles essentielles, Cinétiques d'extraction, Résistance au transfert de matières, Modélisation, Efficacité énergétique, Optimisation.

REMERCIEMENTS

Je présente tout d'abord au professeur Mr El-Hadi Benyoussef, mes remerciements les plus sincères pour l'infinie patience et la disponibilité qu'il a témoignées à mon égard tout au long de la préparation de cette thèse. Sa direction rigoureuse, ses judicieuses directives ont permis le bon déroulement et l'aboutissement de ce travail de thèse. Je le remercie, aussi, de s'être soucié de mon devenir comme si j'étais sa fille. Je le remercie pour la qualité de ses enseignements. Son énergie et sa gentillesse et surtout sa patience en plus de son savoir ont fait de lui un exemple à mes yeux et je lui serai toujours reconnaissante.

Je remercie aussi Pr Nicolas Abatzoglou d'avoir assisté et supervisé ce travail et contribué à l'aboutissement des publications scientifiques grâce à son expertise et son sens de l'analyse.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury à commencer par Mme Fairouz Kies qui a accepté de présider le jury de la thèse et les membres du jury de thèse à savoir Mme Mohellebi, Mr Daoud, Mr Benkahla et Mr Amdoun pour avoir bien voulu consacrer de leur temps à évaluer ce travail. Je suis très heureuse de bénéficier de leurs observations et je tiens à leur exprimer ma sincère reconnaissance pour cette marque d'intérêt.

Je m'adresse à mes parents, ma source d'inspiration et la raison de mes acharnements. Je leur dois une gratitude dont nul mot ne peut en exprimer l'ampleur et je leur transmets tout mon amour, ainsi qu'à mes frères et sœurs, pour leur soutien et leurs encouragements tout au long de mes études et, particulièrement, durant cette thèse.

Je remercie aussi ma meilleure amie Imene et mes amis Meriem, Amel et tous ceux qui m'ont toujours encouragé entre autre celles qui ont partagé mes peines en étant dans la même situation et ont su alléger ce fardeau lorsqu'il me semblait lourd à porter : Ibtissem et Aziza. Je remercie aussi tout le corps du département du génie chimique qui a été une seconde famille avec laquelle j'ai partagé beaucoup de bons moments d'émotions de rire et de soutien, je leur dit à tous un grand MERCI d'avoir fait partie de cette belle aventure.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX.....	7
LISTE DES FIGURES.....	8
LISTE DES ABREVIATIONS.....	9
LISTE DES SYMBOLES.....	9
INTRODUCTION GENERALE.....	11
CHAPITRE 1.....	13
Les huiles essentielles et leurs méthodes d'extraction.....	13
1. Notions sur les huiles essentielles.....	14
1.1. Définitions des huiles essentielles.....	14
1. 2. Localisation des huiles essentielles.....	15
1. 3. Composition chimique de l'huile essentielle.....	16
1. 3. 1. Les terpènes.....	16
1. 3. 2. Les composés aromatiques.....	17
1. 4. Utilisation des huiles essentielles.....	18
1. 4. 1. Usage des huiles pour leurs propriétés odorantes.....	18
1. 4. 2. Usage des huiles pour leurs propriétés médicinales et thérapeutiques.....	18
1. 4. 3. Usage des huiles essentielles pour la préservation alimentaire.....	19
1. 4. 4. Toxicité et danger des huiles essentielles.....	19
1.5. Marché mondial des huiles essentielles.....	19
2. Les méthodes d'extraction des huiles essentielles.....	21
2.1. Paramètres influençant l'extraction des huiles essentielles.....	21
2.1.1. Influence de la matière végétale et la taille des particules.....	21
2.1.2. Influence du soluté.....	21
2.1.3. Influence des conditions opératoires.....	21
2.2. Les procédés d'extraction des huiles essentielles.....	21
2.2. 1. Les procédés classiques.....	22
2.2.1.1 L'hydrodistillation.....	22
2.2.1.2 L'entraînement à la vapeur d'eau EVE et l'hydro-diffusion HDf.....	23
2.2.1.3 Expression à froid EF.....	25
2.2.2. Les procédés innovants.....	25
2.2.2.1. Extraction par chauffage aux ultrasons.....	25
2.2.2.2. Extraction assistée par le chauffage microondes.....	27
2.2.2.3. Extraction par chauffage ohmique.....	31
2.2.3. Autres méthodes d'extraction.....	31
2.2.3.1. Enfleurage.....	31
2.2.3.2. Extraction par solvants.....	32
2.2.3.3. Extraction par les fluides supercritiques.....	32
2.2.3.4. Extraction par fluides pressurisés.....	33
2.2.3.5. Pervaporation.....	33
3. Conclusion.....	33
CHAPITRE 2.....	35
Travaux antérieurs relatifs à la modélisation des cinétiques d'extractions des huiles essentiels.....	35

2. 1. Transfert de matières dans les solides	36
2. 2. Modèles traduisant les cinétiques d'extraction des huiles essentielles	37
2. 2. 1. Les modèles considérant une cinétique unique	37
2.2.1.1. Modèle de Koul et ses collaborateurs	37
2.2.1.2. Modèle de Romdhane et Tizaoui.....	38
2.2.1.3. Modèle de Cassel et Vargas 2006	39
2.2.1.4. Modèle de Milojevic, ses collaborateurs	40
2. 2. 2. Les modèles considérant plus d'une cinétique	40
2.2.2.1. Modèle de Benyoussef et ses collaborateurs.....	40
2.2.2.2. Modèle de Sovova et Aleksovki.....	41
2.2.2.3. Modèle de Milojevic et ses collaborateurs	42
2.2.2.4. Modèle de Benyoussef et Saibi	44
2. 2. 3. Autres modèles développés	45
2.2.3.1. Modèle de Cerpa et ses collaborateurs	45
2.2.3.2. Modèle de Xavier et ses collaborateurs.....	47
2.2.3.3. Modèle de Barros et ses collaborateurs	47
2.2.3.4. Modèle empirique de Babu et Singh	48
2. 3. Conclusion et remarques	49
CHAPITRE 3.	51
Constitution de la banque de données	51
1. 1. Introduction	52
3. 2. Travaux antérieurs relatifs à l'étude des cinétiques d'extraction	52
CHAPITRE 4.	56
Modélisation mathématique des cinétiques d'extraction des huiles essentielles	56
4. 1. Introduction	57
4. 2. Modèle du premier ordre basé sur la diffusion.....	59
4. 3. Modèle basé sur la diffusion avec résistance en phase fluide	59
4. 3. 1. Diffusion dans une plaque plane avec transfert de matières par convection à la surface	60
4. 3. 2. Diffusion dans un cylindre avec transfert de matières par convection à la surface	60
4. 3. 3. Diffusion dans une sphère avec transfert de matières par convection à la surface	60
4. 4. Modèles basés sur les phénomènes de surface.....	62
4. 4. 1. Modèle du pseudo premier ordre	62
4. 4. 2. Modèle cinétique du 2 nd ordre.....	63
2. 4. 3. Modèle sigmoïde	64
4. 5. Contribution de deux phénomènes lors de l'extraction des huiles essentielles.....	64
4. 5. 1. Combinaison modèle de diffusion et modèle pseudo-1er ordre.....	65
4. 5. 2. combinaison modèle de diffusion et modèle sigmoïde	65
4. 6. Application et validation des modèles	65
4. 6. 1. Application des modèles sans résistance en phase fluide.....	65
4. 6. 2. Application du modèle avec résistance en phase fluide	81
4. 7. Conclusion.....	81

CHAPITRE 5.	82
Etude de la concentration en phase fluide durant les processus d'extraction	82
5. 1. Développement mathématique de la concentration en phase fluide	83
5. 2. Application et validation des modèles de concentration	84
5. 3. Conclusion.....	87
CHAPITRE 6.	88
Modélisation de la consommation énergétique des procédés d'extraction	88
6. 1. Introduction	89
6. 2. Développement des modèles mathématiques de la consommation énergétique.....	90
6. 2. 1. Evolution de la consommation énergétique en fonction de la quantité d'huile extraite	91
6. 2. 2. Développement d'indicateur d'efficacité énergétique	91
6. 3. Application et validation des modèles	92
6. 3. 1. Evolution de la consommation énergétique avec la quantité d'huile extraite.....	92
6. 3. 2. Consommation d'énergie dans les méthodes d'extraction classiques et assistées par micro-ondes	94
6. 3. 3. Optimisation de la consommation énergétique	96
6. 4. Conclusion.....	98
CONCLUSION GENERALE	99
BIBLIOGRAPHIE	101
ANNEXES	113
ANNEXE 1 : Données et conditions opératoires des cinétiques collectées de la littérature	113
ANNEXE 2 : valeurs des racines β_n pour les trois géométries considérées	118
ANNEXE 3 : valeur des T_n et F_n pour les trois géométries considérées	119
ANNEXE 4 : valeurs des rapports T_n/T_1 et F_n/F_1 pour les trois géométries considérées	121
PUBLICATIONS	123

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. 1. Partie des plantes utilisées en extraction des huiles essentielles.....	16
Tableau 1. 2. Propriétés médicinales des huiles essentielles de quelques familles botaniques (Raut et Karuppayil, 2014).....	19
Tableau 1. 3. Avantages et inconvénients des différentes méthodes d'extraction.....	34
Tableau 2. 1. Observations concernant les travaux antérieurs de modélisation.....	49
Tableau 2. 2. Hypothèses sur la phase fluide dans des modèles antérieurs développés	50
Tableau 3. 1. Synthèse des paramètres étudiés lors de l'extraction des huiles essentielles	55
Tableau 4. 1. Expressions des paramètres selon les trois géométries du modèle.....	61
Tableau 4. 2. Paramètres des cinétiques d'extraction par hydrodistillation pour différentes familles de plantes.....	67
Tableau 4. 3. Paramètres des cinétiques d'extraction par EVE pour différentes familles de plantes.....	69
Tableau 4. 4. Paramètres des cinétiques d'extraction pour différentes familles de plantes par les méthodes d'extraction assistées par microondes	70
Tableau 4. 5. Influence du débit sur les cinétiques d'extraction	71
Tableau 4. 6. Influence des conditions opératoires sur les cinétiques d'extraction en hydrodistillation	73
Tableau 4. 7. Influence des conditions opératoires pour diverses méthodes d'extraction	74
Tableau 4. 8. Cinétiques d'extraction avec point d'inflexion	75
Tableau 4. 9. Introduction du modèle combiné aux courbes sigmoïdes.	76
Tableau 4. 10. Évaluation des critères statistiques des modèles sigmoïdes.	77
Tableau 4. 11. Simulation des cinétiques par le modèle du pseudo 2 nd ordre et le modèle à deux constantes de temps	80
Tableau 4. 12. Récapitulatif de la simulation des cinétiques d'extraction.....	81
Tableau 6. 1. Consommation énergétique des différentes méthodes d'extraction d'huile essentielle	89
Tableau 6. 2. Comparaison de la consommation d'énergie entre procédés classiques et assistés par microondes	95
Tableau 6. 3. Puissance utile et réelle des procédés d'extraction des huiles essentielles	98

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1. Structure chimique de quelques composés terpéniques.....	17
Figure 1. 2. Production mondiale annuelle d'huiles essentielles (en tonnes) (Krausz, 2015).	20
Figure 1. 3. Les produits obtenus selon les méthodes d'extraction (Peyron, 2003).....	22
Figure 1. 4. Schéma de principe du procédé d'hydrodistillation.....	23
Figure 1. 5. Schéma de principe d'une turbo-distillation.	23
Figure 1. 6. Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur d'eau	24
Figure 1. 7. Schéma de principe de l'hydro-diffusion.....	24
Figure 1. 8. Schémas de principe d'une extraction assistée par ultrasons.....	26
Figure 1. 9. Spectre des longueurs d'ondes électromagnétiques.....	27
Figure 1. 10. Transfert de chaleur dans un chauffage classique versus par microondes.....	28
Figure 1. 11. Schéma de principe d'hydrodistillation assistée par microondes	28
Figure 1. 12. Schéma de principe de l'extraction sans solvant assistée par microondes.	29
Figure 1. 13. Schéma de principe de l'hydro-diffusion assistée par microondes et gravité.....	29
Figure 1. 14. Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur d'eau assisté par microondes	30
Figure 1. 15. Schéma de principe de la vapo-diffusion assistée par micro-ondes	30
Figure 4. 1. Morphologie cellulaires des plantes avant et après extraction.....	58
Figure 4. 2. Cinétiques d'extraction par les méthodes classiques et assistées par microondes :	66
Figure 4. 3. Influence du débit de vapeur sur les cinétiques d'extraction : a. EVE : Valeriana officinalis (Maleky-dozzadeh et al., 2013). (b): HD Zingiber cassumunar (Peng et al., 2012)	72
Figure 4. 4. Influence des paramètres opératoires sur les cinétiques d'extraction.....	72
Figure 4. 5. Application du modèle du 1 ^{er} ordre aux cinétiques sigmoïde. HD : (a) Myrtus communis (Berka-Zougali et al., 2012). HDf : (b) Lavandula angustifolia (Farhat et al., 2009).	76
Figure 4. 6. Influence des phénomènes de surface sur les cinétiques d'extraction.....	78
Figure 4. 7. Part du phénomène de surface lors de l'extraction des huiles essentielles. EVE (a) Citrus sinensis (Boukroufa et al., 2015). HD (b) Lavandula hybrida (Périno-Issartier et al., 2013).....	79
Figure 5. 1. Évolution de la concentration en phase fluide.	85
Figure 5. 2. Évolution de la concentration dans le fluide en fonction du débit de vapeur. (a) HDf : Lavandula angustifolia (Farhat et al., 2009). (b) Rosmarinus officinalis (Maleky-dozzadeh et al., 2012).....	86
Figure 5. 3. Évolution de la concentration dans le fluide en fonction du ratio solide liquide..	87
Figure 6. 1. Consommation d'énergie au cours des processus d'extraction des huiles essentielles (a): HDAM –Pogostemon cablin (Kusuma et Mahfud 2017); (b): HD –Prango ferulacea L. (Damyeh et Niakousari, 2016); (c):HGAM : Mentha pulgium (Vian et al., 2008)	93
Figure 6. 2. Comparaison de la consommation d'énergie entre méthodes conventionnelles et assistées par microondes. (a) Lavandula angustifolia (Sahraoui et al., 2008); (b) Thymus vulgaris (Golmakani et Rezaei, 2008) ;(c) Foeniculum vulgare (Kapas et al., 2011).....	94
Figure 6. 3. Influence de la puissance sur la consommation énergétique. VDAM (a) Lavandula angustifolia (Farhat et al., 2009), (b) HGAM : Citrus sinensis (Boukroufa et al., 2015), (c) HDAM saturja montana (Rezvanpanah et al., 2008), (d) ESSAM Cinnamomum japonicum (Zhao et al., 2018)	97

LISTE DES ABREVIATIONS

EF	Expression à froid
EVE	Entraînement à la vapeur d'eau
EVEAM	Entraînement à la vapeur d'eau assistée par microondes
ESSAM	Extraction sans solvant assistée par microondes
Err	déviation moyenne relative (%)
HD	Hydrodistillation
HDAM	Hydrodistillation assistée par microondes
Hdf	Hydro-diffusion
HE	Huile Essentielle
HGAM	Hydro-diffusion et gravité assistée par microondes
R ²	Coefficient de corrélation
RMSE	Ecart type moyen
VDAM	Vapo-diffusion assistée par microondes

LISTE DES SYMBOLES

C _f	Concentration du soluté en phase fluide à l'instant 't' (mg d'HE/g de vapeur)
C _j	Concentration du constituant j (mg/g)
C _{p0}	Concentration d'équilibre (mg/g)
C _{t0}	Concentration initiale dans la solution du modèle de Thomas (mg/g)
C*	Concentration d'HE dans la phase vapeur à l'interface huile-vapeur (mg/g)
D	Coefficient de diffusion (m ² /min)
D _{jk}	Coefficient de diffusion de j dans k (m ² /min)
E	Energie consommée durant l'extraction des huiles essentielles (kWh)
E _r	Energie relative consommée durant l'extraction des huiles essentielles (kWh / gHE)
G _b	Fraction initiale de l'extrait dans les cellules ouvertes
J _i	Flux diffusionnel du composant j (g/m ² .min)
K _c	Pseudo-constante de réaction (min ⁻¹)
K _g	Le coefficient de transfert de matière (m/min)
K ₁ , K ₂	Constantes cinétiques (min ⁻¹)
Kn	Paramètre dépendant du coefficient de diffusion et des dimensions des particules
M _v	masse de la matière végétale (g)
M ^{os}	Masse d'HE dans le film liquide autour des particules (g)
N _j	Densité de flux de matière (g/m ² .min)
P	Puissance de chauffage (W)
Q	Débit de vapeur ascendante (g/min)
R	Rayon du cylindre (m)
R _m	Rapport d'énergie entre deux méthodes d'extraction à 95%
T ₁ , T ₂	Paramètres du modèle de Sovova et Aleksovki (min)
T _j	Flux de transport de matière du constituant j (g/m ² .min)
T _n	Paramètre en fonction du coefficient de transfert de masse à la surface des particules, en phase vapeur et du coefficient de diffusion dans le solide.
V _c	Vitesse de libération de l'huile (%/s)
X _f	Concentration de l'huile liée chimiquement (% matière végétale)
X _l	Concentration du soluté libre (% matière végétale)
a	Rayon de la sphère (m)
b	Paramètre indicateur de l'importance de la résistance en phase fluide
b'	Paramètre du modèle empirique
bm	Fraction d'huile présente à l'instant initial
c	Constante cinétique du modèle sigmoïde (%.min)

d	Constante du modèle du pseudo-second ordre (min)
f	Fraction d'huile extraite par un phénomène de surface
k	Constante cinétique du modèle du 1 ^{er} ordre (min ⁻¹)
k_1	Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre (min ⁻¹)
k_2	Constante cinétique du modèle du pseudo-second ordre ((g.min) ⁻¹)
$k_2,$	Constante cinétique du modèle du pseudo-second ordre rapportée au rendement ((%.min) ⁻¹)
k_f	Coefficient de transfert de masse dans la phase fluide (m/min)
k_i	Constante cinétique du composé i de l'HE (min ⁻¹)
$km1 ; km2$	Constantes cinétiques (min ⁻¹)
k_R	Constante de vitesse du modèle avec résistance en phase fluide (min ⁻¹)
q_0	Masse initiale de l'huile essentielle dans le solide (g)
q_{∞}	Masse d'huile totale maximale collectée à la fin de l'extraction (g)
q_s	Quantité d'huile résiduelle présente dans le solide à l'instant 't' (g)
q_w	Quantité d'huile superficielle à l'instant initial (g)
t	Temps d'extraction (min)
x_{s0}	Fraction d'huile essentielle dans le végétal à l'instant initial
x_{μ}	Rendement d'extraction asymptotique (Barros et al., 2016)
y	Rendement en huile essentielle à l'instant 't', (%g/g de matière végétale)
y_{sat}	Solubilité de l'HE (g/g de solvant)
$y_{\infty 1}$	Rendement maximal de la fraction d'huile extraite par sorption (%g/g)
$y_{\infty 2}$	Rendement maximal de la fraction d'huile extraite par diffusion interne (%g/g)
y_{∞}	Rendement maximal à la fin de l'extraction (%g/g)
z_0	Fraction de l'huile en phase vapeur initiale (g/g de vapeur)
$z(t)$	Fraction de l'huile en phase vapeur à l'instant t (g/g de vapeur)
w_c	Capacité d'adsorption prédite
β_n	Solutions des équations de Crank

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, l'impact de la consommation excessive d'énergie par les industries se fait de plus en plus ressentir. D'autre part, les consommateurs deviennent de plus en plus soucieux de l'environnement et se tournent alors davantage vers les produits naturels au lieu des produits synthétiques. Parmi ceux-là se trouvent des produits biologiques tels que les huiles essentielles qui sont des substances naturelles et odorantes. Cet intérêt accru pour ces huiles est soutenu par la diversité et multitude de secteurs d'application tel que celui de la cosmétique, parfumerie, agroalimentaire et du secteur pharmaceutique (Babar et al., 2015), mais aussi par les innombrables bienfaits qu'elles procurent (Calo et al., 2015). Leur production est donc en expansion continue (Barbieri et Borsotto, 2018).

Les huiles essentielles sont des métabolites secondaires des plantes aromatiques présentes en faible teneur (moins de 2% en masse de matière végétale séchée) et stockées dans les cellules sécrétrices, les cavités, les canaux, les cellules épidermiques ou les trichomes glandulaires (Bakkali et al., 2008) ; (Baser et Buchbauer, 2010).

Elles sont extraites depuis des décennies selon des procédés classiques notamment l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur d'eau, des procédés qui malgré leur rendement acceptable et commercialisable reste toutefois très énergivores. Afin de palier à ces inconvénients et maintenir l'industrie des huiles essentielles prospère, plusieurs nouvelles méthodes innovantes ont vu le jour. Ces dernières sont plus performantes et moins consommatrices d'énergie (Chemat et al., 2017). Parmi ces technologies nouvelles, l'extraction assistée par ultrasons, le chauffage ohmique ainsi que l'extraction assistée par microondes (Azmir et al., 2013). Cette dernière, grâce à son chauffage en volume et le temps court des opérations, a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs et dans des domaines autre que l'extraction des substances naturelles à savoir la production de céramique et métaux (Singh et al., 2015), l'agroalimentaire, le séchage des aliments (Feng et al., 2012), le domaine pharmaceutique (Alcázar et Oehlrich, 2010).

Parmi les techniques d'extraction utilisant des micro-ondes se trouvent l'extraction par solvant assisté par microondes, l'hydrodistillation assistée par microondes, extraction par microondes sans solvant, l'entraînement à la vapeur d'eau assisté par microondes (Sahraoui et al., 2011) et l'hydro diffusion par microondes (Périno-Issartier et al., 2013). L'utilisation de micro-ondes accélère le processus d'extraction et permet de réaliser un gain de temps et d'énergie (Veggi et al., 2012) ; (Bustamante et al., 2016).

Aussi 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. Ces modèles, pour la plupart, basés sur le transfert de matière solide fluide et pour certains évoquant des phénomènes de surface, ont été développés moyennant plusieurs hypothèses simplificatrices.

C'est dans ce contexte que nous nous proposons d'étudier dans un premier temps, le potentiel de généralisation de certains modèles existants ayant déjà fait objet d'applications spécifiques avec un nombre restreint de résultats expérimentaux ainsi que ceux développés au cours de cette thèse en vue d'argumenter la validité des hypothèses généralement admises. Pour la validation de ces modèles, une banque de données de 362 cinétiques a été constituée sur la base de travaux antérieurs rapportés dans la littérature. En second lieu, nous avons développé une approche innovante permettant d'évaluer la concentration instantanée en huile

essentielle en phase vapeur. Notons que cette grandeur n'a pas été évoquée dans les travaux antérieurs et qu'elle a été considérée comme négligeable par plusieurs auteurs.

Afin de pouvoir contrôler et optimiser la consommation énergétique au cours des extractions des huiles essentielles dans les procédés classiques et assistés par microondes, un indicateur d'efficacité énergétique est élaboré pour rendre compte de la consommation énergétique par unité de masse d'huile extraite et qui permettra de cibler les conditions opératoires optimales pour la mise en œuvre des procédés d'extraction. Pour ce faire, le cheminement du travail est alors comme suit :

Le premier chapitre sera consacré aux aspects théoriques et bibliographiques concernant les huiles essentielles en termes techniques d'extraction conventionnelles et innovantes, de leur composition, leur utilisation ainsi que leur marché mondial de ces produits.

Le second chapitre est une synthèse des travaux antérieurs relatifs à la modélisation mathématique qui énumère les plus importants modèles développés jusqu'à date et les plus appliqués pour la traduction des cinétiques d'extraction des huiles essentielles et la validation des résultats expérimentaux.

Le troisième chapitre portera sur la constitution d'une large banque de données des 362 cinétiques. L'application des modèles rapportés dans la bibliographie et ceux développés dans le cadre de ce travail a permis de juger de la validité des hypothèses émises et du potentiel de leur généralisation.

La modélisation mathématique des cinétiques d'extraction fera l'objet du quatrième chapitre qui inclura les phénomènes de surface et leur implication lors de l'extraction des huiles essentielles par le biais de modèles simples et combinés avec de la diffusion interne, ainsi que le développement d'un modèle traduisant la présence d'une résistance en phase fluide au cours de l'extraction.

Par la suite, un chapitre sera consacré à l'étude de l'évolution de la concentration en phase fluide afin de voir de plus près les phénomènes pouvant être impliqués dans les processus d'extraction et expliquer la variation des rendements obtenus selon les conditions opératoires.

Enfin un chapitre sera consacré au développement de modèles traduisant l'évolution de la consommation énergétique au cours des processus d'extraction. Un indicateur d'efficacité énergétique sera alors élaboré pour rendre compte de la consommation énergétique par unité de masse d'huile extraite et qui permettra de cibler les conditions opératoires optimales pour la mise en œuvre des procédés d'extraction.

Une conclusion générale clôturera ce travail en présentant un bilan de tous ce qui a été précédemment énoncés ainsi que quelques perspectives pouvant donner suite à ce travail.

CHAPITRE 1.

Les huiles essentielles et leurs méthodes d'extraction

L'utilisation et l'extraction des huiles essentielles remontent à plusieurs siècles et aux anciennes civilisations notamment la civilisation égyptienne et chinoise et ce pour différentes fins. A titre d'exemples, les Egyptiens utilisèrent ces huiles pour le cosmétique, la parfumerie ou même la médecine, de même l'histoire, sur les Grecques, les Chinois ou même les Indiens, a enregistré plus de 700 substances considérées comme efficaces pour la guérison. C'est au cours des XVIII^e et XIX^e siècles que les molécules contenues dans les plantes médicinales ainsi que leurs effets biologiques ont été identifiées (Hazem et Ippolito, 2017).

Au fil des années, l'intérêt pour ces huiles a augmenté et le marché des huiles essentielles a connu une évolution considérable avec des utilisations encore plus étendues notamment vers les préparations culinaires, les soins de beauté ainsi qu'à des fins de bien-être et diverses branches médicales, agroalimentaires et cosmétiques et tout cela grâce à leurs propriétés thérapeutiques, organoleptiques et odorantes.

Des procédés d'extraction et des recherches sont employés afin de valoriser les différents produits et composés volatils présents dans une plante et préserver la meilleure qualité possible avec des rendements meilleurs. Le choix d'une technique d'extraction dépend généralement de la matière première à traiter et du produit final désiré. Certaines méthodes sont anciennes et présentent quelques inconvénients économiques, c'est pourquoi de nouvelles méthodes dites innovantes ont été développées de sorte à permettre une réduction de la consommation énergétique, l'obtention de meilleurs rendements et la réduction du temps d'extraction (Rassem et al., 2016) ; (Camel, 2001) ; (Périno-Issartier et al., 2013).

1. Notions sur les huiles essentielles

1.1. Définitions des huiles essentielles

Selon l'ISO : « une huile essentielle est un produit obtenu à partir d'un matériau végétal par distillation avec de la vapeur d'eau ou à partir d'épicarpe des fruits par des procédés mécaniques ou par distillation sèche ». (AFNOR, 2000)

Selon Gehard Buchbauer (1994) : « l'huile essentielle est plus ou moins des substances volatiles avec plus ou moins d'impact odorant, produite soit par entraînement à la vapeur d'eau ou par distillation sèche ou par des traitements mécaniques d'une seule espèce » (Baser et Buchbauer, 2010).

L'huile essentielle peut alors être définie comme étant un mélange de composés volatils d'arômes et non volatils à partir d'une plante, à la température ambiante ils sont sous forme de liquide concentré, hydrophobe mais plus au moins soluble dans les solvants organiques tels que l'éther ou l'alcool, moins dense que l'eau mais plus visqueux. Elle est non inflammable et non toxique. L'huile est dite essentielle dans la mesure où elle porte un parfum distinct et représente l'essence du végétal en question, (Baser et Buchbauer, 2010).

Toutefois il faudrait attirer l'attention sur la présence d'autres types de produits naturels issus des extractions par d'autres procédés que ceux de la définition imposée par AFNOR et ayant plusieurs similarités avec les huiles essentielles. Par ailleurs Bruneton (Bruneton, 1993) a défini les termes les plus couramment utilisés dans le domaine tels que :

- **Concrète** : ce sont des extraits avec une odeur spécifique obtenus d'une matière végétale fraîche par extraction par un solvant non aqueux suivi de l'élimination de ce dernier par des procédés physiques.
- **Résinoïde** : extrait à odeur caractéristique obtenu à partir d'une matière naturelle sèche par extraction à l'aide d'un solvant non aqueux.
- **Pommade florale** : est un corps gras parfumé obtenu à partir des fleurs obtenues soit par enfleurage à chaud (par digestion ou immersion des fleurs dans le corps gras fondu) soit par enfleurage à froid (par diffusion des constituants odorants des fleurs dans le corps gras).
- **Absolue** : obtenue à partir d'une concrète, d'une pommade florale ou même d'une Résinoïde lors d'une extraction par éthanol à température ambiante ; la solution éthanolique obtenue est généralement refroidie et filtrée dans le but de supprimer les cires.

1. 2. Localisation des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont extraites à partir de différents organes vivants de la plante tels que les fleurs, les feuilles, les tiges, les racines, les graines, l'écorce. Elles représentent moins de 5% du poids du végétal et elles se trouvent emmagasinées dans des cellules sécrétrices avec une composition différente qui peut parfois varier selon sa localisation (Bakkali et al., 2008). Il existe environ 60 familles botaniques d'où sont issues ces huiles qui à leur tour peuvent se placer dans deux types de dépôts dans le végétal, exogènes et endogènes. (Baser et Buchbauer, 2010)

Dépôt exogène, structure sécrétrice externe appelée poils sécréteurs ou trichomes. Il se trouve à la surface de la plante. Ce type de cellules est appelé trichome glandulaire et est responsable de la production des composés volatils donnant l'aspect odorant de la plante, mais aussi des substances pouvant faire fuir ou attirer les parasites (Baser et Buchbauer, 2010). Les familles de plantes connues pour avoir ce type de dépôt sont les lamiacées sous deux types majeurs les poils peltés et les poils capités (Maggi et al., 2010). Nous citons comme exemple : le basilic, la lavande, la mélisse, origan, menthe.

Dépôt endogène, l'huile se trouve au sein de la plante à l'intérieur des organes du végétal qui peuvent être sous forme de cavités, des canaux sécréteurs ou des idioblastes. Les canaux sécréteurs sont composés de grands espaces intercellulaires formés à leur tour par la séparation des cellules voisines (cellules vivantes) ou la désintégration des cellules (cellules mortes), on les retrouve dans les astéracées, pinacées, apiacées et conifères. Les cavités appelées aussi poches sécrétrices peuvent se présenter généralement sous forme de sphère et se trouvent dans les familles de plantes myrtacées et rutacées. Quant aux idioblastes, ce sont des cellules individuelles qui produisent de l'huile essentielle à grande quantité et qui est

retenue dans les cellules. Ceci peut s'observer dans plusieurs types de fleurs telles que la rose, le jasmin ou la violette (Baser et Buchbauer, 2010). Dans le tableau 1.1 sont donnés des exemples d'extraction des huiles essentielles à partir des différentes parties des plantes.

Tableau 1. 1. Parties des plantes utilisées en extraction des huiles essentielles.

Parties de la plante	Plantes	Famille botanique	références
Fleurs	<i>Lavandula officinalis</i> Mill.	Lamiacée	(Laib, 2012)
	<i>Salvia officinalis</i> L.	Lamiacée	(Veličković et al., 2001)
	<i>Matricaria chamomilla</i> L.	Astéracée	(Gawde et al., 2014)
	<i>Citrus aurantium</i> L.	Myrtacée	(Ammar et al., 2014)
	<i>Mentha spicata</i> L.	Lamiacée	(Benyoussef et al., 2005)
Feuilles	<i>Rosemarinus officinalis</i> L.	Lamiacée	(Filly et al., 2014)
	<i>Cymbopogon flexuosus</i> Nees.	Poacée	(Desai et al., 2014)
	<i>Ocimum basilicum</i> L.	Lamiacée	(Cassel et al., 2009)
	<i>Genus origanum</i> L.	Lamiacée	(Bayramoglu et al., 2008)
	<i>Eucalyptus grandis</i>	Myrtacée	(Kabuba et Huberts, 2009)
	<i>Thymus vulgaris</i> L.	Lamiacée	(Golmakani et Rezaei, 2008)
Graines	<i>Coriandrum sativum</i> L.	Apiacée	(Smallfield et al., 2001)
	<i>Foeniculum vulgare</i> Mill.	Apiacée	(Kapas et al., 2011)
	<i>Pimpinella anisum</i> L.	Apiacée	(Benyoussef et Saibi, 2013)
	<i>Cumin cyminum</i>	Apiacée	(Al-Hilphy et al., 2015)
Ecorces	<i>Citrus sinensis</i> L	Rutacée	(Boukroufa et al., 2015)
	<i>Citrus limon</i> L.	Rutacée	(Golmakani et Moayyedi, 2015)

1. 3. Composition chimique de l'huile essentielle

L'huile essentielle est un mélange complexe de plusieurs dizaines de composés organiques à différentes concentrations avec généralement pas plus de 3 composés majeurs qui confèrent à l'huile ses propriétés biologiques (Bakkali et al., 2008). Elle peut contenir plus d'une centaine de molécules chimiques et ses composés sont des dérivés hydrocarbonés complexes qui comportent de l'hydrogène (H), du carbone (C) et de l'oxygène (O), ils sont donc généralement identifiables grâce aux méthodes d'analyse courantes telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et liquide (HPLC) couplées à la spectrométrie de masse (MS) (Dima et Dima, 2015). Ils se répartissent principalement en deux groupes à savoir le groupe des terpénoïdes et le groupe des aromatiques et aliphatiques.

1. 3. 1. Les terpènes

C'est la plus large classe de composés volatils pouvant être retrouvés dans les plantes et peut couvrir jusqu'à 90% du poids de l'huile essentielle, ils font partie des métabolismes secondaires de la plante en particulier dans les conifères et les agrumes. C'est une famille d'hydrocarbures oxygénés pouvant avoir plusieurs cycles insaturés (notamment les alcools, aldéhydes, cétones, ester), avec la présence d'au moins dix carbones résultant de la condensation de plusieurs isoprènes C₅H₈. Parmi ces composés se trouvent des mono terpènes

(C₁₀), di terpènes (C₂₀) et des sesquiterpènes (C₁₅) (Reyes-Jurado et al., 2015). Mais dans les huiles essentielles ce sont les monoterpènes et les sesquiterpènes qu'on retrouve en majorité.

Les mono terpènes consistent en plusieurs fonctions à savoir : des carbures, des alcools, des aldéhydes, des cétones, des éthers et des esters, et sont responsables dans certaines plantes du caractère odorant. Ce sont des structures à 10 carbones qui peuvent être acycliques (myrcène, ocimènes), monocycliques (α et γ -terpinène, ρ -cimène) ou bicycliques (pinène, sabinène, camphène). Les sesquiterpènes qui sont basés sur l'assemblage de trois unités d'isoprènes (C₁₅) peuvent s'étendre en chaîne et former donc plusieurs structures différentes. Ils sont difficiles à extraire des plantes aromatiques car ce sont des molécules dites «lourdes» et n'apparaissent qu'en milieu, voire en fin de distillation. La plupart d'entre eux présentent des propriétés antiseptiques et bactéricides. Nous regroupons dans la figure 1.1 quelques exemples de composés chimiques rencontrés dans cette catégorie (Bakkali et al., 2008).

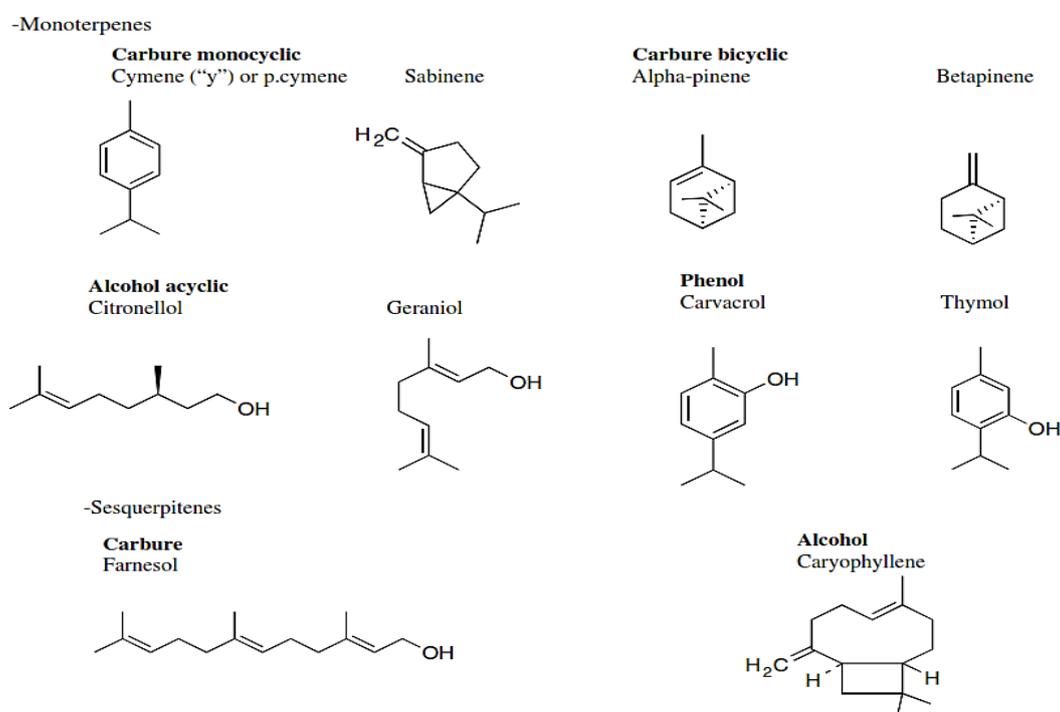


Figure 1. 1. Structure chimique de quelques composés terpéniques

1. 3. 2. Les composés aromatiques

Ce sont des composés non volatils dérivés du phénylpropane. Ils sont issus d'un métabolisme secondaire qu'est l'acide shikimique. Cette classe comprend des composés très odorants et peuvent être responsables du caractère organoleptique des huiles essentielles comme la vanilline, l'anéthol ou l'eugénol. Leur synthèse est différente de celle des terpènes et se produit dans les différentes parties de la plante mais ils peuvent toutefois coexister avec ces derniers. Les principales familles botaniques sources de ces molécules sont les lamiacées, apiacées, myrtacées et rutacées (Bakkali et al., 2008). Parmi ces composés on retrouve les flavonoïdes et composés aromatiques oxygénés tel que les aldéhydes aromatiques et les acides benzoïques.

Les huiles essentielles peuvent également renfermer d'autres composés tels que les acides gras, les lactones ou des produits issus de processus de dégradation. De plus Bassolé et Juliani ont étudié l'effet de l'interaction entre les différents composés des huiles essentielles sur l'activité antimicrobienne de ces derniers. Les résultats ont montré que selon la nature et le type de groupement fonctionnel de la molécule il peut y avoir des effets antagonistes, additifs ou synergiques où généralement les structures similaires mènent à des effets additifs tandis que les effets antagonistes sont plutôt observés entre molécules hydrocarbonées mono-terpéniques oxygénées et non oxygénées (Bassolé et Juliani, 2012).

Les propriétés de ces composés peuvent toutefois changer entre ce qu'elles sont dans la plante et une fois extraite, selon comment que l'huile est extraite (la méthode d'extraction), quand (la saison) et où (la zone géographique) la plante est cultivée (Reyes-Jurado et al., 2015).

1. 4. Utilisation des huiles essentielles

Les huiles essentielles ont démontré leur importance industrielle depuis des décennies. Grâce à leurs multiples propriétés odorantes et thérapeutiques mais aussi antimicrobiennes, ces huiles ont des applications très variées et modernes qui sont à leur tour liées à la source de l'huile essentielle, sa méthode d'extraction et sa qualité (Naeem et al., 2018).

1. 4. 1. Usage des huiles pour leurs propriétés odorantes

Cette caractéristique est principalement recherchée dans le cosmétique et la parfumerie. En effet, la grande variété aromatique des huiles essentielles attire les industriels qui veulent se démarquer par le rendu du mélange de ces différentes grandes molécules aux propriétés organoleptiques. On la retrouve alors dans les produits détergents, savonnerie, les parfums et désodorisants. L'alimentaire aussi utilise les huiles essentielles pour cette particularité qui donne à la fois odeur et saveur notamment dans les boissons, les additifs aromatiques tels que les épices et les huiles des fleurs d'oranger et de rose (Li et al., 2014).

1. 4. 2. Usage des huiles pour leurs propriétés médicinales et thérapeutiques

Les huiles essentielles présentent plusieurs propriétés médicinales c'est d'ailleurs la principale raison de leur usage depuis des millénaires et a fini par attirer beaucoup d'attention durant les dernières décennies lorsque la science a permis de déterminer la fonction de toutes les molécules retrouvées dans ces huiles. De manière générale, les plantes appartenant à la même famille possèdent les mêmes propriétés médicinales et thérapeutiques. Dans le tableau 1.2 sont rapportés les principales propriétés médicinales attribuées à différentes familles botaniques.

L'aromathérapie, qui d'après son nom consiste en une thérapie par des arômes est une branche qui regroupe plusieurs autres. D'abord l'aromathérapie cosmétique qui offre des soins hydratants nettoyant et tonifiant pour différentes parties du corps. Les huiles sont aussi utilisées pour faire des massages relaxants (Babar et al., 2015). Ces huiles se retrouvent aussi en aromathérapie médicale ou plus généralement connue sous le nom de phytothérapie pour

leurs propriétés antifongiques, antivirales, antibactériennes, analgésiques, anesthésiants...etc. tel que rapporté dans le tableau 1.2. (Raut et Karuppayil, 2014).

Tableau 1. 2. Propriétés médicinales des huiles essentielles de quelques familles botaniques (Raut et Karuppayil, 2014)

Familles botaniques	Propriétés médicinales	Exemples de plantes à huile essentielle
Apiécées	Antibactérienne, antifongique, anticancéreuse, antiviral, antidiabétique	Grains de Carvi, céleri, fenouil, cumin, coriandre
Astéracées	Antifongique, anticancéreux, antiviral	Artémise, armoise, estragon
Lamiacées	Antibactérienne ; Antifongique ; Anticancéreuse ; Antiviral ; Antidiabétique ; Anti-inflammatoire ; Antioxydant	Origan, mélisse, sauge, lavande, romarin, menthe
Myrtacées	Antibactérienne, antifongique, anticancéreuse, antiviral ; Anti-inflammatoire, Anti protozoaire	Clou de girofle, noix de ; muscade, eucalyptus
Rutacées	Antibactérienne, antifongique, anticancéreuse	Citron, orange, pamplemousse

1. 4. 3. Usage des huiles essentielles pour la préservation alimentaire

Du fait de leur fort impact antimicrobien, les huiles essentielles sont utilisées comme des agents préservatifs dans la production alimentaire, que ce soit les fruits et légumes ou même les viandes afin de freiner ou même éliminer les organismes nuisibles. Toutefois l'effet inhibiteur des huiles essentielles est fortement lié aux conditions de stockage et la nature de l'aliment (Li et al., 2014 ; Calo et al., 2015).

1. 4. 4. Toxicité et danger des huiles essentielles

Bien que les huiles essentielles soient non toxiques pour les petites doses recommandées et aussi moins nocifs que les produits synthétiques, leur composition terpénique et oxygénée les rend facilement oxydables, les huiles essentielles peuvent présenter des risques de toxicité et causer des effets indésirables au corps humain tels que des allergies ou des inflammations cutanées c'est pourquoi leur usage est généralement accompagné d'une dilution ou d'association avec d'autres huiles essentielles ou végétales, ou même avec du lait ou miel. (Bakkali et al., 2008 ; Raut et Karuppayil, 2014). Toutefois certains composés retrouvés dans certaines huiles peuvent avoir des effets néfastes. Par exemple les huiles riches en safroles sont restreintes à l'usage alimentaire à cause de leurs effets carcinogènes ou génotoxiques. Aussi les huiles contenant de l'estragole sont restreintes car elle est considérée comme substance carcinogène (Hashemi et al., 2018).

1.5. Marché mondial des huiles essentielles

Le nombre d'huiles essentielles extraites jusqu'à date avoisine les 3000 huiles, parmi lesquelles 300 ont une importante valeur commerciale (Bakkali et al., 2008). La production mondiale d'huiles essentielles a été estimée en 2017 à plus de 150 000 tonnes évaluées à environ 6 milliards de dollars américains, ce qui représente un triplement du volume depuis 1990 (45 000 tonnes), dont 50% depuis 2007. Certaines huiles essentielles peuvent atteindre

une production annuelle de plusieurs milliers de tonnes tandis que d'autres ne dépassent pas quelques dizaines de kilogrammes (Baser et Buchbauer, 2010).

L'analyse du marché international des huiles essentielles a révélé que les principaux producteurs de ces huiles à travers le monde sont la Chine et l'Inde, suivies de l'Indonésie, du Sri Lanka et du Vietnam. Alors qu'en Afrique c'est le Maroc, la Tunisie, l'Égypte et l'Algérie qui se trouvent en haut de liste, mais aussi plusieurs autres pays à travers le monde prennent part à cette production comme les Etats unis, le Canada et le Mexique ainsi que certains pays d'Europe (Barbieri et Borsotto, 2018).

Quant aux huiles les plus retrouvées dans le marché, trois principales cultures d'huiles essentielles se trouvent en tête de liste à savoir celle d'orange, de menthe et de citron, qui rassemblent ensemble environ 100 000 tonnes ce qui représente plus des deux tiers de la production totale d'huiles essentielles comme c'est représenté sur la figure 1.2 (Krausz, 2015). Par ailleurs, l'Algérie compte une production annuelle en agrumes assez intéressante estimée à 13 443 tonnes en 2016-2017 (ONS, 2018).

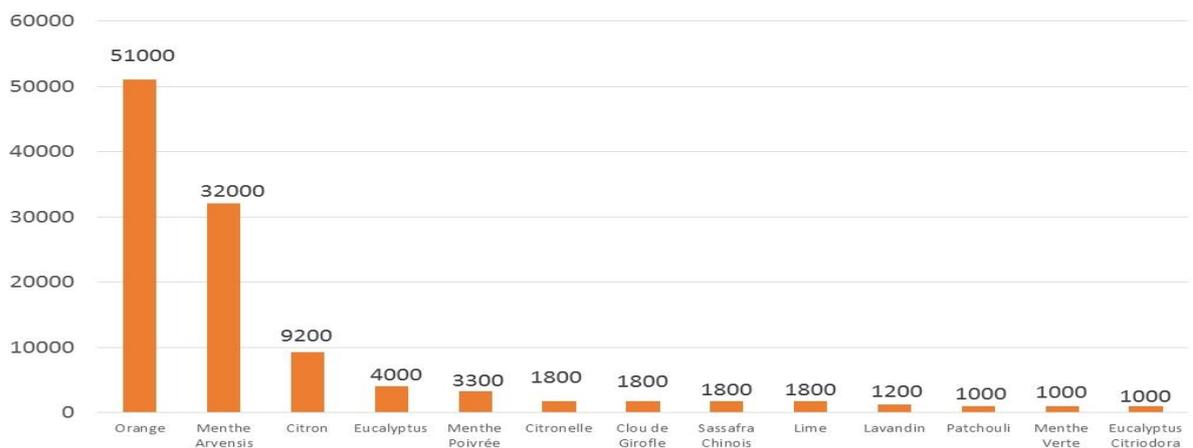


Figure 1. 2. Production mondiale annuelle d'huiles essentielles (en tonnes) (Krausz, 2015).

L'Algérie grâce à sa position géographique et à la diversité climatique de ses territoires, détient une large variété d'espèces botaniques dispersées à travers le pays. Mais d'après le rapport émis par l'Institut National de la Recherche Agronomique d'Algérie (INRAA) sur l'état des ressources phytogénétiques pour l'alimentation et l'agriculture en 2006, sur les 1 600 espèces spontanées cultivées, l'Algérie n'en utilise que 1% (INRAA, 2006). De plus, bien que quelques exportations aient commencé à avoir lieu à partir de l'an 2002, ces dernières sont minimales et les échanges commerciaux du domaine des huiles essentielles sont primés par les importations.

2. Les méthodes d'extraction des huiles essentielles

2.1. Paramètres influençant l'extraction des huiles essentielles

Lors du transfert du soluté de la phase solide vers le fluide qui permet l'extraction, plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour le choix de la méthode d'extraction à savoir la matière végétale solide, le soluté, le solvant utilisé ainsi que les conditions opératoires.

2.1.1. Influence de la matière végétale et la taille des particules

Tout comme la qualité de l'huile essentielle est influencée par la saison, la provenance, la maturité et la partie de la plante dont s'est faite l'extraction, les traitements physiques que subit la matière végétale sont aussi des facteurs importants à prendre en compte lors de l'extraction. Ainsi, réduire la taille des particules par un broyage augmente la surface d'échange, mais une taille trop petite peut causer des agglomérations ou bien une imperméabilité du lit d'extraction. (Hashemi et al., 2018).

2.1.2. Influence du soluté

Chaque soluté a une structure moléculaire spécifique dépendamment de sa composition qui alors peut influencer la diffusion. Sa localisation et sa répartition dans le solide ainsi que sa liaison avec la matière végétale et ses autres constituants peuvent influencer le mécanisme d'extraction ainsi que les phénomènes le régissant (Camel, 2001).

2.1.3. Influence des conditions opératoires

La température, la pression, le temps d'extraction et l'agitation sont tous des paramètres primordiaux dans le fonctionnement d'une unité d'extraction des huiles essentielles. L'augmentation de la température croît la solubilité de la solution et réduit sa viscosité, elle facilite ainsi la diffusion mais une exposition longue à de hautes températures risque d'affecter les composés thermosensibles et influencer sur la composition de l'huile (Pornpunyapat et al., 2011). La réduction de la pression entraîne une baisse de la température d'ébullition et de condensation toutefois sa variation influe aussi sur la composition de l'huile essentielle (Barros et al., 2016). L'agitation quant à elle, permet le maintien des particules en suspension dans le solvant et améliore alors le transfert de matières à l'interface.

2.2. Les procédés d'extraction des huiles essentielles

Le choix du procédé adéquat dépend du produit à extraire et des composés à valoriser, tout en évitant la dégradation de la matière végétale et ses constituants. De ce fait, certains paramètres sont à prendre en compte entre autres ceux cités dans la section 2.1. Nous regroupons dans la figure 1.3 les principaux produits obtenus par différentes méthodes d'extraction.

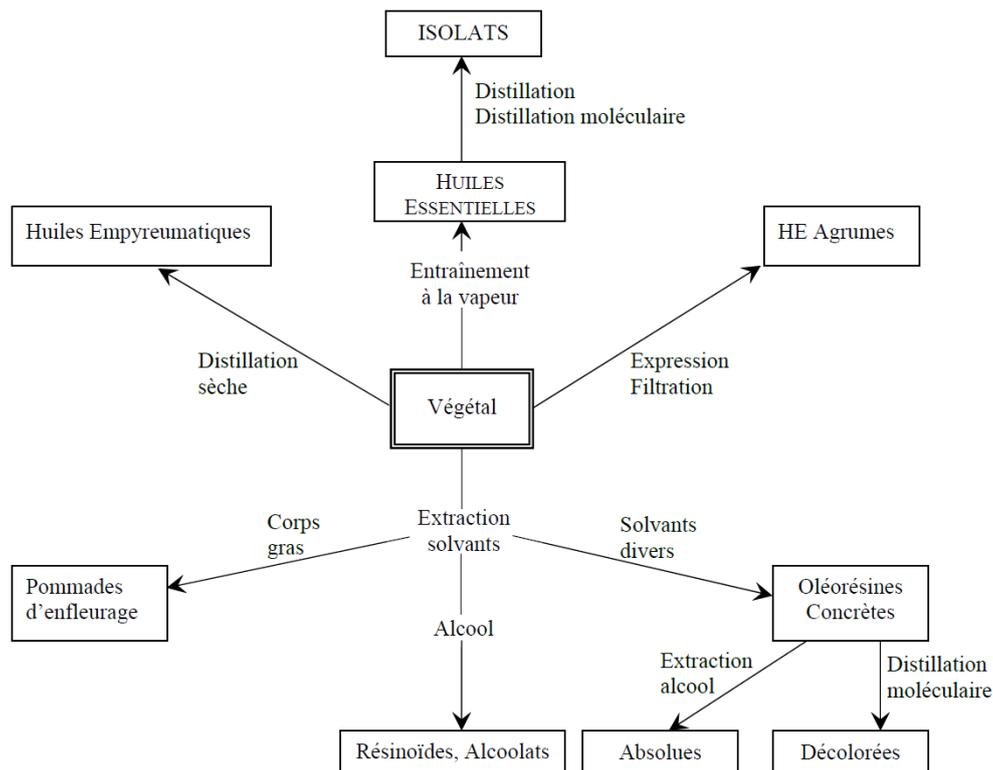


Figure 1. 3. Les produits obtenus selon les méthodes d'extraction (Peyron, 2003)

2.2. 1. Les procédés classiques

2.2.1.1 L'hydrodistillation

Ce procédé compte parmi les plus anciennement utilisés, et continue jusqu'à ce jour d'être appliqué pour l'extraction des huiles essentielles et autres composés aromatiques et ce, autant pour sa simplicité de réalisation que pour les bons rendements qu'il permet d'obtenir.

L'hydrodistillation (HD) consiste en l'immersion totale ou partielle de la matière végétale sèche ou fraîche dans une eau portée à ébullition et généralement à pression atmosphérique le tout dans un alambic. Cette chaleur engendre le gonflement et/ou l'éclatement des parois cellulaires permettant la libération du soluté riche en molécules odorantes contenues dans les cellules végétales vers l'eau formant ainsi un mélange azéotropique (composés volatils et vapeur d'eau). Ce mélange distille ensuite à travers un condenseur où il est refroidi puis l'huile est séparée de l'eau florale par différence de densité (Rassem et al., 2016). Dans le cas où cette eau serait recyclée on parle alors d'hydrodistillation avec cohobage et représenterait alors un système « Clevenger » tel que le suggère la pharmacopée européenne. Le schéma de cette méthode est représenté dans la figure 1.4.

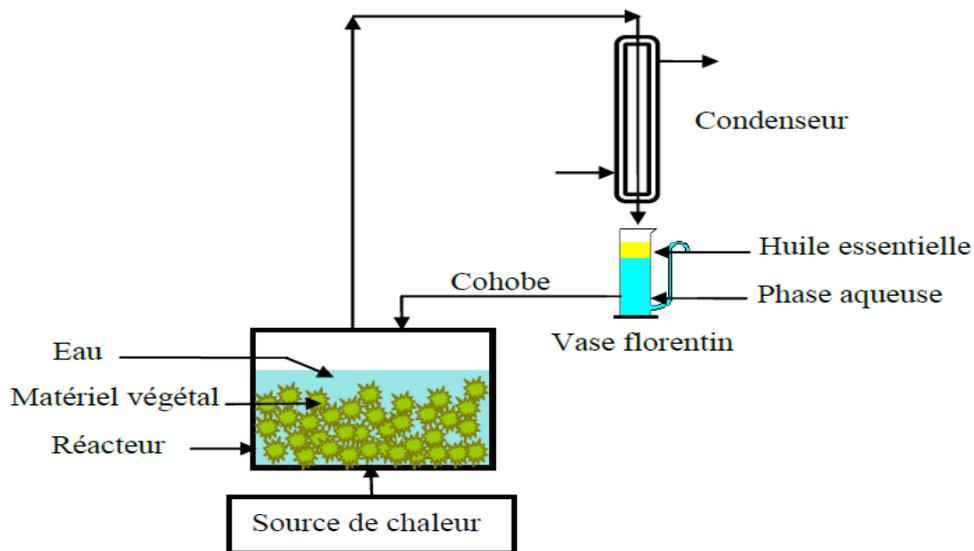


Figure 1. 4. Schéma de principe du procédé d'hydrodistillation

L'hydrodistillation connaît des temps d'extraction très variables et souvent très longs, pour y remédier des chercheurs ont développé une technique dite turbo-distillation qui consiste à injecter un agitateur dans le mélange durant tout le processus tout en recyclant l'eau florale condensée. Cette technique est notamment utilisée pour les plantes difficilement distillables telles que le bois et les racines (Li et al., 2014) (figure 1.5).

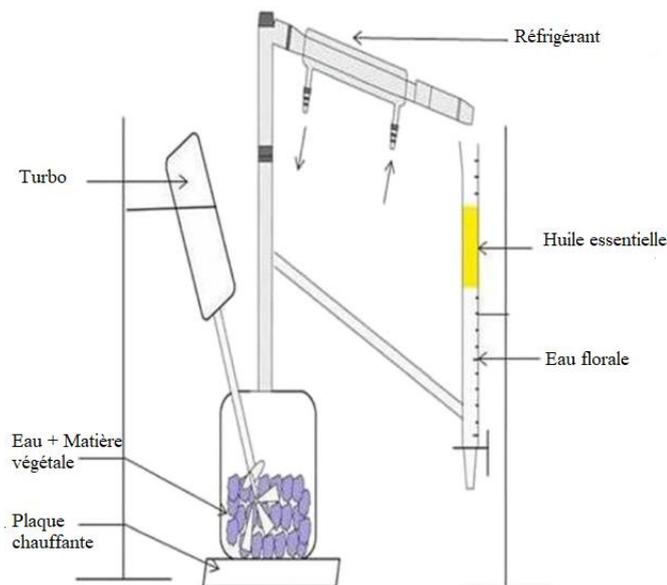


Figure 1. 5. Schéma de principe d'une turbo-distillation.

2.2.1.2 L'entraînement à la vapeur d'eau EVE et l'hydro-diffusion HDF

Cette méthode est aussi ancienne que l'hydrodistillation et officiellement approuvée pour l'isolation des huiles essentielles et reste parmi les plus utilisées (Luque-de-Castro et al., 1999), mais à sa différence elle ne met pas la matière végétale en contact direct avec l'eau,

elle est plutôt considérée comme un lit placé sur un support perforé traversé par une vapeur ascendante.

Lorsque la vapeur passe à travers le lit végétal, certaines cellules subissent un gonflement et/ou l'éclatement des cellules et libèrent les composés volatils qui seront entraînés avec la vapeur. Le mélange est ensuite acheminé vers le condenseur avant d'être séparé en deux phases l'une aqueuse (de l'eau) et l'autre organique (de l'huile essentielle).

Cette méthode opère en général à pression atmosphérique et à température d'ébullition de l'eau à 100°C mais pourrait être réalisée sous pression selon la difficulté d'extraction (Li et al., 2014). Cette méthode permet d'éviter l'hydrolyse et la dégradation de la matière qui pourrait être observée en HD (Reyes-Jurado et al., 2015).

Quant à l'Hydro-diffusion (HDf), c'est une variante de l'entraînement à la vapeur d'eau où le flux de vapeur est descendant. Cette méthode présente plus d'avantages que l'EVE. De même, cette méthode a plus d'avantages que l'HD car il y a absence d'hydrolyse puisqu'il n'y a pas de contact avec une eau bouillante et peut donner de meilleurs rendements (Bhowon et al., 2013). Les figures 1.6 et 1.7 représentent les schémas de l'entraînement à la vapeur d'eau et de l'hydro-diffusion respectivement.

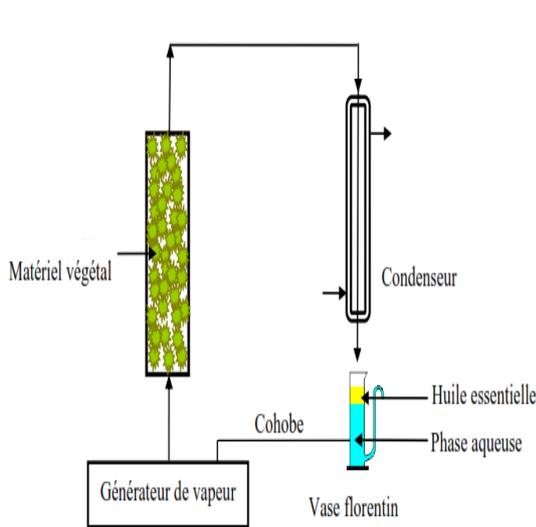


Figure 1. 6. Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur d'eau

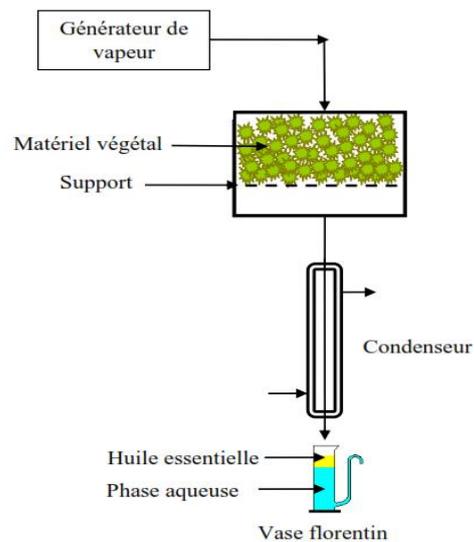


Figure 1. 7. Schéma de principe de l'hydro-diffusion

2.2.1.3 Expression à froid EF

Les huiles essentielles de fruits d'hespéridés ou encore d'agrumes ont une très grande importance dans l'industrie des parfums et des cosmétiques et l'expression à froid est une méthode d'extraction sans chauffage réservée à ces derniers. Le principe de cette technique est basé sur la rupture ou la dilacération des parois des sacs oléifères contenues dans l'écorce des fruits et sur la pression du contenu de ces sacs sur les parois qui conduit à la libération de l'essence.

Alors que jusqu'à une époque récente, l'huile essentielle constituait le produit majeur obtenu à partir des fruits de *Citrus*, désormais c'est le jus qui représente le produit le plus important, l'huile essentielle étant devenue un sous-produit de la production de jus de fruits d'agrumes. De plus, l'expression de type manuel dite « à l'éponge » a laissé place à des procédés beaucoup plus industrialisés et mécanisés afin de diminuer les coûts, d'augmenter les rendements et de préserver le fruit en vue de l'extraction de son jus.

L'extracteur de l'Institut des Fruits et Agrumes Coloniaux (IFAC) a mis au point en 1952 une machine permettant l'expression à froid de l'huile essentielle des hespéridés sans emploi d'eau, ce qui évite ainsi des altérations telles les hydrolyses ou les solubilisations de certaines classes de composés aromatiques. Le principe de cette machine est basé sur l'ouverture des sacs oléifères par éclatement sous l'effet d'une dépression. L'huile essentielle est ensuite entraînée par un jet d'eau avant d'être séparée de la phase aqueuse par centrifugation. La machine poly citrus est l'une des plus récentes sur le marché. Elle est constituée de la combinaison d'un extracteur d'huile essentielle et d'un extracteur de jus. Pour l'extraction de l'essence on utilise le principe de l'abrasion des sacs oléifères et pour l'obtention du jus, le principe du pressage de la moitié du fruit (Dugo et Di-Giacomo, 2002).

2.2.2. Les procédés innovants

Plusieurs technologies innovantes ont vu le jour au cours des dernières années dans les procédés d'extraction des huiles essentielles et ce afin de corriger ou du moins réduire les multiples inconvénients des méthodes conventionnelles (hydrolyse, dégradation) et pour mieux répondre à la demande en produits naturels de meilleure qualité et des extractions plus efficaces. Ces dernières sont plus respectueuses de l'environnement et sont conçues dans le but d'augmenter l'efficacité et la cinétique des extractions, ainsi que pour réduire le temps d'extraction, la quantité de solvant, la consommation énergétique et donc l'émission de CO₂ dans l'environnement.

2.2.2.1. Extraction par chauffage aux ultrasons

Cette technique fut développée en 1950 à l'échelle laboratoire, elle permet une extraction sélective et intensifiée des huiles essentielles lorsqu'elle est combinée avec des méthodes conventionnelles telles que l'hydrodistillation ou l'extraction par solvant (Rassem et al., 2016). Lorsque la matière végétale est immergée dans l'eau ou un autre solvant organique, celle-ci est aussi exposée à des ondes ultrasons qui permettraient une extraction plus rapide des constituants (Figure 1.8).

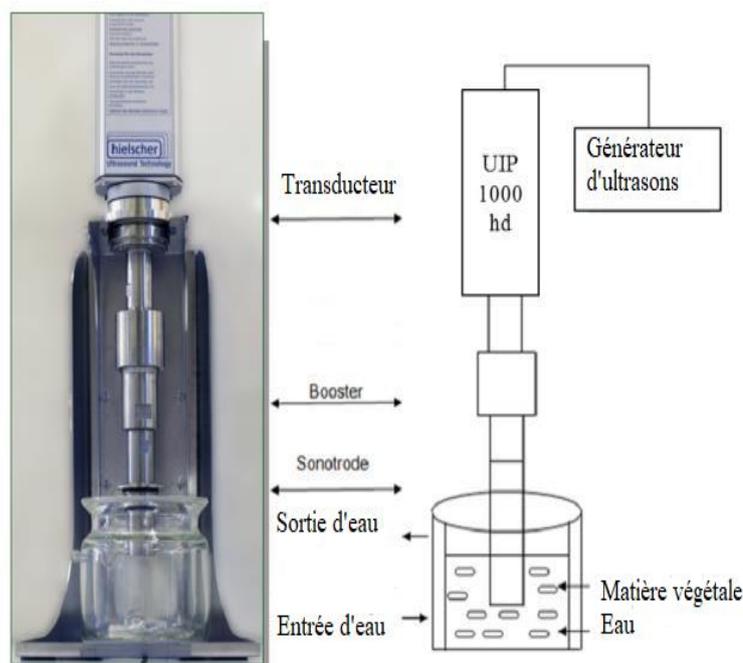


Figure 1. 8. Schémas de principe d'une extraction assistée par ultrasons

Les ultrasons ont une plage de fréquences allant de 20kHz à 1GHz, ils traversent les différents états de la matière en induisant des phases d'expansion et de compression. Ce processus produit un effet dit cavitation i.e. la production, le développement et le dégonflement des bulles. Ce phénomène est dû, sous l'effet d'ondes de pression et dépression successives dans le liquide, à l'apparition de zones alternativement comprimées et dilatées. Les bulles vont croître pendant les phases de dilatation et diminuer pendant les phases de compression. La répétition de cycles va conduire à l'implosion des bulles de cavitation, libérant ainsi une grande quantité d'énergie (Azmir et al., 2013). Si ces bulles se situent près d'une surface solide, alors le dégonflement sera asymétrique et l'implosion qui en résulte produit des jets de liquide ultra rapide (moins d'une microseconde) projetés vers la surface du solide. Dans le cas d'une matière végétale, ces jets de liquide ultrarapides transpercent la paroi du végétal et va ainsi permettre la libération des molécules dans le milieu liquide (Chemat et al., 2017).

L'avantage principal de cette méthode est que l'énergie ultrasonique facilite l'entraînement des composés organiques et inorganiques à partir des matrices solides. Elle permet aussi un gain de temps, une cinétique plus rapide du fait du rapide transfert d'énergie, une extraction sélective, une réduction de la taille des équipements et un meilleur rendement. (Chemat et al., 2008). De plus, la présence d'une agitation mécanique supplémentaire permet d'améliorer le transfert de matière et d'empêcher la formation d'un film autour de la matrice végétale où une résistance peut être localisée.

Comme pour toutes méthodes d'extraction, plusieurs facteurs peuvent influencer l'efficacité du procédé, certains sont liés à la plante tel que la dispersion du solide et la taille des particules, d'autres concernent les conditions opératoires tel que la fréquence appliquée, la température, la pression et le temps de sonication (Reyes-Jurado et al., 2015).

2.2.2.2. Extraction assistée par le chauffage microondes

Les microondes sont des radiations électromagnétiques dont les fréquences se trouvent être entre 300MHz et 300GHz, mais les seuls accessibles et utilisés dans tous les domaines sont 0.915 et 2.45 GHz et ceci afin d'éviter les dommages thermiques pouvant affecter les tissus irradiés ainsi que pour éviter les interférences avec les radars. Ces radiations causent le mouvement des molécules dû à la migration des ions et la rotation des dipôles. A 2.45 GHz, fréquence utilisée dans les systèmes commerciaux, l'alignement des molécules, qui réfère d'ailleurs à la rotation dipolaire, suivi par un retour vers l'état désordonné se produit $4.9 * 10^9$ fois par seconde ce qui rend le chauffage rapide (Chemat et Cravotto, 2013). (Figure 1.9).

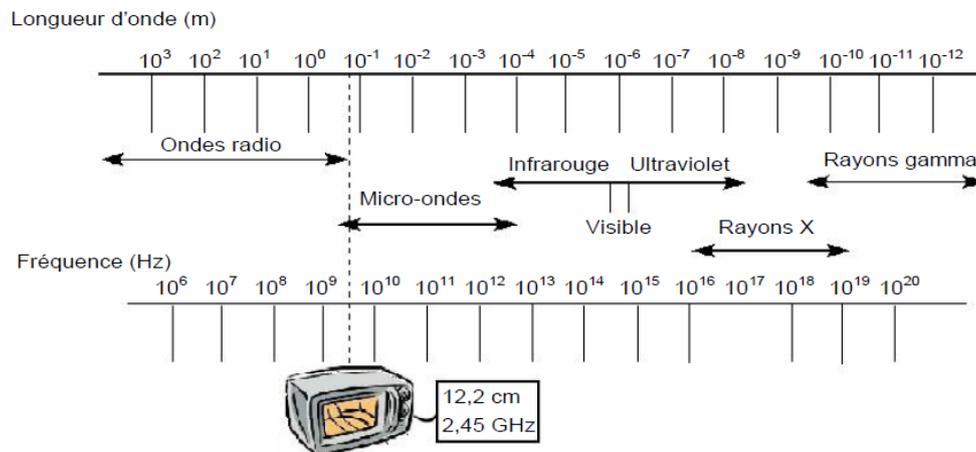


Figure 1. 9. Spectre des longueurs d'ondes électromagnétiques

La conversion des microondes en chaleur dépend principalement et proportionnellement de la permittivité relative et la perméabilité des composés ainsi que du moment dipolaire du milieu, puisque suite aux frottements des dipôles, un dégagement de chaleur se produit.

Quant à l'extraction par microondes, elle consiste en l'usage des radiations microondes comme source de chauffage du mélange solvant-matière végétale. Ce chauffage, grâce au mouvement dipolaire des particules et la conductance ionique de la matière, se produit depuis le cœur de la matière vers sa surface ce qui conduit à des extractions rapides. Généralement le solvant est choisi de sorte à pouvoir absorber ses ondes mais ces dernières peuvent aussi être absorbées seulement par la matrice lui permettant alors de dégager le soluté contenu en elle vers le solvant froid. (Camel, 2001). Ce mode de chauffage est schématisé dans la figure 1.10.

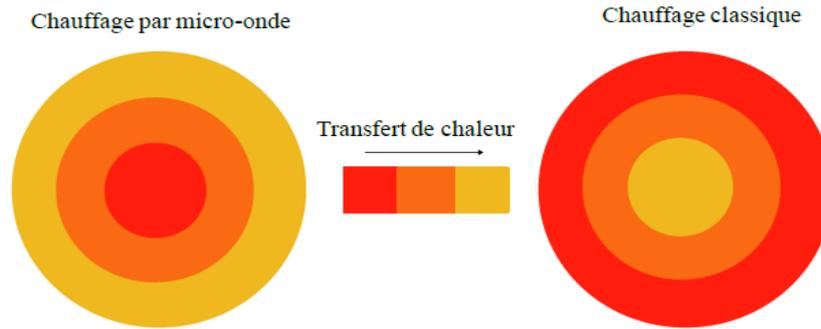


Figure 1. 10. Transfert de chaleur dans un chauffage classique versus par microondes

Plusieurs méthodes ont été associées à un chauffage microondes et sont énumérées ci-après.

2.2.2.2.1. L'hydrodistillation assistée par microondes (HDAM)

Cette technique consiste à placer dans l'enceinte du four micro-ondes le ballon contenant l'eau et la matière végétale. Les vapeurs produites sont condensées à la sortie du four et l'huile est séparée de la phase aqueuse par décantation. Cette méthode d'extraction a pour avantage de réduire le temps d'extraction (Figure 1.11).

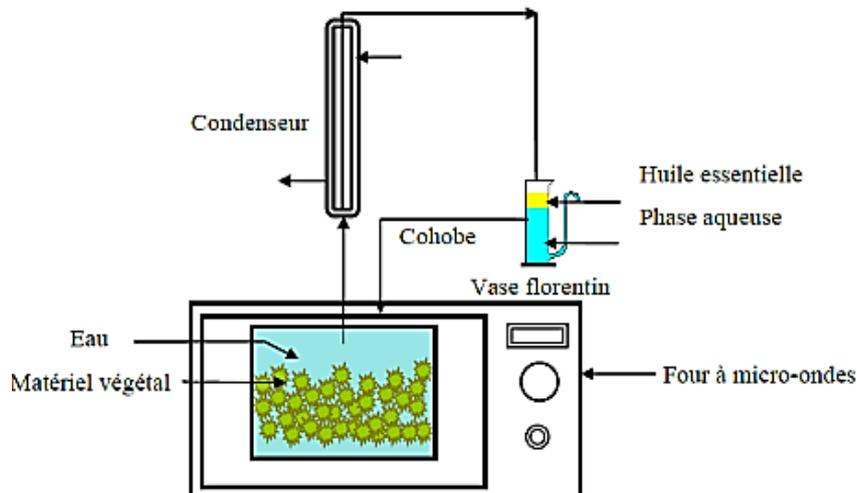


Figure 1. 11. Schéma de principe d'hydrodistillation assistée par microondes

2.2.2.2.2. L'extraction sans solvant assistée par microondes (ESSAM)

Cette méthode brevetée en 2004 par Chemat et ses collaborateurs (Chemat et al., 2004). Dans ce cas, la matière végétale fraîche est placée dans un ballon qui est mis dans un four micro-ondes sans ajout d'eau. Le ballon est relié à un réfrigérant dans lequel passe le flux de vapeur provenant du ballon, assurant un taux d'humidité constant tout au long de l'extraction. (Figure 1.12).

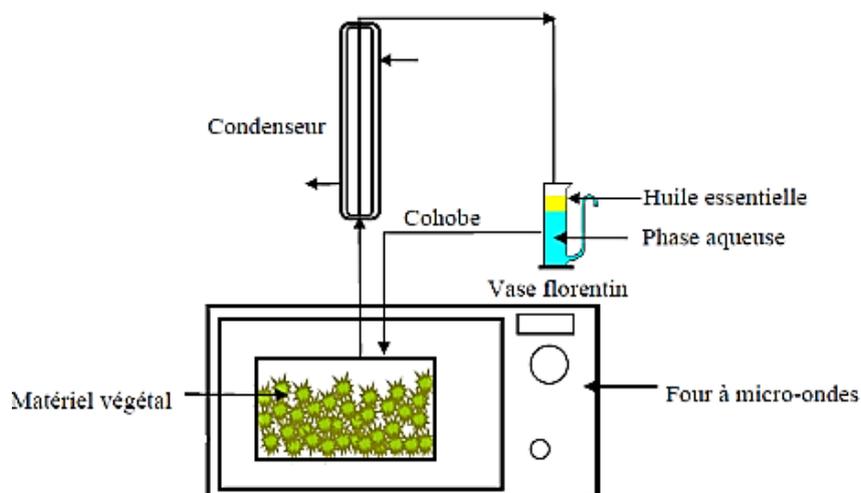


Figure 1. 12. Schéma de principe de l'extraction sans solvant assistée par microondes.

2.2.2.2.3. L'hydro-diffusion assistée par microondes et gravité (HGAM)

L'hydro-diffusion assistée par micro-onde et gravité est une technique d'extraction qui combine le chauffage par micro-ondes et la gravité à la pression atmosphérique. La matière végétale fraîche est placée directement dans un ballon à l'intérieur du four microondes sans ajout de solvant ni d'eau. Lors du chauffage, les microondes provoquent la destruction des cellules contenant l'huile essentielle ainsi qu'une libération de l'eau présente dans la plante, celles-ci se retrouvent extraites de la matrice et entraînées vers le bas par gravité dans un récipient de décantation à l'extérieur du four. (Figure 1.13).

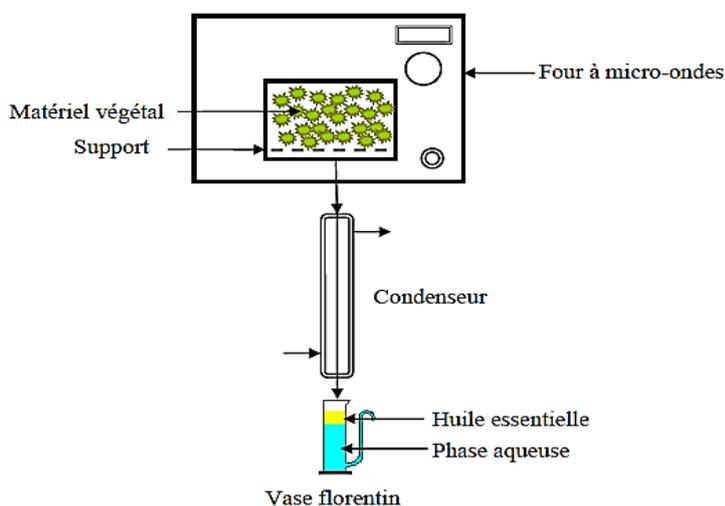


Figure 1. 13. Schéma de principe de l'hydro-diffusion assistée par microondes et gravité.

2.2.2.2.4. L'entraînement à la vapeur d'eau assistée par microondes (EVEAM)

Ce procédé repose sur le principe de l'entraînement à la vapeur d'eau classique, dans lequel le réacteur d'extraction est placé dans un four micro-ondes. Grâce au chauffage microondes la vapeur d'eau traversera le lit végétal pour entraîner l'huile essentielle sur son

passage puis passe en sortie du four microonde par un système de refroidissement. (Figure 1.14)

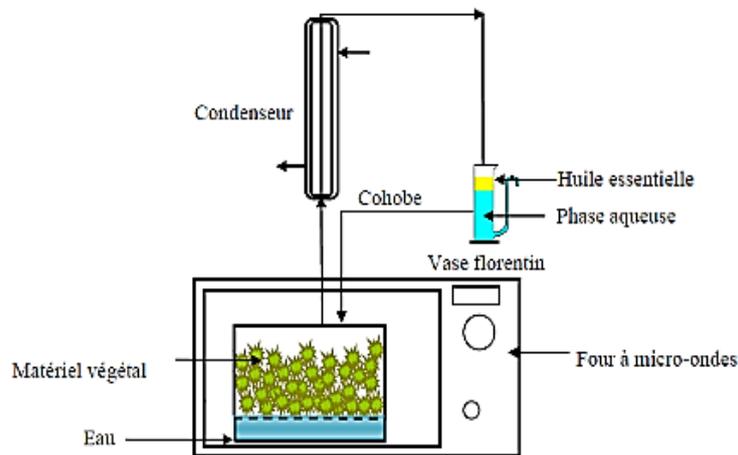


Figure 1. 14. Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur d'eau assisté par microondes

2.2.2.2.5. La vapo-diffusion assistée par microondes (VDAM)

Ferhat et ses collaborateurs (Farhat et al., 2009) ont conçu et optimisé pour la première fois ce procédé d'extraction de l'huile essentielle de lavande. Le lit de végétal qui se trouve dans un réacteur placé dans un four à micro-ondes, est traversé par une vapeur d'eau descendante entraînant avec elle l'huile essentielle contenue dans la matrice végétale sous l'effet des microondes. Le mélange huile-vapeur est ensuite acheminé vers un système de refroidissement et de condensation à l'extérieur du four, et l'huile est récupérée par simple décantation (Figure 1.15).

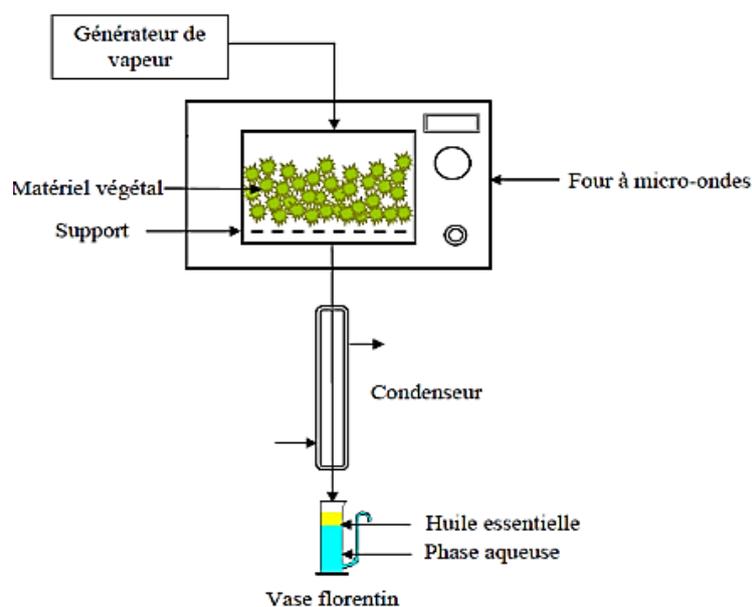


Figure 1. 15. Schéma de principe de la vapo-diffusion assistée par micro-ondes

Toutes ces techniques sont basées sur la température d'ébullition de l'eau à 100°C et à pression atmosphérique ainsi la vapeur produite est saturée, toutefois dans le cas des deux dernières méthodes à savoir l'EVEAM et VDAM, l'apport d'énergie supplémentaire sur la matière végétale en contact avec une vapeur préalablement produite peut générer une vapeur surchauffée dans ce cas l'extraction pourrait se faire en dehors de la zone de changement d'état.

2.2.2.3. Extraction par chauffage ohmique

Le chauffage ohmique est défini comme un processus dans lequel un courant électrique alternatif traverse le matériau afin de générer de la chaleur à l'intérieur de ce dernier en utilisant sa résistance électrique. Le chauffage se produit sous la forme d'une transformation d'énergie interne due à l'effet joule. Les méthodes classiques de chauffage reposent sur le transfert à partir d'une surface chaude par conduction et convection où un gradient de température est nécessaire pour transférer la chaleur au soluté, ce problème serait alors résolu en éliminant les surfaces chaudes sur un appareil de chauffage ohmique (Damyeh et Niakousari, 2016).

Le chauffage ohmique ne fonctionne que dans les systèmes de fluides électriquement conducteurs en raison de la nécessité de la mobilité ionique. Par conséquent, les matériaux à faible conductivité électrique (par exemple les mélanges éthanol-eau ou les mélanges alcooliques fermentés) peuvent nécessiter l'ajout d'électrolytes supplémentaires pour améliorer leur conductivité. Ainsi, l'eau salée est utilisée comme phase liquide pour les traitements ohmiques. La conductivité électrique est le paramètre principal dans le taux de chauffage dans les traitements de chauffage ohmiques. Ce chauffage est rapide et il est considéré comme économique en matière d'énergie comparé au conventionnel. Ce système de chauffage en combinaison avec un appareil de type Clevenger a été récemment utilisé pour l'extraction d'huiles essentielles de certaines plantes médicinales et appelé "hydrodistillation ohmique assistée" (OAHD). Des études antérieures ont montré que cette nouvelle méthode consomme moins d'énergie et a des temps d'extraction plus courts en comparaison avec les systèmes HD traditionnels (Damyeh et Niakousari, 2016 ; Gavahian et al., 2015 ; Gavahian et al., 2016).

2.2.3. Autres méthodes d'extraction

Plusieurs autres méthodes sont utilisées pour extraire divers composés des plantes aromatiques et peuvent par conséquent inclure dans certains cas des composés volatils d'huiles essentielles.

2.2.3.1. Enfleurage

L'enfleurage consiste à extraire le parfum des fleurs par le biais d'un corps gras. Elle existe sous deux formes, l'enfleurage à chaud appelé aussi macération pour les fleurs dont les activités physiologiques sont rapidement perdus après leur récolte et l'enfleurage à froid qui est plus adapté aux fleurs fragiles qui risquent de perdre leurs odeurs par exposition à la chaleur. Le produit obtenu par ces méthodes est appelé pommade florale qui peut subir

d'autres opérations comme l'extraction par solvant organique pour en récupérer l'absolue (Baser et Buchbauer, 2010).

2.2.3.2. Extraction par solvants

Cette technique, largement utilisée, est une extraction liquide-liquide immiscibles où une substance est transférée à partir d'une matrice par l'utilisation d'un solvant liquide dans lequel la substance est soluble (Reyes-Jurado et al., 2015). Le matériel végétal est chargé dans un extracteur spécialement construit contenant un solvant volatil hautement purifié. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques ainsi que d'autres substances liposolubles selon une durée et une température déterminée, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. Le produit ainsi obtenu est appelé « concrète » ou « résinoïde ». Cette concrète pourra être par la suite brassée avec de l'alcool absolu, filtrée et glacée pour en extraire les cires végétales. Après une dernière concentration, nous obtenons une « absolue ».

Le choix du solvant est influencé par plusieurs paramètres tels que la sélectivité, la stabilité, l'inertie chimique, la toxicité et la température d'ébullition. Cette technique est réservée aux produits que l'on ne peut extraire par un autre procédé notamment pour les plantes délicates qui ne supportent pas la chaleur et au traitement de produits à très haute valeur ajoutée.

2.2.3.3. Extraction par les fluides supercritiques

Les fluides supercritiques représentent une alternative aux solvants organiques dans les processus utilisant des solvants. Les fluides supercritiques ayant des propriétés intermédiaires entre le liquide et le gaz ils sont donc des fluides ayant les propriétés d'un gaz en termes de diffusion, viscosité, tension superficielle et ceux d'un liquide en termes de densité et pouvoir dissolvant qui dépend fortement de la température et de la pression (Chemat et al., 2017). De plus, en jouant sur les paramètres pression et température, il est possible d'obtenir des extractions sélectives ce qui rend cette méthode intéressante dans le cas d'isolation de molécules spécifiques.

Le CO₂ est considéré comme étant un solvant idéal en extraction car il a une température critique de 31°C voisine de la température ambiante et sa faible pression critique de 74 bars offre la possibilité de travailler à des pressions modérées allant de 100 à 400 bars ; il est aussi thermodynamiquement stable, inerte, inodore et incolore et il est facile à éliminer. (Azmir et al., 2013).

Pendant le processus d'extraction, le fluide est pompé de manière continue à travers l'échantillon, et libère ainsi les composés d'intérêt qui sont récupérés sous forme concentrée après une étape de dépressurisation qui élimine le CO₂ sous forme gaz. Néanmoins, le CO₂ présente quelques inconvénients notamment le coût élevé des équipements et le caractère hydrophobe du CO₂ mène à l'ajout des solvants organiques afin de permettre l'extraction des molécules polaires (Camel, 2001).

2.2.3.4. Extraction par fluides pressurisés

Son principe repose sur le maintien du fluide extracteur à l'état liquide même au-delà du point d'ébullition et ce par l'application de hautes pressions. Cette technique permet d'effectuer des extractions rapides et efficaces grâce à l'utilisation de températures élevées, car la diminution de la viscosité du solvant aide à perturber les interactions soluté-matrice et augmente les coefficients de diffusion. De plus, la température élevée favorise la solubilisation des composés par le solvant en raison d'une modification de leurs coefficients de distribution. Enfin, la pression favorise la pénétration du solvant dans la matrice, ce qui favorise encore l'extraction (Azmir et al., 2013 ; Camel, 2001).

2.2.3.5. Pervaporation

Cette technique membranaire se trouve être une bonne alternative aux méthodes conventionnelles du fait de sa forte sélectivité qui permet la préservation des propriétés aromatiques des molécules mais aussi respectueuse de l'environnement puisque aucune énergie n'est requise pour son fonctionnement. La matrice végétale est mise en contact avec un mélange eau/éthanol dans un bain thermostaté. Le principe repose sur la vaporisation partielle des constituants d'un mélange liquide qu'est l'eau-éthanol-huile à travers une membrane qui sera, par la suite, sous l'action d'une pression, condensé grâce au liquide nitrogène (Figoli et al., 2006).

3. Conclusion

Ce chapitre a permis de bien cerner le domaine des huiles essentielles en allant de la matière elle-même jusqu'aux méthodes permettant son obtention qu'elles soient classiques ou innovantes. Le tableau I.3 résume les avantages et inconvénients des principales méthodes d'extraction (Park et Tak, 2016).

Les huiles essentielles sont des produits à valeur ajoutée avec une demande commerciale croissante. Elles sont caractérisées par leur composition aromatique qui donnent lieu à des utilisations diverses et variées. Cette filière reste toutefois peu développée en Algérie et peu exploitée malgré le fort potentiel botanique du pays.

Le développement de la filière des huiles essentielles devrait reposer sur des démarches innovantes permettant une amélioration des rendements et une réduction de la consommation énergétique. Toutefois, les méthodes conventionnelles bien qu'elles soient largement utilisées présentent certains inconvénients notamment le fait qu'elles soient énergivores, ainsi l'introduction de méthodes nouvelles et intensifiées comme celles assistées par les microondes permet de corriger et améliorer ces derniers par la réduction du temps d'extraction et donc de l'énergie consommée et être alors plus respectueuses de l'environnement.

Enfin, le contrôle d'un procédé nécessite la compréhension des phénomènes et mécanismes qui sont impliqués au cours de ce dernier, c'est ainsi que le chapitre suivant va

énoncer la modélisation mathématique par le biais d'une revue des travaux antérieurs dans ce cadre.

Tableau 1. 3. Avantages et inconvénients des différentes méthodes d'extraction

Méthode d'extraction	Avantages	Inconvénients
Hydrodistillation ou distillation à la vapeur d'eau	<ul style="list-style-type: none"> -Huile essentielle de bonne qualité -Utilisation de solvant non toxique (eau) -Contact direct entre la matière végétale et les vapeurs d'eau. 	<ul style="list-style-type: none"> -Rendement moyen -Temps d'extraction long -Nécessite plus d'énergie pour le chauffage -Risque de dégradation thermique et Hydrolyse
Expression à froid	<ul style="list-style-type: none"> -Procédé facile à réaliser -Ne nécessite pas l'ajout d'un solvant 	<ul style="list-style-type: none"> -Rendement moyen -Temps d'extraction moyen -Présence d'impuretés
Extraction par solvant	<ul style="list-style-type: none"> -Large choix de solvants -Procédé doux et non violent 	<ul style="list-style-type: none"> -Présence de résidus de solvant dans le produit - Solvants toxiques
Extraction assistée par microondes	<ul style="list-style-type: none"> -Rendement élevé -Temps d'extraction court et donc faible consommation d'énergie -Faible risque de dégradation thermique -Rupture des cellules végétales 	<ul style="list-style-type: none"> -Détérioration des molécules à forte énergie de pénétration -Points chauds (Hot-spots)
Extraction assistée par ultrasons	<ul style="list-style-type: none"> -Faible temps d'extraction -Extraction sélective -Forte destruction cellulaire 	<ul style="list-style-type: none"> -Formation de radicaux libre indésirables

CHAPITRE 2.

**Travaux antérieurs relatifs à la modélisation des cinétiques
d'extractions des huiles essentielles**

La modélisation mathématique est un outil fiable permettant d'une part la description du fonctionnement d'un système simple ou complexe par l'établissement d'un modèle théorique à paramètres significatifs, et d'autre part la généralisation et l'extrapolation des résultats expérimentaux obtenus à petite échelle vers la grande échelle.

Plusieurs difficultés peuvent être rencontrées lors de la modélisation dans le cas de l'extraction des huiles essentielles en raison de leur structure complexe, notamment le nombre élevé de composés dans le soluté extrait, les possibles interactions entre le soluté et la matrice solide ou entre les composés de l'extrait. Par ailleurs, l'extraction des huiles essentielles et des solutés à partir d'un solide passe généralement par plusieurs étapes à savoir la diffusion du fluide vers les pores des particules, la dissolution du soluté dans le fluide et le transfert du soluté vers la phase fluide.

C'est alors dans ce contexte que plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour décrire les phénomènes physiques impliqués suite à une série d'expériences et sont basés sur des bilans de matières différentiels ou même sur des modèles empiriques. La majorité des modèles élaborés ont considéré des hypothèses simplificatrices et la validation de ces modèles revient à vérifier ces hypothèses-là. Parmi ces modèles nous rencontrons ceux à une seule étape cinétique, considérant la diffusion dans le solide uniquement. D'autres auteurs ont élaboré des modèles plus complexes basés sur la diffusion et considérant plus d'une étape cinétique pour des raisons diverses.

Ce chapitre rassemble les différents modèles mathématiques rapportés dans la littérature traduisant l'évolution de la cinétique d'extraction des huiles essentielles lors des procédés classiques et assistés par microondes en termes d'hydrodistillation et d'entraînement à la vapeur d'eau.

2. 1. Transfert de matières dans les solides

2. 1. 1. La loi de Fick

Le transfert de matières entre deux phases se fait selon deux mécanismes : la diffusion et le transport ou par combinaison des deux phénomènes. La diffusion moléculaire est un processus lent où les particules migrent dans un milieu immobile ou un fluide qui s'écoule perpendiculairement à la diffusion, quant au transport il est à l'inverse rapide et les molécules sont entraînées dans le fluide courant. La densité de flux de matière pour un constituant j est donnée par l'équation suivante :

$$\vec{N}_j = \vec{J}_j + \vec{T}_j \quad (2. 1)$$

Où

- N_j : Densité de flux de matière
- J_j : Flux propre à la diffusion
- T_j : Flux de transport

Pour résoudre un problème de diffusion, il faudra déterminer les variations de la concentration de l'espèce considérée en fonction du temps et des coordonnées spatiales.

Soit un volume V dans lequel la diffusion a lieu, délimité par une surface S , dont la normale est dirigée vers l'extérieur. Le bilan de conservation de masse sur ce volume est sous la forme suivante :

$$E - S = - \int_S \vec{n} * (C_j * \vec{v}_j) * dS \quad (2. 2)$$

Dans le cas général, l'équation de continuité pour le constituant j s'écrit comme suit

$$-divN_j \pm r_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (2. 3)$$

Selon la première loi de Fick, la densité de flux de transfert J_j est proportionnel au gradient de concentration $\vec{grad} C_j$, et s'exprime dans le cas d'un mélange binaire ($j ; k$) comme suit

$$J_j = -D_{jk} \cdot grad(C_j) \quad (2. 4)$$

Où C_j représente la concentration de l'espèce j et D_{jk} le coefficient de diffusion de j dans k et dépend de la nature de j et de k , de la température et de la pression.

En absence de réaction chimique, représenté par le terme r_j et dans le cas d'un transfert par transport négligeable, l'équation (2.4) se réduirait à l'expression suivante

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -div(-D_{jk} \vec{grad} C_j) \quad (2. 5)$$

Cette dernière est connue sous le nom de deuxième loi de Fick.

2. 2. Modèles traduisant les cinétiques d'extraction des huiles essentielles

2. 2. 1. Les modèles considérant une cinétique unique

2.2.1.1. Modèle de Koul et ses collaborateurs

Ces chercheurs (Koul et al., 2004) ont simulé l'extraction de l'huile essentielle de citronnelle par l'entraînement à la vapeur d'eau selon un modèle cinétique du premier ordre qui serait le fruit d'un phénomène de diffusion et d'osmose de l'huile au contact de la vapeur chaude ascendante et ils stipulent que la vitesse de vaporisation de cette huile n'est influencée que par l'hydro-solubilité et non par la volatilité.

Ce modèle a été appliqué à l'échelle pilote et a conduit à des résultats satisfaisants et a été repris par d'autres auteurs pour la même méthode d'extraction (Amenaghawon, et al., 2014).

Ces auteurs considèrent que la quantité d'huile extraite par unité de temps est directement proportionnelle à la quantité de l'huile restante :

$$- \frac{dq_s}{dt} = kqs \quad (2. 6)$$

Après intégration, nous obtenons : $\ln \frac{q_0}{q_s} = kt$ qui peut aussi s'écrire

$$q(t) = q_0(1 - \exp(-kt)) \quad (2.7)$$

Où : q_s est la quantité de l'huile essentielle résiduelle dans le solide (g) ; q_0 : quantité initiale de l'huile essentielle dans le solide (g) et 'q' la quantité d'huile extraite (g) ; k : constante cinétique i.e. paramètre du modèle (min^{-1}).

2.2.1.2. Modèle de Romdhane et Tizaoui

Romdhane et ses collaborateurs ont élaboré un bilan de conservation de masse en considérant un équilibre à l'interface des particules caractérisé par la pression de vapeur de l'huile essentielle considérée comme composé unique. (Romdhane et Tizaoui, 2005)

Le bilan du réacteur traduisant l'accumulation qui est la différence entre l'entrée et la sortie est donné par l'expression suivante :

$$Qz_0 - Qz(t) = \frac{dm_h}{dt} \quad (2.8)$$

Avec Q le débit de vapeur, z_0 et $z(t)$ sont la composition de l'huile en phase vapeur initiale et à l'instant 't' respectivement et ' m_h ' la masse de l'huile essentielle dans la matière végétale. De plus $z_0 = 0$ car la vapeur d'eau à l'entrée de la colonne est pure.

En notant M_v la masse du végétal à l'instant initial et M la masse des graines à l'instant 't', M_i serait la masse de l'inerte du végétal sans huile essentielle et s'exprime :

$M_i = M(1 - x_s(t))$ où $x_s(t)$ est la fraction d'huile essentielle dans le végétal à l'instant t.

La variation de la masse d'huile ' dm ' dans la colonne d'extraction s'exprime alors

$$dm_h(t) = M_i \frac{dx_s}{(1-x_s)^2} + \varepsilon \rho V_c dz \quad (2.9)$$

Avec ' ε ' le degré de vide dans le réacteur, ρ la masse volumique de la vapeur d'eau et V_c le volume de la colonne. En remplaçant l'équation 2.9 dans 2.8 et en intégrant entre l'instant initial où la fraction dans le solide est ' x_{s0} ' et ' z_0 ' dans le fluide et l'instant t nous obtenons

$$\int_0^t z(t) dt = -\frac{M_i}{Q} \left[\frac{1}{(1-x_s)} - \frac{1}{(1-x_{s0})} \right] - \frac{1}{Q} \varepsilon \rho V_c (z - z_0) \quad (2.10)$$

Sachant qu'à l'instant initial $M_i = M_v(1 - x_0)$ où x_0 est la fraction d'huile initiale dans le solide nous aurons l'expression de la fraction d'huile en phase solide exprimée comme suit

$$x_s(t) = 1 - \frac{1-x_{s0}}{1 - \frac{Q}{M_v} \int_0^t z(t) dt - \frac{\varepsilon \rho V_c}{M_v} (z - z_0)} \quad (2.11)$$

En considérant que le transfert du soluté entre phase solide et vapeur se fait selon un équilibre entre phases de coefficient de transfert global 'K' et une surface d'échange 'A' et une fraction en équilibre ' x_s^* ' supposée proportionnelle à la pression de vapeur du composé majoritaire P^0 selon un facteur de proportionnalité ' α ' nous aurons donc l'expression finale de l'équation différentielle

$$\frac{1-x_{s0}}{(1-x_s)^2} \frac{dx_s}{dt} + s \frac{dz}{dt} = -Kaxs + \alpha KaP^0 \quad (2.12)$$

Avec $s = \frac{\varepsilon \rho V_c}{M_v}$ et $a = A/M_v$. Dans ce modèle les paramètres K_a et α sont déterminés par représentation graphique du terme de gauche de l'équation (2.12) en fonction de 'xs'.

2.2.1.3. Modèle de Cassel et Vargas 2006

Cassel et ses collaborateurs ont établi un modèle basé sur le transfert de matière dans une particule plane de longueur L qui a été appliqué à l'entraînement à la vapeur des parties aériennes de la citronnelle (Cassel et Vargas, 2006). Et les résultats obtenus étaient en concordance avec les points expérimentaux. Un modèle semblable a aussi été appliqué par d'autres auteurs tels que le travail rapporté par Ammar et ses collaborateurs pour l'hydrodistillation de trois différentes plantes que sont le myrte, le romarin et l'orange amère (Ammar et al., 2014). Ainsi que par l'équipe de Cassel pour l'entraînement à la vapeur d'eau des feuilles fraîches de romarin, basilique et lavande (Cassel et al., 2009).

Le modèle est basé sur la seconde loi de Fick en régime non stationnaire, où la diffusion de l'huile à l'intérieur de la particule est l'étape limitante. Ce qui s'exprime par la formule suivante :

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{1}{D_{eff}} \frac{\partial C_A}{\partial t}; \quad -L \leq x \leq L \quad (2.13)$$

Avec la condition initiale que :

- La concentration du soluté est homogène est constante pour toutes les particules à l'instant initial $C_A = C_{A0}$ à $t=0$.

Et les conditions aux limites suivantes

- La concentration de l'huile essentielle est négligeable au niveau des interfaces ($x=\pm L$), car la vapeur entraîne toute l'huile qui arrive à la surface.

$$x = \pm L \quad C_A = 0$$

L : la demi épaisseur de la feuille (m);

D_{eff} : le coefficient de diffusion effectif (m^2/min).

- La concentration en soluté est maximale au centre de la particule (symétrie du problème)

$$\left. \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right|_{x=0} = 0$$

La résolution analytique de l'équation différentielle précédente mène à l'expression du rendement d'extraction défini comme suit :

$$y(t) = y_{\infty} * \frac{\sum_{m=0}^{\infty} (1 - e^{-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{L^2}}) / (2m+1)^2}{\sum_{m=0}^{\infty} 1 / (2m+1)^2} \quad (2.14)$$

2.2.1.4. Modèle de Milojevic, ses collaborateurs

L'étude entreprise par Milojevic et ses collaborateurs sur l'extraction à partir des baies de genièvre mûres a eu pour but l'observation de l'effet de la variation de la vitesse d'hydrodistillation sur les différents paramètres de l'extraction à savoir le temps, le rendement, la composition de l'huile, mais aussi une modélisation mathématique de la cinétique d'extraction afin de comprendre le fonctionnement du processus et donc un meilleur contrôle pour de meilleurs rendements (Milojevic et al., 2008).

Le modèle établi est à deux paramètres avec pour condition initiale non nulle liée à l'existence d'une quantité d'huile se trouvant à la surface des particules et qui est rapidement récupérée en début d'extraction.

En partant d'une série d'hypothèses et de la seconde loi de Fick sans réaction chimique, les auteurs ont décrit le phénomène comme étant la combinaison de deux phénomènes. Ils ont alors admis la présence d'une première phase de lavage instantané caractérisée par une élévation du rendement en huile au tout début du processus, suivi d'une diffusion interne.

$$t = 0: q = q_w \text{ ou } b_m = \frac{q_w}{q_0} \quad (2.15)$$

En utilisant la condition initiale : $t = 0 \rightarrow q = q_w$ où q_w représente la quantité d'huile superficielle, le modèle de ces auteurs s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b_m)e^{-kt} \quad (2.16)$$

Avec q_0 : La quantité initiale de l'huile essentielle présente dans les baies (g) et k : La constante cinétique comprenant le coefficient de diffusion effectif (min^{-1}). Les deux paramètres de la cinétique (b_m , k) dépendent du débit de vapeur et du rapport (masse baies/masse eau).

Ce modèle a connu un réel succès et a été adopté par plusieurs auteurs pour modéliser leurs cinétiques en procédés classiques ou assistés par microondes (Kapas et al., 2011 ; Pornpunyapat et al., 2011 ; Stanisavljevic et al., 2010 ; Stanojevic et al., 2015 ; Al-Hilphy et al., 2015).

2. 2. 2. Les modèles considérant plus d'une cinétique

2.2.2.1. Modèle de Benyoussef et ses collaborateurs

Benyoussef et ses collaborateurs ont proposé un modèle pour représenter la cinétique d'extraction des fruits de coriandre par hydrodistillation. Ils ont considéré qu'une partie de l'huile était libre et diffuserait directement alors que l'autre partie se trouverait liée et devrait être libérée avant sa diffusion (Benyoussef et al., 2002).

En faisant une analyse de la composition de l'huile obtenue, un composé majoritaire se retrouvait à 70% (linalol). Les auteurs ont repris des expériences pour différents solvants tels que le méthanol et le tétrahydrofurane. Toutefois, pour la plupart, la fraction du composé

majoritaire restait différente que celle observée en hydrodistillation l'hypothèse que le linalol est lié à une phase solubilisable est alors écartée. Afin d'expliquer cette différence, ils ont supposé alors que le linalol pourrait se trouver protégé à l'intérieur des cellules végétales, l'accès du solvant serait difficile et ralentirait considérablement l'extraction du produit.

Ainsi deux modèles ont été établis, où, l'un tient compte de la phase de libération du soluté traduit par un transfert avec réaction chimique et l'autre est purement diffusionnel.

Hypothèses du modèle :

- La dispersion axiale et le transport sont négligeables, ce qui revient à traiter le problème comme un processus de transfert entre la particule solide et la phase fluide.
- Le système se comporte comme un lit fluidisé dans le cas de l'hydrodistillation
- 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 et sa répartition initiale est considérée homogène.
- La diffusion du solvant est négligeable devant les autres étapes du processus et la vitesse de réaction (libération de l'huile) est décrite par l'équation suivante :

$$V_c = K_c * X_f \quad (2. 17)$$

Avec K_c : la pseudo-constante de vitesse et X_f : la concentration du soluté lié.

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

$$X_V = m * X_l \quad (2. 18)$$

Où X_V est la masse relative de soluté dans la phase vapeur, X_l la concentration du soluté libre et m une constante d'équilibre.

Les équations différentielles développées et basées sur les équations de Fick et bilan de masse, ont été intégrées et la résolution de ce modèle s'est faite numériquement par la méthode des différences finies avec un système d'équations différentielles ordinaires intégrées par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4.

Des résultats obtenus il a été observé que la réaction chimique est impliquée dans le processus d'extraction et ce pour les premiers temps et donc c'est la cinétique qui domine le processus eu début de l'extraction pour enfin laisser place à la diffusion qui se fait plus lentement et de façon exponentielle tendant vers un palier de saturation.

2.2.2.2. Modèle de Sovova et Aleksovki

Ces chercheurs ont proposé un modèle mathématique adapté à deux particules de géométries différentes (Sovová et Aleksovski, 2006). Ce modèle suppose la présence de deux types de cellules au sein des particules solides, d'une part les cellules cassées près de la surface donnant un soluté facilement accessible à la vapeur et d'autre part les cellules intactes

où le soluté diffuse à travers la paroi cellulaire au sein de la matière végétale. Les deux cinétiques sont alors considérées en parallèle.

Les hypothèses sur lesquels repose le modèle sont :

1. L'huile est considérée comme un seul pseudo-composé ;
2. Toutes les particules ont les mêmes caractéristiques, taille et forme ;
3. (r) est la fraction de l'huile contenue dans les cellules cassées et (1-r) la fraction contenue dans les cellules intactes.
4. Le mélange plante avec 'vapeur et eau bouillante', est considéré comme un lit fluidisé et parfaitement agité
5. La masse d'eau dans la phase vapeur est négligée devant la masse d'eau bouillante.
6. La résistance au transfert de matières dans les cellules cassées, eau bouillante et dans la phase vapeur est supposée négligeable ainsi l'équilibre est établi entre les trois phases.

$$x_v = k_p x_w = k_p k_w x_b$$

Avec : x_v : concentration de l'huile dans la phase vapeur.

x_b : concentration de l'huile dans les cellules cassées.

x_w : concentration de l'huile dans l'eau bouillante.

7. La concentration initiale dans les cellules intactes est celle des particules non traitées (avant broyage et extraction) : $x_i(t=0) = x_u$

Avec : x_u : concentration de l'huile dans le solide avant traitement.

x_i : concentration de l'huile dans les cellules intactes.

A partir de ces hypothèses et des bilans de matière et en introduisant des paramètres simplificateurs dépendant d'autres paramètres du système, le modèle mathématique obtenu par une résolution par la transformée de Laplace prend alors la forme suivante

$$y = y_\infty \left(1 - r \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - (1 - r) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right) \text{ Avec } T_2 > T_1 \quad (2.19)$$

L'application de ce modèle pour deux types de particules distinctes (sphérique et plaque) a montré une bonne correspondance du modèle avec les résultats expérimentaux.

2.2.2.3. Modèle de Milojevic et ses collaborateurs

L'équipe de chercheurs de Milojevic ont établi, en 2013, un modèle qui décrit le phénomène de transfert de matières comme une combinaison de deux processus simultanés : le lavage de l'huile essentielle à partir de la surface externe des particules et la diffusion de l'huile essentielle de l'intérieur des particules vers la surface externe (Milojević et al., 2013).

Ce modèle ne considère pas le lavage de l'huile comme une étape instantanée comme rapporté par un modèle développé antérieurement (Milojevic et al., 2008). Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- La phase vapeur, pour les deux procédés (HD ou EVE), est en écoulement piston et à débit constant.

- Une fraction « f » de l'huile essentielle réside à la surface de la plante et l'autre fraction « 1-f » est uniformément répartie à l'intérieur des particules.
- L'extraction se fait suivant deux mécanismes simultanés :
 - Lavage de l'huile superficielle.
 - Diffusion de l'huile interne de l'intérieur de la particule vers sa surface externe.

Les cinétiques des deux processus sont supposées être du 1^{er} ordre :

$$-\frac{dq_s}{dt} = kq_s \quad (2.20)$$

Où q_s est la quantité de l'huile essentielle résiduelle dans le solide (g) et k la Constante de vitesse variant selon le phénomène (lavage ou diffusion) (min^{-1}).

En intégrant l'équation différentielle précédente pour les deux étapes : lavage et diffusion, les auteurs ont abouti à cette équation :

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - fe^{-k_{m1}t} - (1 - f)e^{-k_{m2}t} \quad (2.21)$$

k_{m1} et k_{m2} sont les deux constantes cinétiques relatives au processus de lavage et de diffusion respectivement (min^{-1}) et $q(t)$ est la quantité de l'huile récoltée (g) avec

$$q = q_0 - q_s \quad (2.22)$$

q_0 : La quantité initiale de l'huile dans les particules.

De ce modèle il est possible de retrouver deux équations connues :

a. Cas d'un lavage instantané suivi d'une diffusion $k_{m1} \rightarrow \infty$:

De l'équation précédente, nous pouvons retrouver l'équation du premier ordre développée auparavant par Milojevic et ses collaborateurs en 2008 (Milojevic, et al., 2008):

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - (1 - f)e^{-k_{m2}t} \quad (2.23)$$

b. Cas d'absence de lavage de l'huile superficielle mais seulement de diffusion :

Dans ce cas, le terme représentant le lavage de l'huile superficielle est nul ($F=0$) et nous aboutissons à l'équation du pseudo-premier ordre :

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - e^{-k_{m2}t} \quad (2.24)$$

Les deux modèles ont été testés, les résultats montrent que 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, mais en EVE c'est celui du 1^{er} ordre qui est plus représentatif.

En 2017 les auteurs Rezazi et ses collaborateurs (Rezazi et al., 2017) ont utilisé ce modèle pour simuler leurs résultats d'extraction d'huile essentielle du Marrube blanc par HD et une autre étude l'a appliqué dans le cas de l'hydrodistillation classique et assistée par microondes des baies de genévrier (Pavicevic et al., 2016).

2.2.2.4. Modèle de Benyoussef et Saibi

Benyoussef et Saibi (Benyoussef et Saibi, 2013) ont développé un modèle mathématique pour simuler la cinétique d'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre et d'anis ainsi que des feuilles d'eucalyptus. Ils ont étudié la contribution de chaque constituant dans le processus d'extraction global et ont développé un modèle qui contrairement à d'autres ne considère pas l'huile représentée par un seul composé mais que la composition varie pendant l'extraction.

Selon ces auteurs, l'huile essentielle peut être considérée comme un pseudo-composé dans les deux cas suivants :

- Changement insignifiant dans la composition de l'huile essentielle durant le processus d'extraction.
- Le changement insignifiant des constantes cinétiques des composés.

Dans ce modèle, chaque constituant de l'huile essentielle peut être décrit par une cinétique du premier ordre, Ainsi, le rendement en huile essentielle total serait la somme des rendements relatifs à chaque composé. Ainsi l'équation comporterait autant de termes de que composant présent dans la l'huile

$$y = \sum y_i^{\infty} (1 - e^{-k_i t}) \quad (2. 25)$$

$$\frac{y(t)}{y_{\infty}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_{\infty i}}{y_{\infty}} (1 - \exp(-k_i * t)) \quad (2. 26)$$

Avec k_i : constante cinétique du composé i .

Puisque l'huile est généralement caractérisée par au plus trois composés majoritaires, ce modèle général et complexe de contribution des constituants (MGCC) pourrait être simplifié tout en gardant de bonnes précisions. C'est ainsi qu'un modèle plus simplifié appelé (MSCC) a été développé, le nombre de termes de ce dernier dépend du nombre de constituants majoritaires de l'huile essentielle. Deux modèles simplifiés ont été proposés :

Le premier 'MSCC1' s'applique aux huiles ayant un seul composé majoritaire et ne contient par conséquent que deux termes : le premier est relatif au constituant majoritaire, le second aux autres constituants de l'huile essentielle. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$y(t) = y_{\infty} (1 - f_b e^{-k_{b1} t} - (1 - f_b) e^{-k_{b2} t}) \quad (2. 27)$$

Où f_b est la fraction du constituant majoritaire, $(1 - f_b)$ la fraction des autres constituants et ' k_{b1}, k_{b2} ' des constantes cinétiques du modèle.

Ce modèle est identique aux modèles développés par d'autres auteurs toutefois le sens des termes et des paramètres est différent (Milojević et al., 2013 ; Sovová et Aleksovski, 2006).

Le deuxième modèle 'MSCC2' considère que l'huile essentielle serait constituée de deux constituants majoritaires, il est décrit par l'équation suivante :

$$y(t) = y_{\infty}(1 - g_1 e^{-k_1 t} - g_2 e^{-k_2 t} - (1 - g_1 - g_2) e^{-k_3 t}) \quad (2.28)$$

Où g_1 est la fraction du constituant majoritaire 1 et g_2 celle du constituant majoritaire 2.

Là encore un modèle semblable à ce dernier a été énoncé par Markovic et ses collaborateurs (Marković et al., 2019) lors de l'extraction par microondes à partir du genévrier. Par contre les trois termes de l'équation de ces derniers représenteraient une étape de lavage et deux étapes de diffusion dont l'une serait libre à travers les cellules rompues et le reste au travers des membranes intactes.

Ce modèle permet de traduire autant l'aspect qualitatif que quantitatif des huiles essentielles, de plus les paramètres des modèles ont été vérifiés expérimentalement à l'inverse des autres modèles qui sont basés sur des hypothèses uniquement.

2.2.3. Autres modèles développés

En plus des modèles précédemment cités, certains auteurs ont élaboré des modèles plus complexes basés sur la diffusion et considérant plus d'une étape cinétique pour des raisons diverses. En effet, certains auteurs proposent deux étapes cinétiques consécutives, la première traduisant un équilibre thermodynamique entre la vapeur et l'huile de surface et la seconde relative à la diffusion interne (Xavier et al., 2011 ; Barros et al., 2016). Un autre modèle développé prend en compte l'exsudation de l'huile essentielle dans la phase solide et une résistance au transfert dans la couche fluide entourant la particule solide (Cerpa et al., 2008) ou même des modèles empiriques faisant rappel à l'isotherme de Langmuir (Babu et Singh, 2009).

2.2.3.1. Modèle de Cerpa et ses collaborateurs

Ces chercheurs ont eu une autre vision des mécanismes de transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles et ont développé par conséquent un modèle incluant une résistance au transfert de matière en phase fluide et la théorie du double film.

D'abord les trichomes à partir desquelles se fait l'extraction sont toutes en surface du végétale et se trouvent être tous affectés par le processus. Ils ont aussi considéré une étape souvent négligée par les autres qu'est la résistance externe au transfert de matières de la part du solvant. La paroi cellulaire des particules reste intacte et ne se rompt pas tout le long de l'extraction mais elle rétrécit au fur et à mesure que l'huile en sort (Cerpa et al., 2008).

Afin d'établir un modèle, une série d'hypothèse est appliquée :

1. Le système est isobare et isotherme
2. Le lit fleurs + tiges est considéré en batch
3. Le lit poreux est stable avec une porosité constante.
4. La vapeur est parfaitement mélangée : aucune accumulation en son sein n'est observée son débit est alors supposé constant.
5. Toute l'huile est extraite des trichomes glandulaires

6. Quatre phases sont observées dans le système : la phase vapeur, l'eau condensée, l'huile libre hors glandes et l'huile dans les trichomes
7. L'huile est assimilée à un mélange de 10 constituants dont la composition reste la même durant tout le processus
8. L'eau condensée et l'huile sont totalement immiscibles
9. Le flux de vapeur à l'entrée est pur sans huile essentielle ($C^{in}=0$).

Les étapes du processus d'extraction :

1. L'huile essentielle était initialement à l'intérieur des glandes cellulaires. Elle est chauffée par la vapeur d'eau qui pénètre les pores de la plante et forme un mélange « eau condensée-huile » qui diffuse à travers les cuticules par exsudation thermique avec conservation de la composition d'huile. cette étape est décrite par une loi du 1^{er} ordre.
2. Le mélange « eau condensée-huile » quitte les glandes cellulaires et forme un film à la surface du solide en contact avec le courant de vapeur. Un équilibre entre l'huile et la phase vapeur s'établit au niveau de l'interface. Puisque l'eau et l'huile sont totalement immiscibles et l'eau condensée est à l'état de saturation alors la pression au sein du film eau-huile suit la loi de Dalton.
3. La dernière étape est le transfert de matières 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 matières existe.

Le transfert de masse, d'un composé de l'huile, de l'interface vers la vapeur est décrit par l'équation suivante :

$$\dot{m}_i^{os \rightarrow vp} = K_g S^{os} w_i^{vp} (C^* - C) \quad (2. 29)$$

Où C^* est la concentration du soluté dans la phase vapeur à l'interface huile-vapeur, w_i^{vp} est la fraction du soluté en phase vapeur. C^* et w_i^{vp} sont déterminés à partir de la phase d'équilibre, S^{os} est la surface d'échange à l'interface vapeur-huile qui dépend de la masse d'huile dans le film liquide et K_g est le coefficient de transfert de matière.

La quantité d'huile dans le film liquide serait à tout moment égale à

$$\frac{dM_i^{os}}{dt} = \dot{m}_i^{tr \rightarrow os} - \dot{m}_i^{os \rightarrow vp} \quad (2. 30)$$

Où $\dot{m}_i^{tr \rightarrow os}$ représente le flux d'exsudation et répond à une cinétique du 1^{er} ordre. Le développement des différentes étapes mène à l'expression suivante de l'huile collectée après condensation.

$$\frac{dM_i^{sd}}{dV_{fw}} = \left(\frac{K_g M^{os} Q}{Q_{fw} (Q h \rho_{eo} + K_g M^{os})} \right) w_i^{vp} C^* \quad (2. 31)$$

Où Q_{fw} représente le débit d'eau florale et Q le débit de vapeur ascendante.

Le modèle établi est à deux paramètres : la constante cinétique d'exsudation K_{tr} et l'épaisseur du film liquide « eau condensée- huile » 'h'. Ces paramètres ne dépendent pas des

conditions opératoires, mais ils dépendent du type de plante contenant l'huile essentielle. Une fois l'expérience simulée, il en a été déduit que la négligence d'une des étapes d'exsudation ou le transfert vers la phase vapeur induit des erreurs notables.

2.2.3.2. Modèle de Xavier et ses collaborateurs

En s'inspirant de travaux antérieurs (Sovová et Aleksovski, 2006), ces chercheurs ont proposé et formulé leur modèle sur la structure cellulaire des particules. Ce modèle simule deux périodes d'extraction. La première régie par l'équilibre des phases avec une résistance au transfert de matière négligeable, la seconde période est régie par la diffusion.

Les cellules cassées représentent les particules dont l'huile se trouve en surface et donc en contact direct avec le solvant qui se traduit par un équilibre entre phases (Xavier, et al., 2011), tandis que les cellules intactes concernent l'huile qui devra traverser la paroi pour être entraînée et donc rencontre une résistance qui se traduit par une diffusion interne.

Ce modèle a été appliqué par d'autres auteurs pour traduire et valider leurs résultats expérimentaux lors de l'extraction des huiles essentielles par des méthodes assistées par microondes. (Franco-Vega, et al., 2016 ; Kusuma et Mahfud, 2017c).

Comme dans plusieurs modèles antécédents, l'huile est considérée comme un composé unique. A partir des bilans de masse sur les deux phases fluide et solide, la masse de l'extrait rapportée à la masse maximale obtenue pour les deux périodes est alors exprimée par les équations suivantes :

$$\frac{q(t)}{q(\infty)} = \begin{cases} \frac{K_1 t}{q(\infty)} & \text{pour la première période} \\ (1 - e^{-K_2 t}) & \text{pour la deuxième période} \end{cases} \quad (2.32)$$

Où : $K_1 = QY^*$.

K_1 ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$) et K_2 (min^{-1}) sont les constantes cinétiques du modèle, Q est le débit de vapeur ascendante (g/min) et Y^* est la fraction d'huile en phase d'équilibre coté fluide (g/g).

2.2.3.3. Modèle de Barros et ses collaborateurs

Barros et ses collaborateurs ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de *ageratum conyzoides* L. par entraînement à la vapeur d'eau et l'extraction par fluide supercritique et ont proposé un modèle mathématique qui est décrit par deux périodes distinctes.

Ce modèle a été proposé en premier par Sovova (Sovová, 2012) et repris par Barros et ses collaborateurs en 2016 (Barros et al., 2016). Il est basé sur le bilan de matière dans les phases fluide et solide présentes dans l'extracteur. Les hypothèses considérées par Sovová dans le développement de son modèle (Sovová, 2012) sont les suivantes :

- Il n'y a pas d'interaction soluté-solide
- le soluté est considéré comme un pseudo-composant au lieu d'un mélange.
- le terme accumulation est nul dans le bilan massique de la phase fluide

L'expression pour la courbe de rendement dans la première période est comme suit

$$e = y_{sat} q' t \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta_f}\right) \right] \text{ pour } t \leq t_1 \quad (2.33)$$

Où y_{sat} est la solubilité, q' est le débit spécifique, t est le temps d'extraction et $\theta_f = \frac{t_f}{t_r}$.

Le temps de séjour t_r , est défini comme $t_r = \frac{\gamma}{Q'}$

Où γ est le rapport de masse solvant-solide dans l'extracteur et t_f est le temps caractéristique du transfert de masse de la phase fluide.

Dans la deuxième période, la vitesse d'extraction est limitée par la diffusion interne du soluté à partir des cellules intactes, lorsque la matrice est inerte, le soluté extrait du noyau de particules est transféré par diffusion sur la surface de la particule trop lentement (Barros, et al., 2016). Pour cette période, Barros et ses collaborateurs ont présenté l'équation suivante pour traduire la cinétique d'extraction

$$e = x_\mu \left[1 - (1 - G_b) \exp\left(-\frac{(t-t_1)}{t_i}\right) \right] \text{ pour } t > t_1 \quad (2.34)$$

Où x_μ est égal au rendement d'extraction asymptotique, G_b est la fraction initiale de l'extrait dans les cellules ouvertes, t_1 est le moment où l'huile qui était initialement dans les cellules ouvertes est épuisée ; En d'autres termes, le temps t_1 est associé à la partie droite de la courbe d'extraction. Le temps t_i est défini comme

$$t_i = \frac{R^2(1-G)^{\frac{2}{3}}}{15D_e} \quad (2.35)$$

Où « D_e » est le coefficient de diffusion intra particule efficace et R est le rayon de particule sphérique. En simplifiant ces expressions on peut écrire

$$y(t) = \begin{cases} at[1 - \exp(-b)] & \text{pour } t \leq t^* \\ y_\infty[1 - (1 - G_b) \exp(-k(t - t^*))] & \text{pour } t > t^* \end{cases} \quad (2.36)$$

y_∞ : Le rendement d'extraction asymptotique à t infini, k : La constante cinétique (min^{-1}), t^* : Le moment où l'huile qui était initialement à la surface de la matière végétale est totalement extraite et 'a' et 'b' sont des constantes.

2.2.3.4. Modèle empirique de Babu et Singh

En étudiant l'hydrodistillation des feuilles fraîches et séchées de l'eucalyptus, ces chercheurs (Babu et Singh, 2009) ont proposé un modèle mathématique analogue à la forme de l'équation de l'isotherme de Langmuir. Ce modèle s'exprime par l'équation qui suit

$$y(t) = \frac{y_\infty t}{t + b'} \quad (2.37)$$

b' : Paramètre de l'équation de Langmuir n'ayant pas de relation directe avec le mécanisme d'extraction ni les propriétés de transport du solvant, car l'équation est un modèle empirique basé sur une simple observation de la cinétique de rendement et non sur l'intégration du bilan de matière différentiel.

2. 3. Conclusion et remarques

A travers ce chapitre nous avons pu voir les bases du développement mathématique du transfert de matière ainsi que les majeurs modèles qui ont été développés à ce jour. Chaque modèle se base sur des hypothèses simplificatrices et tient compte de plusieurs facteurs comme les conditions opératoires ou même la nature de la matière végétale.

Tableau 2. 1. Observations concernant les travaux antérieurs de modélisation.

Auteurs	Méthode d'extraction	Plante	Observations
(Milojevic et al., 2008)	HD	Baies de genévrier	Leurs résultats sont en accord avec l'expérience mais ces auteurs étudient la possibilité de présence d'huile à l'instant initiale, qui est contraire aux modèles de diffusion et ne reflète pas que le début d'extraction revient à la première goutte récoltée.
(Benyoussef et al., 2002)	HD	Graines de coriandre	Ce modèle intègre l'idée de présence d'une réaction chimique pour une fraction donnée avec un coefficient de diffusion variable mais la résolution de ce modèle repose sur une solution numérique et nécessite la connaissance de plusieurs paramètres
(Benyoussef et Saibi, 2013)	HD	Graines de coriandre	Les paramètres du modèle ont été vérifiés expérimentalement. Le modèle traduit l'aspect qualitatif et quantitatif. Mais ce modèle nécessite la connaissance de toute la composition de l'huile chose qui n'est pas aisée.
(Barros et al., 2016)	EVE	Ageratum conyzoides	Ce modèle évalue la présence d'équilibre lors des premières fractions mais la détermination expérimentale des paramètres est peu évidente
(Sovová et Aleksovski, 2006)	HD	-Feuille de thym -Graines de coriandre	Considération de la présence de deux types de particules différentes certaines cassées à cause de traitement physique et d'autres intactes. Les paramètres du modèle n'ont pas été confirmés par l'expérience.
(Milojević et al., 2013)	HD	Baies de genévrier	Modèle simple du premier ordre qui considère les trois étapes de l'extraction à savoir, lavage, diffusion et équilibre de fin et semble applicable à plusieurs méthodes d'extraction.
(Cerpa et al., 2008)	EVE	Fleurs et tige de Lavande	Ce modèle prend en compte d'une part la composition mais aussi la résistance en phase fluide, toutefois la composition et leurs propriétés doivent être connues, de plus la résolution de ce modèle est numérique.

L'application de ces derniers dans le cadre d'études spécifiques entreprises par les différents auteurs a démontré une bonne concordance avec leurs résultats expérimentaux et le tableau 2. 1 résume les majeures observations tirées à partir de ces derniers.

Par ailleurs, il est à noter que plusieurs auteurs ont émis l'hypothèse que la concentration et la résistance en phase fluide pouvaient être négligées. Cette hypothèse n'est justifiée que dans le domaine où la variation du débit de vapeur n'aurait aucune influence sur la cinétique d'extraction, ce qui n'est pas le cas dans les domaines explorés par plusieurs travaux (Milojevic et al., 2008 ; Maleky-dozzadeh et al., 2012 ; Maleky-dozzadeh et al., 2013). Le Tableau 2.2 suivant englobe ainsi un récapitulatif des modèles rapportés dans la littérature et cités dans ce chapitre ainsi que les hypothèses concernant la concentration et la résistance en phases fluide adoptées pour leur élaboration.

Tableau 2. 2. Hypothèses sur la phase fluide dans des modèles antérieurs développés

Base du modèle	Cinétique étudiée	Hypothèses sur la concentration et la résistance en phase fluide	Références
Extraction gouvernée par une diffusion interne	Hydrodistillation de la citronnelle	-Concentration en phase fluide non négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Koul et al., 2004)
Diffusion interne avec réaction chimique et coefficient de diffusion variable	Hydrodistillation des graines de coriandre	-Concentration en phase fluide non négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Benyoussef et al., 2002)
Double cinétique d'huiles localisées dans des cellules cassées et intactes	Hydrodistillation des graines de coriandre et feuilles de thym	Concentration en phase fluide non négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Sovová et Aleksovski, 2006)
Contribution qualitative et quantitative des composés de l'huile dans le modèle avec une cinétique chaque	Hydrodistillation de l'eucalyptus, graines d'Anis et de coriandre	-Concentration en phase fluide non négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Benyoussef et Saibi, 2013)
Extraction gouvernée par une diffusion interne	Entraînement à la vapeur d'eau des grains de d'Anis	-Concentration en phase fluide non négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Romdhane et Tizaoui, 2005)
Diffusion interne avec une quantité d'huile initiale dans le fluide non nulle	Hydrodistillation des baies de genévrier	-Concentration en phase fluide négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Milojevic et al., 2008)
Processus de lavage et diffusion simultanés.	Hydrodistillation des baies de genévrier	-Concentration en phase fluide négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Milojević et al., 2013)
Extraction gouvernée par une diffusion interne	Entraînement à la vapeur d'eau du romarin, Basilic et Lavande	-Concentration en phase fluide négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Cassel et al., 2009)
Deux étapes cinétiques consécutives. (équilibre de phase et diffusion interne)	Entraînement à la vapeur d'eau de la bacchante	-Concentration en phase fluide non négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Xavier et al., 2011)
Diffusion dans le solide et dans le fluide avec considération de la composition	Entraînement à la vapeur d'eau du lavandin super	-Concentration en phase fluide non négligée -Résistance en phase fluide non négligée	(Cerpa et al., 2008)
Deux étapes cinétiques consécutives. (équilibre de phase et diffusion interne)	Entraînement à la vapeur d'eau de l'Ageratum conyzoides	-Concentration en phase fluide non négligée -Résistance en phase fluide non négligée	(Barros et al., 2016)
Séparation avec équilibre thermodynamique avec résistance externe	Hydrodistillation de la citronnelle	-Concentration en phase fluide non négligée -Résistance en phase fluide non négligée	(Desai et al., 2014)
Séparation avec équilibre thermodynamique entre la phase fluide et solide	Hydrodistillation de la citronnelle	-Concentration en phase fluide non négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Desai et al., 2014)
modèle empirique basé sur l'équation de Langmuir pour décrire la cinétique d'extraction	Hydrodistillation de l'eucalyptus	-Concentration en phase fluide non négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Babu et Singh, 2009)
Cinétique d'extraction gouvernée par une désorption à un site à partir de la matrice solide	Hydrodistillation de la citronnelle	-Concentration en phase fluide négligée -Résistance en phase fluide négligée	(Desai et al., 2014), (Desai et
Cinétique d'extraction gouvernée par une désorption à deux sites à partir de la matrice solide.	Hydrodistillation de la citronnelle	-Concentration en phase fluide négligée -Résistance en phase fluide négligée	Parikh, 2015)

CHAPITRE 3.

Constitution de la banque de données

1. 1. Introduction

Plusieurs paramètres peuvent influencer le rendement en huile essentielle ainsi que sa cinétique d'extraction tels que la nature et la partie de la plante utilisée ainsi que les diverses conditions opératoires notamment la méthode d'extraction, la taille des particules et la quantité d'eau ou de vapeur utilisées.

Plusieurs chercheurs se sont alors intéressés à l'influence de la variation de ces paramètres sur les cinétiques d'extraction. D'autre part, les modèles mathématiques rapportés ont été développés et appliqués à un nombre réduit de cinétiques dans le cadre d'études spécifiques et ne renseignent par conséquent pas sur l'étendue de leur applicabilité.

C'est dans ce contexte et afin d'évaluer le potentiel de généralisation de ces modèles ainsi que ceux développés dans le cadre de cette thèse qu'une large banque de données a été constituée sur la base de travaux antérieurs rapportés dans la littérature en tenant en compte des études faisant varier des paramètres opératoires et ce autant pour les méthodes classiques qu'assistées par microondes.

3. 2. Travaux antérieurs relatifs à l'étude des cinétiques d'extraction

Parmi les paramètres et conditions opératoires souvent étudiés dans le cadre de l'extraction des huiles essentielles se trouvent la taille des particules, le débit de vapeur ascendante, la masse de matière végétale soumise à l'extraction, la puissance de chauffe, le ratio solide-liquide entre l'eau et la matière végétale mais aussi dans de plus rare cas l'effet de travailler à des pressions ou des températures différentes.

Plusieurs auteurs rapportent l'effet de la taille des particules sur les cinétiques d'extraction entre autre Hanci ses collaborateurs qui ont étudié à travers six (6) cinétiques l'effet de la taille des particules ainsi que du débit de vapeur lors de l'entraînement à la vapeur d'eau des feuilles de thym et ont trouvé que bien que l'augmentation de débit augmentait leur rendement, la réduction de la taille des particules par contre le réduisait (Hanci et al., 2003). Aussi, Ouzzar et ses collaborateurs affirment que ce paramètre a un effet sur le rendement que ce soit pour une extraction par CO₂ ou par hydrodistillation et contrairement à l'étude précédemment citée, la réduction de la taille des particules améliorer le taux d'extraction (Ouzzar et al., 2015). Les conclusions concernant l'influence de ce paramètre sont retrouvées dans d'autres travaux mitigées entre les deux avancées plutôt et sont liées au degré de broyage qui peut causer une perte de volatils ou même un effet de colmatage à force de réduire la taille (Desai et al., 2014 ; Sowbhagya et al., 2007).

L'influence du débit de vapeur sur le rendement et les cinétiques d'extraction a été aussi plusieurs fois rapportée dans la littérature. Les auteurs Milojevic et ses collaborateurs ont étudié la variation de la quantité d'huile extraite lors de l'hydrodistillation des baies de genévrier pour quatre (4) différents débits de vapeur et donc différentes puissances de chauffe et ont montré que la cinétique d'extraction variait en fonction du débit mais pas indéfiniment, en effet au-delà d'un débit optimal aucune augmentation n'est observée (Milojevic et al.,

2008). Masango a rapporté les résultats de l'entraînement à la vapeur d'eau sur deux plantes que sont l'artémise et la lavande et ce pour trois débits chacune, les cinétiques obtenues comportent un point d'inflexion et l'augmentation du débit a conduit à une réduction de la quantité d'huile extraite (Masango, 2005).

Plusieurs autres auteurs ont aussi étudiés l'influence du débit lors de l'extraction tels que Cerpa et ses collaborateurs lors de l'entraînement à la vapeur d'eau des fleurs et tiges de lavande et ce pour quatre (4) débits différents (Cerpa et al., 2008), Farhat et ses collaborateurs lors de la vapo-diffusion des fleurs de lavandes pour cinq (5) débits (Farhat et al., 2009) et pleins d'autres travaux qui sont rapportés dans le tableau récapitulatif 3.1.

L'influence de la masse de matière végétale et donc de manière plus générale du ratio solide liquide a été retrouvé plusieurs fois. Les chercheurs Sovová et Aleksovski ont rapporté pour la validation de leur modèles mathématiques une étude faite par la même équipe étudiant l'influence de cinq l'influence du cinq (5) ratio solide liquide sur l'hydrodistillation des grains thym (Sovová et Aleksovski, 2006). Desai et ses collaborateurs ont trouvé, lors de l'hydrodistillation de la citronnelle pour trois (3) ratios solide liquide entre 1 :13 et 1 :20, un débit optimal intermédiaire de 1 :15 car un ratio trop faible peut causer une surchauffe du solide et donc réduire le rendement et un ratio trop élevé causerait une perte de chaleur au niveau du fluide ce qui réduirait l'efficacité du procédé (Desai et al., 2014). Rezazi et ses collaborateurs ont étudié à travers sept (7) cinétiques quelques paramètres opératoires tels que la taille des particules et le ratio solide-liquide concernant l'hydrodistillation du marronnier (Rezazi et al., 2017). Les autres travaux traitant de l'impact de ce paramètre sont rapportés dans le tableau 3.1.

Des cas d'études plus rare ont été recensées à savoir l'étude traitant de l'influence de la partie de la plante soumise à l'extraction tel que rapporté pour l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur d'eau de la sauge (Veličković et al., 2001), ainsi que celle rapportant l'influence de trois (3) températures sur les cinétiques d'extraction d'huile essentielle d'Eucalyptus où les résultats ont indiqué que l'augmentation de ce paramètre augmente le taux d'extraction (Kabuba et Huberts, 2009). De plus, Les auteurs Miletic et ses collaborateurs (Miletic et al., 2009) ont étudié l'hydrodistillation pour quatre plantes différentes selon la maturité de végétation qu'elle soit au début ou à la fin de celle-ci. L'équipe de Xavier ont évalué, quant à eux, les rendements d'extraction pour trois espèces de bacchante pour deux périodes de l'année à savoir l'automne et l'hiver et leurs résultats ont été appuyés par le modèle développé par ces auteurs tel que vu dans le chapitre précédent (Xavier et al., 2011).

En plus des méthodes conventionnelles, plusieurs auteurs se sont penchés sur l'étude de l'influence de l'application des microondes lors de l'extraction des huiles essentielles. A titre d'exemple, l'équipe de Bousbia ont comparé en 2009 les résultats en termes de rendement, temps d'extraction et énergie consommée lors de l'hydrodistillation et l'hydro-diffusion assistée par microondes des feuilles de romarin (Bousbia et al., 2009a) et les épicarpes de citron (Bousbia, et al., 2009)b et ont trouvé que les microondes réduisaient douze (12) fois le temps d'extraction. De même, Ferhat et ses collaborateurs ont comparé les

performances et résultats d'extraction d'huile essentielle à partir d'épicarpe d'orange par l'hydrodistillation classique et assistée par microondes (Ferhat et al., 2006).

D'autres auteurs ont comparé entre les cinétiques d'extraction obtenues par l'hydrodistillation et l'extraction sans solvant assistée par microondes pour l'extraction d'huile essentielle des feuilles de myrte (Berka-Zougali et al., 2012) ou même pour l'obtention d'huile de thym (Lucchesi et al., 2004). Aussi, l'équipe de Chemat a étudié l'impact des microondes sur l'entraînement à la vapeur d'eau en comparant les rendements, composition d'huile et consommation d'énergie par l'EVE conventionnelle et celle assistée par microondes et a montré que les microondes permettent une extraction plus rapide, plus propre et pour une même qualité d'huile que celle obtenue par méthode classique (Chemat et al., 2006).

Un autre paramètre important revient dans beaucoup de travaux que ce soit dans le cas des méthodes conventionnelles ou innovantes qu'est la puissance appliquée pour le chauffage du mélange matière végétale eau ou vapeur. Parmi ces travaux se trouvent ceux entrepris par Pavicevic et ses collaborateurs lors de l'hydrodistillation classique et assistée par microondes des baies de genévrier pour trois puissances distinctes (Pavicevic et al., 2016). Ces auteurs ont trouvé que malgré une composition semblable entre les deux méthodes et un temps d'extraction réduit en présence de microondes, le rendement par contre fut un peu plus faible dans le cas de l'HDAM et ceci pourrait s'expliquer par une récupération de composés peu volatils (sesquiterpènes) plus faible du fait du temps plus court d'extraction. Aussi le travail réalisé par Rezvanpanah et ses collaborateurs sur deux espèces de sarriette (*Satureja hortensis* et *Satureja montana*) pour trois différentes puissances chacune a montré que l'extraction était plus efficace pour des puissances élevées (Rezvanpanah et al., 2008).

D'autres auteurs ont étudiés d'autres méthodes d'extraction en vue d'optimiser la puissance notamment l'équipe de Benmoussa qui ont appliqué l'extraction sans solvant assistée par microondes sur les grains de fenouil (Benmoussa et al., 2019) ou même le travail rapporté par Bayramoglu et ses collaborateurs qui ont appliqué la même méthode (ESSAM) pour l'obtention d'huile essentielle à partir des feuilles d'origan (Bayramoglu et al., 2008). Les résultats de l'étude entreprise par l'équipe de Ferhat en 2009 lors de la vapo-diffusion assistée par microondes des fleurs de lavande, pour cinq (5) puissances variant entre 50W et 400W, a permis de trouver une puissance optimale de 200W au-delà de laquelle aucune variation de la cinétique d'extraction n'est observée (Farhat et al., 2009). Le reste des travaux est résumé dans le tableau 3.1.

Ainsi, 362 cinétiques issues de plus d'une centaine de travaux ont été rassemblées et sont regroupées en ANNEXE 1 avec les informations les plus importantes qui seront utilisées ou serviront à appuyer nos études. Parmi ces informations se trouvent la plante et la partie utilisée, sa famille botanique, la méthode d'extraction, le temps d'extraction, la masse de végétal soumis à l'extraction, le débit de vapeur ainsi que la puissance de chauffe.

Tableau 3. 1. Synthèse des paramètres étudiés lors de l'extraction des huiles essentielles

Méthode d'extraction	Paramètre étudié	Nombre de cinétiques	Références
HD	Temps d'extraction	80	(Voir ANNEXE 1)
	Taille des particules	17	(Silou et al., 2004 ; Sowbhagya et al., 2008 ; Sowbhagya et al., 2007 ; Desai et al., 2014 ; Ouzzar et al., 2015 ; Rezazi et al., 2017).
	Débit de vapeur	12	(Milojevic et al., 2008 ; Peng et al., 2012 ; Nazlina et al., 2017 ; Pavicevic et al., 2016)
	Rapport solide/liquide	14	(Sovová et Aleksovski, 2006 ; Milojevic et al., 2008 ; Desai et al., 2014 ; Rezazi et al., 2017 ; Samadi et al., 2017)
	Pression ou température	3	(Pornpunyapat et al., 2011)
	Humidité	4	(Babu et Singh, 2009 ; Marković et al., 2018)
	Puissance de chauffe	7	(Desai et al., 2014 ; Silou et al., 2004 ; Samadi et al., 2017)
	Partie de la plante	3	(Veličković et al., 2001)
	Maturité de végétation	8	(Miletic et al., 2009)
EVE	Temps d'extraction	38	(Voir ANNEXE 1)
	Taille des particules	9	(Hanci et al., 2003 ; Amenaghawon et al., 2014)
	Débit de vapeur	32	(Masango, 2005 ; Cerpa et al., 2008 ; Farhat et al., 2009 ; Maleky-dozzadeh et al., 2012 ; Maleky-dozzadeh et al., 2013 ; Özek, 2012 ; Koul et al., 2004 ; Rouatbi et al., 2007).
	Masse du végétal	10	(Koul et al., 2004 ; Romdhane et Tizaoui, 2005 ; Maleky-dozzadeh et al., 2012 ; Maleky-dozzadeh et al., 2013)
	Pression ou température	7	(Romdhane et Tizaoui, 2005 ; Kabuba et Huberts, 2009 ; Barros et al., 2016)
	Partie de la plante	3	(Veličković et al., 2001)
HDAM/ ESSAM	Temps d'extraction	35	(Voir ANNEXE 1)
	Ratio solide/liquide	11	(Kusuma et al., 2017 ; Kusuma et Mahfud, 2017c ; Franco-Vega et al., 2019)
	humidité	6	(Franco-Vega et al., 2016 ; Marković et al., 2018)
EVEAM/ HGAM/ VDAM	Puissance de chauffe	34	(Bayramoglu et al., 2008 ; Bayramoglu et al., 2009 ; Rezvanpanah et al., 2008 ; Jiao et al., 2013 ; Pavicevic et al., 2016 ; Benmoussa et al., 2019 ; Kusuma et Mahfud, 2017c ; Zhao et al., 2018 ; Megawati et al., 2019)
	Temps d'extraction	14	(Voir ANNEXE 1)
	Puissance de chauffe	15	(Boukroufa et al., 2015 ; Farhat et al., 2009 ; Sahaoui et al., 2011)

Lorsque les données des différents travaux, n'étaient pas accessible, le logiciel "WebPlotDigitizer" a été utilisé afin de pouvoir faire la lecture graphique des résultats expérimentaux des 362 cinétiques en question. Parmi elles, certaines avaient une allure exponentielle à raison de 315 cinétiques soit 87%, tandis que d'autres présentaient une inflexion traduite par des courbes sigmoïdes avec 47 cinétiques soit 13%.

CHAPITRE 4.

Modélisation mathématique des cinétiques d'extraction des huiles essentielles

4.1. Introduction

La matière végétale a une microstructure complexe et l'huile emmagasinée dans cette dernière peut se trouver dans des dépôts endogènes où l'huile est retenue par une paroi cellulaire, ou dans des dépôts exogènes où elle est plus facilement accessible et se retrouve généralement en surface. De plus, certains auteurs rapportent que les microondes grâce à leur chauffage en volume permettent l'éclatement des cellules et ainsi impliquerait la présence d'huile en surface (Sahraoui et al., 2008 ; Bousbia et al., 2009a ; Liu et al., 2011). En effet l'analyse microscopique lors de l'extraction par une méthode conventionnelle versus assistée par microondes indique que les cellules des particules se retrouvent rompues en totalité lorsqu'elles sont sujettes à des microondes contrairement à un froissement lors des méthodes classiques et ceci est valable pour les deux types de cellules sécrétrices à savoir endogènes et exogènes comme nous pouvons l'observer dans la figure 4.1.

Par ailleurs, si nous admettons que la récupération d'une partie du soluté facilement accessible est régie par des phénomènes de surface vu l'analogie de la forme des courbes cinétiques d'extraction et les courbes isothermes (Babu et Singh, 2009) ou les sigmoïdes qui font rappel aux courbes de percées, alors les modèles décrivant la cinétique d'adsorption ou de désorption seraient de bons candidats pour décrire les cinétiques d'extraction des huiles essentielles.

Ce chapitre traite alors de la modélisation des cinétiques d'extraction des huiles essentielles selon des modèles faisant intervenir la diffusion en phase solide avec ou sans résistance en phase fluide et des modèles traduisant un phénomène de surface.

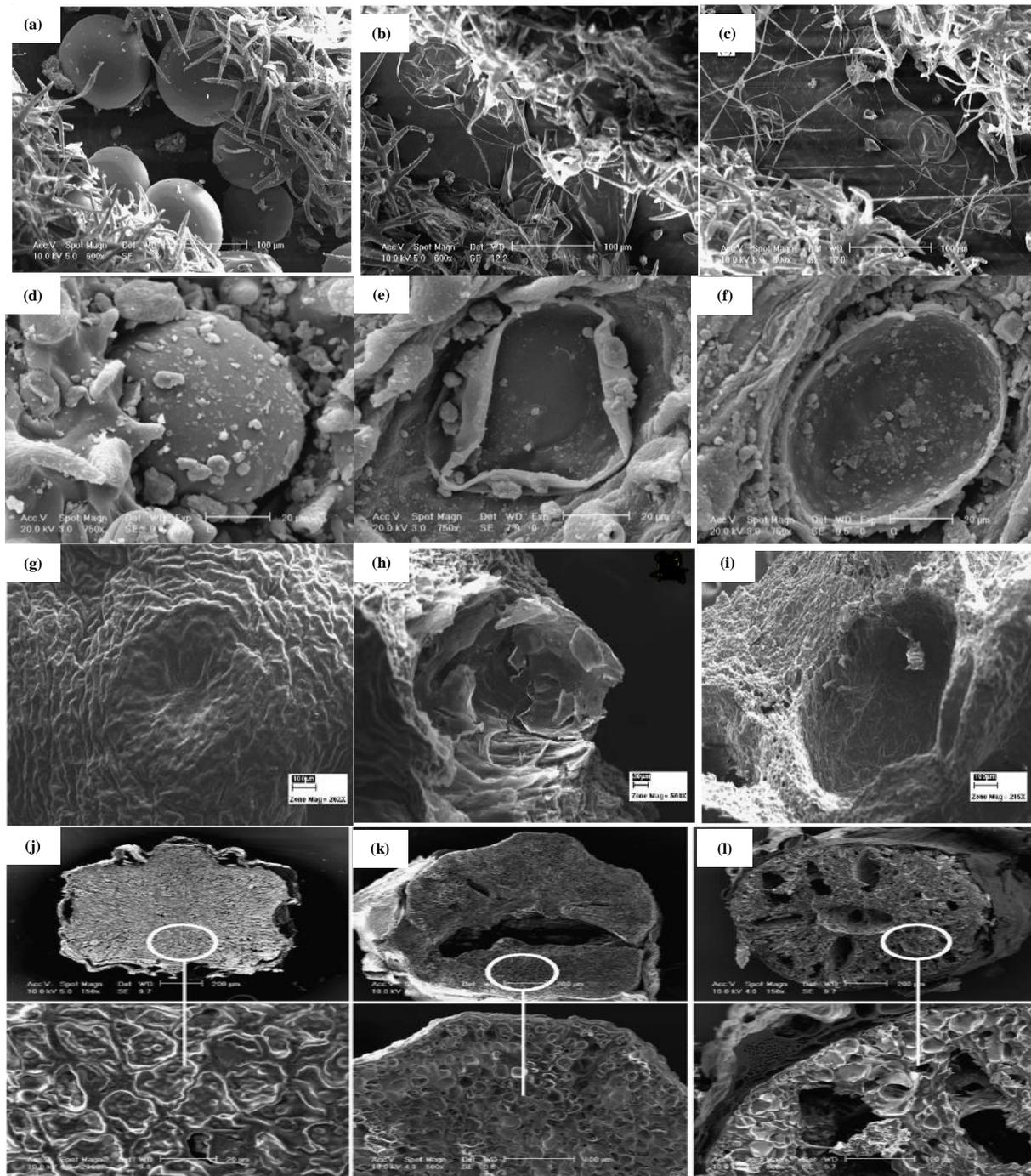


Figure 4. 1. Morphologie cellulaires des plantes avant et après extraction.

Dépôt exogène : *Lavandula angustifolia* (Sahraoui et al., 2008) (a) non traité, (b) après EVE (30min) et (c) après EVEAM (6min) ; *Thymus vulgaris* (Golmakani et al., 2008) (d) non traité, (e) après HD (1h), (f) après HDAM (30min).

Dépôt endogène : *Citrus sinensis* (Ferhat et al., 2006) (g) non traité, (h) après HD (3h), (i) après HDAM (30min) ; *Carum Carvi L.* (Farhat et al., 2010) (j) non traité, (k) après HD (5h), (l) après HGAM (1h)

4. 2. Modèle du premier ordre basé sur la diffusion

Le modèle du premier ordre basé sur la diffusion dans le solide est représenté par l'expression générale suivante

$$y(t) = y_{\infty}(1 - \exp(-kt)) \quad (4. 1)$$

Où $y(t)$ est le rendement en huile essentielle à l'instant 't' ; y_{∞} est le rendement asymptotique à un temps infini ; 'k' est la constante cinétique incluant le coefficient de diffusion effectif.

Plusieurs hypothèses sont généralement émises pour aboutir à cette équation notamment :

- L'huile essentielle est considérée comme un composant unique.
- Aucune réaction chimique n'a lieu.
- La distribution d'huile essentielle dans les particules est supposée homogène et uniforme.
- Les particules sont supposées isotropes, de mêmes dimensions et ne changent pas de taille et de forme pendant le processus d'extraction.
- La diffusion de vapeur dans les particules est considérée comme négligeable.
- La résistance au transfert de masse d'huile essentielle en phase fluide est supposée négligeable.

Ce modèle a été adopté par plusieurs auteurs admettant que l'extraction serait gouvernée uniquement par la diffusion dans le solide (Koul et al., 2004 ; Cassel et Vargas, 2006 ; Benyoussef et Saibi, 2013 ; Milojević et al., 2013) comme rapporté dans le chapitre 2.

4. 3. Modèle basé sur la diffusion avec résistance en phase fluide

Le transfert de l'huile essentielle à travers les particules lors de l'extraction peut être décrit par la loi de Fick en régime non stationnaire représenté par l'équation suivante

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

Où 'C' est la concentration moyenne de l'HE dans les particules 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 et aux limites pour différentes géométries de la particule. Parmi les nombreux cas proposés par l'auteur, se trouve celui d'une diffusion suivie d'une évaporation du soluté à la surface du solide dans le fluide où une résistance au transfert de matière existe et les solutions pour une particule de forme plaque, cylindre ou sphère sont données dans ce cas comme suit (Crank, 1975)

4. 3. 1. Diffusion dans une plaque plane avec transfert de matières par convection à la surface

La résolution du problème dans ce cas s'est faite en considérant les conditions suivantes

- **Condition aux limites** Au niveau des deux surfaces de la plaque, à 'x= ±l' un équilibre Solide-Fluide s'effectue et la substance diffusante s'évapore dans ce dernier.

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = k_f (C_{p0} - C_S) \quad (4. 3)$$

C_S : la concentration du soluté à la surface de la plaque (mg/g) ; C_{p0} : la concentration d'équilibre (mg/g) ; k_f : Coefficient de transfert de matières coté fluide (m/min) et l est la demi-épaisseur de la plaque (m).

- **Condition initiale**: La plaque a une concentration surfacique constante et uniforme $C_S(x, 0) = C_{p0}$.

La quantité totale de substance qui diffuse $q(t)$ est donnée par l'expression suivante

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2}{(\beta_n^2 + L^2 + L)\beta_n^2} \exp^{-\beta_n^2 D t / l^2} \quad (4. 4)$$

Où q_∞ est la masse totale de soluté diffusé à un temps infini et β_n sont des paramètres adimensionnels de Crank et solutions de :

$$\begin{cases} \beta \tan \beta = L \\ L = l k_f / D \end{cases} \quad (4. 5)$$

4. 3. 2. Diffusion dans un cylindre avec transfert de matières par convection à la surface

Pour un cylindre initialement à une concentration uniforme C_{p0} et la même condition aux limites que précédemment, la solution est de la forme suivante :

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2)} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{R^2}\right) \quad (4. 6)$$

Où R représente le rayon du cylindre et β_n vérifie l'équation :

$$\begin{cases} \beta J_1(\beta) - L J_0(\beta) = 0 \\ L = R k_f / D \end{cases} \quad (4. 7)$$

4. 3. 3. Diffusion dans une sphère avec transfert de matières par convection à la surface

De même, pour une sphère avec une concentration initiale uniforme C_{p0} et la même condition aux limites que précédemment, la solution est la suivante :

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L(L-1))} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{a^2}\right) \quad (4. 8)$$

Où 'a' est le rayon de la sphère ; et les valeurs de β_n vérifient l'équation :

$$\begin{cases} \beta \cot(\beta) + L - 1 = 0 \\ L = \frac{ak_f}{D} \end{cases} \quad (4.9)$$

Pour les trois cas présentés ci-dessus, les racines des équations 4.5, 4.7 et 4.9 sont rapportées dans l'ANNEXE 2 selon les valeurs de L. Aussi les équations (4.4 ; 4.6 ; 4.8) peuvent être simplifiées vers la forme de l'équation suivante :

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} T_n e^{-K_n t} \quad (4.10)$$

Où T_n et K_n varient d'une géométrie à une autre. T_n est fonction à la fois du coefficient de transfert de masse 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). L'estimation de T_n et K_n jusqu'à $n = 6$ a été effectuée sur la base des racines β_n données pour différentes valeurs de L et pour chaque géométrie (Crank, 1975) (l'ANNEXE 2). Ces termes sont résumés dans le tableau 4.1.

Tableau 4. 1. Expressions des paramètres selon les trois géométries du modèle

Géométrie	Profil du rendement	Paramètres variables du modèle
Plane	$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} T_n e^{-\frac{F_n D t}{l^2}}$	$T_n = \frac{2L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2 + L)} ; F_n = \beta_n^2 ; K_n = \beta_n^2 D / l^2$
Cylindrique	$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} T_n e^{-\frac{F_n D t}{R^2}}$	$T_n = \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2)} ; F_n = \beta_n^2 ; K_n = \beta_n^2 D / R^2$
Sphérique	$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} T_n e^{-\frac{F_n D t}{a^2}}$	$T_n = \frac{6L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2 - L)} ; F_n = \beta_n^2 ; K_n = \beta_n^2 D / a^2$

Les valeurs de chaque terme ont été déterminées pour différentes valeurs de L et sont regroupées pour les trois géométries dans l'ANNEXE 3. A partir de ces résultats nous avons constaté qu'il n'est pas nécessaire d'aller au-delà des six premiers termes de la série, puisque ces derniers tendent vers zéro.

Et pour ces 6 termes calculés nous avons déterminé le poids de chacun par rapport au 1^{er} terme afin de voir si ces termes peuvent être plus simplifiés. Les résultats rapportés dans l'ANNEXE 4 montrent pour les trois géométries que pour le terme F_n/F_1 croît avec 'n' mais étant présent dans une exponentielle négative cela implique des termes exponentielles qui tendent vers zéro, et quelques soit la géométrie K_n est au moins cinq fois supérieur à K_1 .

Concernant les termes T_n , nous constatons, à partir de l'ANNEXE 4, que plus 'n' augmente plus les termes deviennent petits voir négligeables devant le premier, notamment pour les valeurs de $L \leq 1$. Dans cet intervalle $T_n \leq 0.01 T_1$, Au-delà de cet intervalle, la contribution des deux premiers termes est légèrement plus élevée mais reste faible puisqu'elle ne dépasse pas 12 %. Mais en général, les termes postérieurs au premier sont négligeables devant ce dernier et ne représentent en moyenne pas plus de 4% pour la majorité des valeurs de L et ce pour les trois géométries considérées.

Par conséquent, l'équation générale (4.10) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{q(t)}{q_{\infty}} = 1 - T_1 e^{-K_1 t} \quad (4.11)$$

Cette équation (4.11) décrivant la cinétique d'extraction d'huile essentielle et considérant la résistance au transfert de matières coté fluide est similaire à celle développée par (Milojevic, et al., 2008) ; toutefois les paramètres de l'équation ont des sens physiques différents. L'expression finale utilisée pour les simulations ultérieures est décrite par l'équation (4.12).

$$q(t) = q_{\infty}(1 - b e^{-k_R t}) \quad (4.12)$$

Où la valeur du paramètre 'b' est l'indicateur de l'importance de la résistance en phase fluide et 'k_R' est la constante cinétique du modèle. Pour une valeur de 'b' égale à l'unité ce modèle serait similaire à l'équation (4.1) et la résistance peut être négligée. Dans le cas où ce paramètre diffère de 1 alors négliger la résistance en phase fluide n'est pas justifiée.

4. 4. Modèles basés sur les phénomènes de surface

Les modèles établis et prouvés pour décrire la cinétique d'adsorption d'un soluté sur un solide poreux ont été adoptés pour représenter les cinétiques d'extraction d'allure exponentielle à savoir le modèle du pseudo 1^{er} ordre (Ho, 2004) et le pseudo 2nd ordre (Ho, 2006). Quant aux courbes de forme sigmoïde retrouvées dans la littérature, le modèle sigmoïde de (Thomas, 1944) et faisant référence à la sigmoïde de Boltzmann a été adapté et appliqué à l'extraction des huiles essentielles.

4. 4. 1. Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle du pseudo premier ordre est très réputé pour représenter les cinétiques d'adsorption d'un polluant dans un fluide grâce à un adsorbat solide. L'auteur Ho a d'ailleurs présenté en 2004 (Ho, 2004) un article revue qui traite des travaux qui ont utilisé ce type d'équation connu sous le nom du développeur de l'équation de Lagergren.

Certaines travaux sur l'extraction des huiles essentielles ont fait référence à une sorption à un site traduite par une cinétique du premier ordre (Desai et al., 2014 ; Desai et Parikh, 2015).

Le développement de ce modèle se présente comme suit :

Si q_s la quantité d'huile présente dans le solide à l'instant 't' pouvant être extraite, q_{∞} la quantité d'huile extraite à la fin de l'extraction, q étant la quantité récupérée à l'instant t nous aurons :

$$-\frac{dq_s}{dt} = k_1 q_s \quad (4.13)$$

Et $q = q_{\infty} - q_s$

En intégrant l'équation (4.13) entre 0 et q_s pour $t=0$ à t et en remplaçant la quantité d'huile dans le fluide $q(t)$, nous aboutissons à :

$$q(t) = q_{\infty}(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4.14)$$

En divisant par la masse du végétal cette équation devient :

$$y(t) = y_{\infty}(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4.15)$$

Où y_{∞} est le rendement maximal à la fin de l'extraction et k_1 la constante de vitesse du 1^{er} ordre qui dans le cas de la diffusion est proportionnel au coefficient de diffusion D .

4. 4. 2. Modèle cinétique du 2nd ordre

Les cinétiques de 2nd ordre sont souvent rencontrées dans divers travaux de traitement et élimination de divers types de polluants par adsorption tels que les colorants, les métaux (Demirbas, 2009, Djilani et al., 2012), mais aussi les antibiotiques (Sun et al., 2012). L'un des travaux du chercheur Ho (Ho, 2006) a porté sur une revue sur les modèles du 2nd ordre et les différents aspects de ce dernier ainsi que les différents domaines d'application. Parmi les modèles qu'il a évoqués, l'un est relatif à un échange d'ions qui serait preuve d'une chimisorption et sa simplification aboutit à ce qu'on appelle communément une équation du pseudo second ordre, qui peut être considérée comme empirique puisqu'elle ne dépend que des résultats expérimentaux mais toutefois son fondement reste basé sur des phénomènes physiques.

Le modèle du pseudo second ordre a été retrouvé dans plusieurs travaux sur l'extraction des huiles essentielles afin de décrire la cinétique d'extraction (Kusuma et Mahfud, 2017a ; Kusuma et Mahfud, 2017c ; Chen, et al., 2017 ; Nazlina et al., 2017 ; Kusuma et al., 2016). En reprenant le développement mathématique adapté à la quantité d'huile essentielle extraite nous aurons les équations suivantes :

$$-\frac{dq_s}{dt} = k_2 q_s^2 \quad (4.16)$$

L'intégration de l'équation (4.16) entre l'instant initial et l'instant t nous donne l'expression suivante :

$$\frac{1}{q_s} = \frac{1}{q_{\infty}} + k_2 t \quad (4.17)$$

Où ' q_s ' est la quantité d'huile présente dans le solide à l'instant ' t ' pouvant être extraite, k_2 représente la constante cinétique du modèle et q_{∞} la quantité d'huile essentielle maximale extraite.

Sachant que la quantité extraite est liée à la quantité d'huile présente dans la plante nous aurons

$$q = q_{\infty} - q_s$$

En remplaçant l'expression de ' q ' dans l'équation (4.17) et en divisant par la masse du végétal nous aurons l'évolution du rendement en fonction du temps

$$y(t) = \frac{k_2 y_\infty^2 t}{1 + y_\infty k_2 t} \quad (4.18)$$

Où k_2 , représente la nouvelle constante cinétique (%.min)⁻¹.

Si on note $d = 1/y_\infty k_2$, l'équation précédente devient :

$$y(t) = \frac{y_\infty t}{d+t} \quad (4.19)$$

Nous constatons que cette forme d'équation est similaire à celle développée par Babu et ses collaborateurs (Babu et Singh, 2009) vu dans le chapitre précédent.

2. 4. 3. Modèle sigmoïde

Parmi les allures qu'on peut retrouver lors des extractions des huiles essentielles sont les courbes avec un point d'inflexion ou autrement dites des courbes sigmoïdes. En se basant sur le principe de la courbe de percée, qui reflète l'adsorption en lit fixe et dont l'allure des courbes est sigmoïde, plusieurs chercheurs ont proposé des solutions entre autre Thomas (Thomas, 1944) qui en partant d'un bilan de matière simplifié et l'isotherme et cinétique de Langmuir aboutit à l'équation suivante

$$C(t) = \frac{C_{t0}}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th} w_c M_v}{Q} - C_{t0} K_{Th} t\right)} \quad (4.20)$$

Avec K_{Th} : est la constante de Thomas, w_c : capacité d'adsorption prédite, M_v : masse d'adsorbant, Q : débit d'écoulement, C_{t0} : concentration initiale dans la solution et C : concentration de l'effluent. Ce modèle peut être simplifié et nous obtiendrons alors l'expression du rendement en huile essentielle suivante

$$y/y_\infty = 1 / (1 + \exp(-y_\infty \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th})) \quad (4.21)$$

Avec k_{th} la constante de thomas et c (%.min)" une constante qui dépend des paramètres opératoires comme la masse et le débit de vapeur et ces deux paramètres constituent ceux du modèle sigmoïde.

Une équation semblable avec d'autres paramètres a été rapportée et appliquée par d'autres auteurs (Milojević, et al., 2013) en utilisant la courbe sigmoïde de Boltzmann.

4. 5. Contribution de deux phénomènes lors de l'extraction des huiles essentielles

Du fait de la complexité de la structure de la matière végétale et de la diversité des types de dépôts sécréteurs au sein des plantes, nous nous sommes proposé d'évaluer la part de chacun des phénomènes qui coexisteraient au cours de l'extraction à savoir la désorption et la diffusion. Pour ce faire les modèles du pseudo 1^{er} ordre (4.15) et sigmoïde (4.21) régissant la sorption ont été combinés au modèle diffusionnel représenté par l'équation (4.1), avec la considération d'un facteur 'f' qui représente la fraction d'huile qui est extraite selon un phénomène de surface. De ce fait, les équations générales obtenues sont représentées par les expressions suivantes.

4. 5. 1. Combinaison modèle de diffusion et modèle pseudo-1er ordre

Dans ce cas l'équation générale se présenterait comme suit :

$$y(t) = [y_{\infty 1}(1 - \exp(-k_1 t)) - y_{\infty 2}(1 - \exp(-kt))] \quad (4. 22)$$

Avec $y_{\infty 1}$ qui représente le rendement de la fraction libre extraite par sorption ; $y_{\infty 2}$ le rendement de la fraction extraite par diffusion interne.

Et $y_{\infty} = y_{\infty 1} + y_{\infty 2}$ et ainsi nous définissons la fraction d'huile libre comme étant

$$f = \frac{y_{\infty 1}}{y_{\infty}} \quad (4. 23)$$

Ainsi en simplifiant l'équation (4.22), le rendement peut être exprimé comme suit

$$y(t) = y_{\infty}[1 - f \exp(-k_1 t) - (1 - f) \exp(-kt)] \quad (4. 24)$$

Notons que cette expression a déjà été retrouvée par divers auteurs selon d'autres développements mathématiques et par conséquent des significations de termes différentes (Benyoussef et Saibi, 2013 ; Sovová et Aleksovski, 2006 ; Milojević et al., 2013).

4. 5. 2. combinaison modèle de diffusion et modèle sigmoïde

De la même manière que précédemment lorsque la partie libre suit une cinétique sigmoïde, la combinaison résultante avec la diffusion interne est représentée par l'équation (4.25)

$$y(t) = y_{\infty} \left[\frac{f}{1 + \exp(K_{Th} * c - y_{\infty} * K_{Th} * t)} + (1 - f) (1 - \exp(-kt)) \right] \quad (4. 25)$$

4. 6. Application et validation des modèles

La simulation de toutes les cinétiques d'extraction a été effectuée et tous les paramètres des modèles ont été déterminés numériquement en utilisant un algorithme à régression non linéaire de Levenberg-Marquardt (Bevington et Robinson, 1992). Vu la diversité des cinétiques pour chaque forme, celle-ci ne semble pas être liée au processus d'extraction ou au type de matériel végétal mais aux conditions opératoires (tel que le débit de vapeur et la masse de matière végétale).

4. 6. 1. Application des modèles sans résistance en phase fluide

Dans un premier temps, le modèle du 1^{er} ordre a été appliqué à toutes les cinétiques et les résultats rapportés dans les (tableaux 4.2 à 4.8) indiquent une bonne concordance avec les résultats expérimentaux dans plus de 80% des courbes exponentielles avec des coefficients de corrélation R^2 supérieur à 0,98.

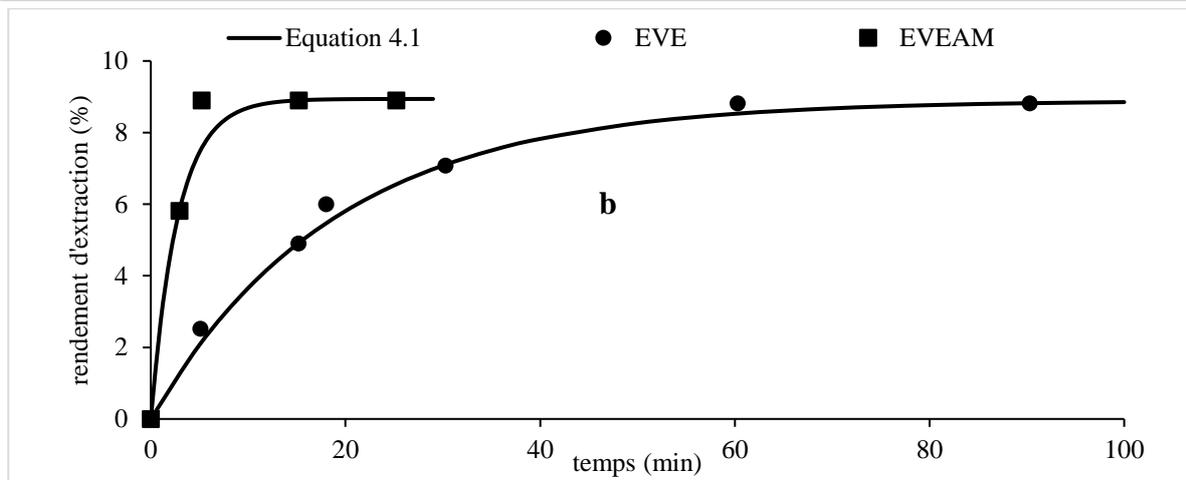
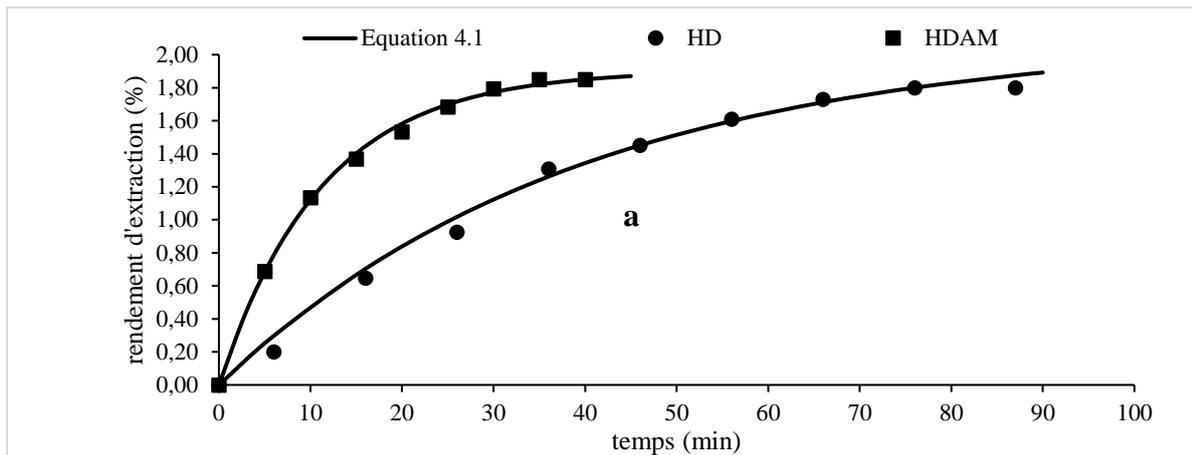


Figure 4. 2. Cinétiques d'extraction par les méthodes classiques et assistées par microondes :
a. dépôt endogène : *Cymbopogon flexuosus* (Desai et Parikh, 2015),
b. dépôt exogène : *Lavandula angustifolia* (Chemat et al., 2006).

A partir des tableaux (4.2 et 4.3) rapportant les résultats de simulation selon le type de dépôt sécréteur qu'il soit endogène ou exogène pour les méthodes classiques auxquels s'ajoute le tableau 4.4 rapportant les résultats pour les méthodes assistées par microondes nous constatons que le modèle du 1^{er} ordre est applicable quel que soit la localisation de l'huile dans les plantes ou les conditions de chauffage de la matière végétale (figure 4.2).

Tableau 4. 2. Paramètres des cinétiques d'extraction par hydrodistillation pour différentes familles de plantes

Dépôt sécréteur	Matière végétale	Partie	Modèle 1 ^{er} ordre			Modèle avec résistance				Références	
			y_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R ²	y_{∞} (%g/g)	k_R (min ⁻¹)	b	R ²		
Exogène/ trichome glandulaires Lamiaceae	<i>Genus origanum</i>	Feuilles	4,92*	0,017	0,99	4,93*	0,017	1,00	0,99	(Bayramoglu et al., 2008)	
	<i>Mentha spicata</i>	Feuilles	0,90	0,032	0,99	0,90	0,032	1,00	0,99	(Benyoussef et al., 2005)	
	<i>Rosemarinus officinalis</i>	Feuilles	0,38	0,015	0,99	0,38	0,015	1,00	0,99	(Bousbia et al., 2009a)	
	<i>Rosmarinus officinalis</i>	Parties A.	0,45	0,077	0,99	0,45	0,077	1,00	0,99	(Boutekedjiret et al., 2003)	
	<i>Ocimum basilicum</i>	Feuilles	0,50	0,1117	0,98	0,50	0,1117	1,00	0,98	(Chenni et al., 2016)	
	<i>Rosemarinus officinalis</i>	Parties A.	0,57	0,067	0,99	0,57	0,067	1,00	0,99	(Filly et al., 2014)	
	<i>Lavandula hybribia L.</i>	Fleurs	4,48	0,0556	1,00	4,48	0,0556	1,00	1,00	(Filly et al., 2016)	
	<i>Mentha pipereta</i>	Parties A.	2,46*	0,0847	0,99	2,46*	0,0847	1,00	1,00	(Gavahian et al., 2015)	
	<i>Thymus vulgaris</i>	Parties A.	2,34	0,043	0,98	2,34	0,043	1,00	0,98	(Golmakani et Rezaei, 2008)	
	<i>Rosemarinus officinalis</i>	Feuilles	2,19	0,056	0,98	2,27	0,056	1,00	0,98	(Ammar et al., 2014)	
	<i>Origanum vulgare</i>	n.d	5,60*	0,0341	0,99	5,69*	0,0295	0,90	0,94	(Hashemi et al., 2017)	
	<i>PogoTigesson cablin</i>	Feuilles	2,63	0,014	0,99	2,57	0,016	0,95	0,99	(Kusuma et Mahfud, 2017b)	
	<i>PogoTigesson cablin</i>	Feuilles	2,68	0,0036	1,00	2,68	0,0036	1,00	1,00	(Kusuma et Mahfud, 2017a)	
	<i>Lavandula officinalis</i>	Fleurs	1,50	0,029	0,98	1,50	0,029	1,00	0,98	(Laib, 2012)	
	<i>Rosemarinus officinalis</i>	Feuilles	0,36	0,016	0,99	0,36	0,016	1,00	0,99	(Li et al., 2013)	
	<i>Rosemarinus officinalis</i>	Feuilles	2,34	0,0275	0,99	2,34	0,0275	1,00	0,99	(Liu et al., 2011)	
	<i>Thymus vulgaris</i>	Parties A.	0,16	0,035	0,99	0,16	0,035	1,00	0,99	(Lucchesi et al., 2004)	
	<i>Lavandula hybribia</i>	Fleurs	5,25	0,104	0,98	5,30	0,083	0,95	0,98	(Périno-Issartier et al., 2013)	
	Endogène/ Idioblastes Poacée. Magnoliacée Lauracée. Myristicacée	<i>Saturja hortensis</i>	n.d	3,05	0,0342	0,98	3,05	0,0342	1,00	0,98	(Rezvanpanah et al., 2008)
		<i>saturja montana</i>	n.d	0,69	0,0483	0,97	0,69	0,0483	1,00	0,97	
<i>Lavandula officinalis</i>		Fleurs	5,03	0,0489	0,99	5,03	0,0489	1,00	0,99	(Stanojević et al., 2011)	
<i>Thymus daenensis</i>		Parties A.	2,76	0,0108	0,99	2,76	0,0108	1,00	0,99	(Tavakolpour et al., 2017)	
<i>Laurus nobilis</i>		Feuilles	2,22*	0,018	0,99	2,22*	0,018	1,00	0,99	(Bayramoglu et al., 2009)	
<i>Magnolia sieboldii</i>		Feuilles	0,29	0,011	0,99	0,29	0,011	1,00	0,99	(Chen et al., 2015)	
<i>Cinnamomum longepaniculatum</i>		Feuilles	2,95	0,0191	0,99	2,99	0,0163	0,91	0,99	(Chen et al., 2018)	
<i>Cymbopogon flexuosus</i>		Feuilles	2,11*	0,025	0,99	2,11*	0,025	1,00	0,99	(Desai et Parikh, 2015)	
<i>Cinnamomum camphora</i>		Feuilles	3,28	0,0309	0,98	3,28	0,0309	1,00	0,98	(Liu et al., 2018)	
<i>Myristicae arillus</i>		n.d	7,23	0,0615	1,00	7,33	0,0541	0,91	0,98	(Megawati et al., 2019)	
Endogène/ poches sécrétrices Rutacée Myrtacée	<i>Cymbopogon schoenanthus L. Spreng</i>	Feuilles	1,49	0,0263	0,95	1,58	0,0115	0,71	0,98	(Bellik et al., 2019)	
	<i>Cinnamomum japonicum</i>	Feuilles	0,64*	0,0110	0,99	0,64*	0,0108	0,98	0,97	(Zhao et al., 2018)	
	<i>citrus latifolia tanaka</i>	Epicarpe	3,51*	0,504	0,98	3,51*	0,504	1,00	0,98	(Atti-Santos et al., 2005)	
	<i>Eucalyptus cinerea</i>	Feuilles ^f	2,46	0,011	0,99	2,46	0,011	1,00	0,99	(Babu et Singh, 2009)	
		Feuilles ^s	2,80	0,012	0,99	2,82	0,011	0,90	0,99		
	<i>Citrus peels</i>	Epicarpe	1,04	0,010	0,99	1,04	0,010	1,00	0,99	(Bousbia et al., 2009b)	
	<i>Citrus aurantium</i>		3,83	0,0221	0,99	3,83	0,0221	1,00	0,99	(Ellouze et Abderrabba, 2014)	
	<i>Citrus sinensis</i>	Epicarpe	0,46	0,013	0,99	0,46	0,013	1,00	0,99	(Ferhat et al., 2006)	
<i>Citrus limon L.</i>	Epicarpe	0,29	0,108	0,99	0,29	0,108	1,00	0,99	(Ferhat et al., 2007)		
<i>Citrus limon</i>	Epicarpe	1,16	0,117	0,98	1,16	0,117	1,00	0,98	(Golmakani et Moayyedi, 2015)		
Endogène/ canaux et poches sécrétrices Asteracée Fabacée	<i>Myrtus communis</i>	Feuilles	0,90	0,013	0,99	0,90	0,013	1,00	0,99	(Ammar et al., 2014)	
	<i>Citrus aurantium</i>	Fleurs	0,12	0,016	0,99	0,12	0,016	1,00	0,99		
	<i>Artemisia aucheri Boiss</i>	Parties A.	0,98	0,0143	0,99	0,98	0,0143	1,00	0,97	(Asl et al., 2018)	
	<i>Amorpha fruticosa</i>	Fruits	1,03	0,026	0,99	1,04	0,021	0,84	0,99	(Chen et al., 2017)	
	<i>Anethum graveolens</i>	Grains	2,71*	0,061	0,99	2,71*	0,061	1,00	0,99	(Stanojevic et al., 2015)	
<i>Helichrysum arenarium L.</i>	Parties A.	0,47	0,0122	0,99	0,47	0,0122	1,00	0,99	(Liu et al., 2019)		
<i>Artemisia dracunculus L</i>	Feuilles	2,02*	0,2077	0,97	2,03*	0,1251	0,87	0,98	(Bahmani et al., 2018)		

*: rendement (mL/100g), Parties A.: Parties aériennes f: fraîche, d: sèche, n.d : non disponible

(Tableau 4.2. Suite)

Dépôt sécréteur	Matière végétale	Partie	Modèle 1 ^{er} ordre		Modèle avec résistance				Références	
			y_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R^2	y_{∞} (%g/g)	k_R (min ⁻¹)	b		R^2
Endogène/ canaux sécréteurs Apiacées Anacardiacee Pinacée Cupressacée Thyméléacées	<i>Foeniculum vulgare</i>	Grains	0,51	0,0109	0,99	0,51	0,0109	1,00	0,99	(Benmoussa et al., 2019)
	<i>Coriandrum sativum</i>	Grains	0,06	0,004	0,99	0,06	0,004	1,00	0,99	(Benyoussef et al., 2002)
	<i>Pimpinella anisum</i>	Grains	2,46	0,008	0,99	2,54	0,007	0,96	0,99	(Benyoussef et Saibi, 2013)
	<i>Cuminum cyminum</i>	Grains	2,30	0,0274	0,99	2,30	0,0274	1,00	0,99	(Benrajdal et al., 2012)
	<i>Prango ferulacea</i>	Feuilles	1,21	0,049	0,97	1,22	0,042	0,87	0,99	(Damyeh et Niakousari, 2016)
	<i>Carum Carvi L.</i>	Grains	2,63	0,0111	0,99	2,63	0,0111	1,00	0,99	(Farhat et al., 2010)
	<i>cumin cyminum</i>	Grains	5,36	0,011	0,99	5,36	0,011	1,00	0,99	
	<i>Curium Carvi</i>	Grains	1,30	0,0173	0,97	1,30	0,0173	1,00	0,97	
	<i>Foeniculum Vulgare</i>	Grains	2,41	0,016	0,99	2,41	0,016	1,00	0,99	(Al-Hilphy et al., 2015)
	<i>Pimpinella Anisum</i>	Fleurs	3,07	0,0148	0,99	3,07	0,0148	1,00	0,99	
	<i>Ridolfia segetum L.</i>	Grains	5,01	0,0519	0,98	5,01	0,0519	1,00	0,98	(Jannet et Mighri, 2007)
	<i>Foeniculum vulgare</i>	Grains	2,19*	0,282	0,99	2,20*	0,257	0,93	0,99	(Kapas et al., 2011)
	<i>Juniperus communis L.</i>	Baies	2,07	0,0684	0,95	2,07	0,0579	0,81	0,93	(Marković et al., 2019)
	<i>Juniperus communis L.</i>	Baies ^f	1,96	0,0684	0,95	1,97	0,0555	0,88	0,95	
		Baies ^s	2,02	0,0766	0,97	2,02	0,0756	0,98	0,97	(Marković et al., 2018)
	<i>pistacia lentiscus</i>	Parties A.	0,02*	0,027	0,99	0,02*	0,025	0,94	0,96	(Mebrouk et al., 2012)
	<i>Juniperus communis L.</i>	Cônes	1,18	0,3262	0,90	1,18	0,3262	1,00	0,90	
	<i>Juniperus excelsa M.</i>		1,46	0,8467	0,94	1,46	0,8467	1,00	0,94	(Zheljazkov et al., 2017)
	<i>Juniperus virginiana</i>	Branches	0,82	0,0181	0,99	0,87	0,0145	0,93	0,99	
	<i>Juniperus excelsa</i>	et feuilles	0,53	0,1157	0,99	0,53	0,1157	1,00	0,97	(Semerdjieva et al., 2019)
<i>Juniperus sabina</i>		1,42	0,1532	0,99	1,42	0,1532	1,00	0,97		
<i>Abies grandis</i>	Debut Fin V.	Parties A.	0,18*	0,0313	0,99	0,18*	0,0313	1,00	0,99	(Miletic, et al., 2009)
<i>Juniperus communis</i>	Début V. Fin V.		0,77*	0,0169	0,99	0,77*	0,0169	1,00	0,99	
<i>Picea abies</i>	Début V. Fin V.		0,76*	0,0088	0,99	0,76*	0,0088	1,00	0,99	
			1,69*	0,019	0,99	1,69*	0,019	1,00	0,99	
			0,12*	0,0115	0,98	0,12*	0,0115	1,00	0,98	
			1,14*	0,0072	0,99	1,14*	0,0072	1,00	0,99	
<i>Pinus sylvestris</i>	Début V. Fin V.		0,26*	0,0179	0,98	0,26*	0,0179	1,00	0,98	
			0,55*	0,030	0,99	0,55*	0,029	1,00	0,99	
	<i>Juniperus communis^a</i>	Baies	1,25	0,2306	0,97	1,25	0,2306	1,00	0,97	(Milojevic et al., 2008)
	<i>Juniperus communis</i>	Baies	0,51	0,0109	0,98	0,51	0,0109	1,00	0,98	(Milojević et al., 2013)
Exogène/ cellules épidermiques Oléacée Rosacée	<i>Fructus forsythia</i>	grains	3,98*	0,0508	0,98	4,08*	0,0440	0,90	0,99	(Jiao et al., 2013)
	<i>Prunus laurocerasus</i>	Feuilles	0,42	0,063	0,99	0,42	0,062	1,00	0,99	(Stanislavljevic et al., 2010)

*: rendement (mL/100g), Parties A.: Parties aériennes f: fraîche, d: sèche, a : ratio S/L=1 :10. Fin/Début V. : Fin/Début végétation.

Tableau 4. 3. Paramètres des cinétiques d'extraction par EVE pour différentes familles de plantes.

Dépôt sécréteur	Matière végétale	Partie	Modèle 1 ^{er} ordre			Modèle avec résistance				Références
			y_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R ²	y_{∞} (%g/g)	k_R (min ⁻¹)	b	R ²	
Exogène/ trichome glandulaire Lamiacée	<i>Rosmarinus officinalis</i>	Feuilles	0,52	0,1780	0,99	0,52	0,1780	1,00	0,99	(Cassel et al., 2009)
	<i>Ocimum basilicum</i>	Feuilles	0,40	0,1184	0,98	0,40	0,1184	1,00	0,99	
	<i>Lavandula dentata</i>	Feuilles	0,42	0,0559	0,98	0,42	0,0559	1,00	0,98	
	<i>Lavandula angustifolia</i>	Fleurs	8,90	0,0529	0,99	8,90	0,0529	1,00	0,99	(Chemat et al., 2006)
	<i>Lavandula hybridia L.</i>	Fleurs	4,38	0,0560	0,98	4,38	0,0533	0,95	0,99	(Filly et al., 2016)
	<i>Lavandula intermedia</i>	Fleurs	5,16	0,0575	0,98	5,16	0,0575	1,00	0,98	(Périno-Issartier et al., 2013)
	<i>Lavandula angustifolia</i>	Fleurs	2,71	0,1417	0,99	2,71	0,1417	1,00	0,99	(Sahraoui et al., 2008)
	<i>Salvia officinalis</i>	Feuilles	1,85*	0,0343	0,99	1,85*	0,0343	1,00	0,98	(Veličković et al., 2001)
	<i>Origanum glandulosum</i>	Parties A.	1,87	0,0838	1,00	1,87	0,0838	1,00	1,00	(Sahraoui et al., 2017)
	<i>thymus numidicus</i>	Parties A.	1,54	0,5824	0,98	1,54	0,5824	1,00	0,98	(Saidj et al., 2009)
	<i>Humulus lupulus L.</i>	Cônes	1,18	0,0917	0,96	1,22	0,0588	0,86	0,97	(Jeliazkova et al., 2018)
	<i>Origanum onites. L.</i>	Parties A.	1,24*	0,0129	0,99	1,24*	0,0129	1,00	0,99	(Tsimogiannis et Oreopoulou, 2018)
	<i>Origanum. vulgare L.</i>		4,40*	0,0044	0,99	4,69*	0,0036	0,95	1,00	
	<i>Satureja thymbra (2014)^f</i>		4,19*	0,0224	0,95	4,20*	0,0214	0,95	0,95	
<i>Origanum dictamnus</i>		1,67*	0,0186	0,96	1,78*	0,0110	0,92	0,96		
<i>Satureja thymbra (2015)^f</i>		2,64*	0,0339	0,93	2,66*	0,0281	0,91	0,95		
<i>Satureja thymbra (2013)^f</i>		4,37*	0,0254	0,95	4,48*	0,0209	0,96	0,94		
<i>Rosmarinus officinalis</i>	Parties A.	1,20	0,2162	0,99	1,20	0,2161	1,00	0,99	(Boutekedjiret et al., 2003)	
Endogène/ Poches et canaux sécréteurs Asteracée	<i>Artemisia herba-alba</i>	Parties A.	3,38	0,0240	0,97	3,38	0,0240	1,00	0,97	(Boutemak et al., 2009)
<i>Matricaria chamomilla</i>	Fleurs	0,33	0,0036	0,97	0,33	0,0035	1,00	0,97	(Gawde et al., 2014)	
<i>Baccharis unicella</i>	Hiver	0,22	0,0493	0,97	0,22	0,0493	1,00	0,97	(Xavier et al., 2011)	
<i>Baccharis unicella</i>	Automne	0,17	0,0729	0,99	0,17	0,0729	1,00	0,99		
<i>Baccharis dentata</i>	Hiver	0,08	0,0151	0,98	0,08	0,0151	1,00	0,98		
<i>Baccharis dentata</i>	automne	0,03	0,0682	0,97	0,03	0,0682	1,00	0,97		
<i>Baccharis anomala</i>	Hiver	0,05	0,0438	0,97	0,05	0,0438	1,00	0,97		
<i>Baccharis anomala</i>	automne	0,04	0,0690	0,99	0,04	0,0690	1,00	0,99		
Endogène/ canaux sécréteurs Apiacées Cupressacée,	<i>Coriandrum sativum</i>	Grains	2,07*	0,1282	0,99	2,07*	0,1282	1,00	0,99	(Smallfield et al., 2001)
<i>Juniperus communis</i>	Baies	0,66	0,0395	0,97	0,66	0,0395	1,00	0,97	(Milojević et al., 2013)	
<i>Juniperus scopulorum</i>	Feuilles	1,68	0,0023	0,99	1,74	0,0021	0,94	0,99	(Zheljazkov et al., 2012)	
Endogène / Idioblastes Poacée	<i>Cymbopogon winterianus</i>	Parties A.	2,38	0,0470	0,99	2,38	0,0470	1,00	0,99	(Cassel et Vargas, 2006)
Endogène / poches sécrétrices Rutacée, Myrtacée, Valérianacée	<i>Citrus sinensis</i>	Epicarpe	4,10	0,0305	0,93	4,15	0,0218	0,86	0,95	(Boukroufa et al., 2015)
<i>Citrus sinensis</i>	Epicarpe ^a	1,66	0,0625	0,99	1,66	0,0625	1,00	0,99	(Farhat et al., 2011)	
<i>Myrtus comminus</i>	Feuilles	0,20	0,0438	0,99	0,20	0,0438	1,00	0,99	(Moghrani et Maachi, 2008)	
<i>Citrus sinensis</i>	Epicarpe	1,33*	0,0581	0,99	1,33*	0,0581	1,00	0,99	(Razzaghi et al., 2019)	
	Epicarpe ^a	1,15*	0,0540	0,99	1,15*	0,0540	1,00	0,99		

*: rendement (mL/100g), Parties A.: Parties aériennes, a : vapo-diffusion, f : année de récolte

Tableau 4. 4. Paramètres des cinétiques d'extraction pour différentes familles de plantes par les méthodes d'extraction assistées par microondes

Dépôt sécréteur	Méthode	Matière végétale	Partie	Modèle 1 ^{er} ordre			Modèle avec résistance			Références	
				y_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R ²	y_{∞} (%)	b	k_R (min ⁻¹)		R ²
Exogène/ trichome glandulaire <i>Lamiacée</i> renonculacée	HDAM	<i>Thymus vulgaris</i>	parties A.	2,52	0,0614	0,99	2,53	0,98	0,0597	0,99	(Golmakani et Rezaei, 2008)
		<i>Pogostemon cablin</i>	Feuilles	2,13	0,1094	0,99	2,13	1,00	0,1094	0,99	(Kusuma et Mahfud, 2017b)
		<i>Pogostemon cablin</i>	Feuilles	1,87	0,0454	0,99	1,87	1,00	0,0454	0,99	(Kusuma et Mahfud, 2017a)
		<i>Pogostemon cablin Benth</i>	Feuilles	3,80	0,0278	1,00	3,80	1,00	0,0278	1,00	(Kusuma et al., 2018)
		<i>Lavandula hybribia</i>	Fleurs	5,84	0,0456	0,99	5,84	1,00	0,0456	0,99	(Périno-Issartier et al., 2013)
	HGAM	<i>Rosemarinus officinalis</i>	Feuilles	0,33	0,5690	0,97	0,33	1,00	0,5690	0,97	(Bousbia et al., 2009a)
		<i>Lavandula hybribia</i>	Fleurs	5,07	0,1767	1,00	5,07	1,01	0,1767	1,00	(Périno-Issartier et al., 2013)
	EVEAM	<i>Lavandula angustifolia</i>	Fleurs	8,94	0,3583	0,98	8,94	1,00	0,3583	0,98	(Chemat et al., 2006)
		<i>Lavandula hybribia L.</i>	Fleurs	5,34	0,2124	0,99	5,34	1,00	0,2124	0,99	(Filly et al., 2016)
		<i>Lavandula hybribia</i>	Fleurs	5,45	0,0529	1,00	5,45	1,01	0,0529	1,00	(Périno-Issartier et al., 2013)
<i>Lavandula angustifolia</i>		Fleurs	2,70	0,3420	1,00	2,70	1,00	0,3420	1,00	(Sahraoui et al., 2008)	
<i>Origanum glandulosum</i>		parties A.	1,89	0,4233	1,00	1,89	1,00	0,4233	1,00	(Sahraoui et al., 2017)	
ESSAM	<i>Ocimum basilicum</i>	Feuilles	0,51	0,1518	0,99	0,51	1,00	0,1518	0,99	(Chenni et al., 2016)	
	<i>Rosemarinus officinalis</i>	parties A.	0,56	0,0889	0,99	0,56	1,00	0,0889	0,99	(Filly et al., 2014)	
	<i>Lavandula hybribia L.</i>	Fleurs	4,21	0,1185	0,97	4,21	1,00	0,1185	0,97	(Filly et al., 2016)	
	<i>Pogostemon cablin</i>	Feuilles	2,27	0,1761	0,97	2,27	1,00	0,1761	0,97	(Kusuma et Mahfud, 2017b)	
	<i>Pogostemon cablin Benth</i>	Feuilles	6,57	0,0140	1,00	6,57	1,00	0,0140	1,00	(Kusuma et al., 2018)	
	<i>Rosemarinus officinalis</i>	Feuilles	0,34	0,4005	0,99	0,34	1,00	0,4005	0,99	(Li et al., 2013)	
	<i>Thymus vulgaris</i>	parties A.	0,18	0,0948	0,98	0,18	1,00	0,0948	0,98	(Lucchesi et al., 2004)	
Poches et canaux sécréteurs <i>Astéracée</i> <i>fabacée</i>	HDAM	<i>Amorpha fruticosa</i>	n.d	1,06	0,1028	0,99	1,06	1,00	0,1028	0,99	(Chen et al., 2017)
		<i>Helichrysum arenarium L.</i>	parties A.	0,46	0,0798	1,00	0,46	1,00	0,0798	1,00	(Liu et al., 2019)
canaux sécréteurs/ <i>apiacées</i> <i>santalacée</i> <i>cupressacée</i>	HDAM	<i>Curium Carvi</i>	Grains	2,11	0,0632	1,00	2,11	1,00	0,0632	1,00	
		<i>Foeniculum Vulgare</i>	Grains	3,80	0,0494	1,00	3,80	1,00	0,0494	1,00	(Al-Hilphy et al., 2015)
		<i>Pimpinella Anisum</i>	Grains	3,93	0,0681	1,00	3,93	1,00	0,0681	1,00	
		<i>Foeniculum vulgare</i>	Grains	2,33*	0,1867	0,99	2,35*	0,98	0,0029	1,00	(Kapas et al., 2011)
		<i>Santalum album</i>	Poudre	1,17	0,0976	0,98	1,17	1,00	0,0976	0,98	(Kusuma et Mahfud, 2018)
		<i>Juniperus communis L.</i>	Baies	2,07	0,0736	0,98	2,07	1,00	0,0736	0,98	(Marković et al., 2019)
		<i>Juniperus communis L.</i>	Baies ^s	2,02	0,0583	0,96	2,02	1,00	0,0583	0,96	(Marković et al., 2018)
Endogène / Idioblastes <i>Poacée</i> <i>magnoliacée</i> <i>lauracée</i>	HDAM	<i>Magnolia sieboldii</i>	Feuilles	0,32	0,0605	0,99	0,32	1,00	0,0605	0,99	(Chen et al., 2015)
		<i>Cinnamomum longepaniculatum</i>	Feuilles	3,10	0,1220	0,99	3,10	1,00	0,1220	0,99	(Chen et al., 2018)
		<i>Cymbopogon flexuosus</i>	Feuilles	2,01*	0,0671	0,99	2,01*	1,00	0,0671	0,99	(Desai et Parikh, 2015)
		<i>Cymbopogon schoenanthus L. Spreng</i>	SG	1,16	0,0318	0,99	1,16	0,99	0,031	0,99	(Bellik et al., 2019)
		<i>Laurus nobilis</i>	Feuilles ^c	0,76	0,1238	0,99	0,77	0,97	0,1187	0,99	(Franco-Vega et al., 2019)
	ESSAM	<i>Cinnamomum camphora</i>	Feuilles	3,41	0,6646	0,97	3,41	1,00	0,6646	0,97	(Liu et al., 2018)
		EVEAM	<i>Cymbopogon schoenanthus L. Spreng</i>	SG	1,06	0,1107	0,99	1,06	1,00	0,1107	0,99
	<i>L. Spreng</i>		CG	1,26	0,1048	0,99	1,26	1,00	0,1048	0,99	
	<i>Citrus sinensis</i>		Epicarpe	0,45	0,1223	1,00	0,45	1,00	0,1223	1,00	(Ferhat et al., 2006)
	Endogène / poches sécrétrices <i>Rutacée</i>	HDAM	<i>C. sinensis Valencia (épicarpe)</i>	Plaque ^a	1,01	0,1254	0,99	1,01	1,00	0,1254	0,99
			Sphere ^b	1,65	0,0832	0,99	1,65	1,00	0,0832	0,99	(Franco-Vega et al., 2016)
			Plaque ^b	0,94	0,4497	0,99	0,94	1,00	0,4497	0,99	
			Sphere ^a	3,27	0,0538	0,99	3,27	1,00	0,0538	0,99	
<i>Citrus lemon/ peels</i>			Epicarpe	1,18	2,5590	1,00	1,18	1,00	2,5590	1,00	(Golmakani et Moayyedi, 2015)
HGAM	<i>Citrus aurantifolia</i>	Epicarpe	0,82	0,1822	1,00	0,82	1,00	0,1822	1,00	(Bousbia et al., 2009b)	
	<i>Citrus sinensis</i>	Epicarpe	1,76*	0,0901	0,99	1,76*	1,00	0,0901	0,99	(Razzaghi et al., 2019)	
EVEAM	<i>Citrus sinensis</i>	Epicarpe	1,65	0,2270	1,00	1,65	1,00	0,2270	1,00	(Farhat et al., 2011)	
ESSAM	<i>Citrus lemon</i>	Epicarpe	0,31	0,1507	0,98	0,31	1,00	0,1507	0,98	(Ferhat et al., 2007)	
	<i>Citrus auranticum</i>	Epicarpe	0,71	0,2525	1,00	0,71	1,00	0,2525	1,00	(Kusuma et al., 2016)	
	<i>Citrus sinensis</i>	Epicarpe	1,54*	0,0846	1,00	1,54*	1,00	0,0846	1,00	(Razzaghi et al., 2019)	

*: rendement (mL/100g), Parties A. : Parties aériennes, 'a' humidité de 10%, 'b' humidité de 50%, 's' sèche, 'f' fraîche, c : Puissance 540W avec ratio S/L 1:1 .

Les résultats de simulation rapportés dans le tableau 4.5, indiquent que ce modèle donne des résultats satisfaisants lors d'une variation débit de vapeur (Figure 4.3).

Tableau 4. 5. Influence du débit sur les cinétiques d'extraction

Matière végétale	Débit (g/min)	Modèle 1 ^{er} ordre			Modèle avec résistance				Références		
		y_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R ²	y_{∞} (%g/g)	k_R (min ⁻¹)	b	R ²			
HD	<i>Juniperus communis</i> (Baies)	0,13	0,72	0,0204	0,99	0,72	0,0204	1,00	0,99	(Milojevic et al., 2008)	
		3,60	1,27	0,0459	1,00	1,23	0,0599	0,98	0,98		
		10,00	1,40	0,0700	1,00	1,41	0,0690	1,00	0,99		
		11,70	1,41	0,0714	1,00	1,41	0,0680	0,98	0,99		
	<i>Juniperus communis</i> (Baies)	3,00	2,23*	0,0336	0,95	2,31*	0,0236	0,79	0,95	(Pavicevic et al., 2016)	
		6,00	2,37*	0,0483	0,97	2,63*	0,0292	0,90	0,97		
	<i>Zingiber cassumunar</i> (Rhizome)	0,33	2,22	0,0183	0,99	2,24	0,0169	0,94	0,99	(Peng et al., 2012)	
		0,75	4,19	0,0329	1,00	4,19	0,0329	1,00	0,99		
	<i>Orange</i> (Epicarpe)	1,17	5,71	0,0282	0,98	5,75	0,0241	1,00	0,98	(Nazlina et al., 2017)	
		0,99	1,23	0,0906	0,95	1,23	0,0906	1,00	0,96		
		2,35	3,66	0,0988	0,99	3,66	0,0988	1,00	0,99		
	EVE	<i>Lavandula angustifolia</i> (Fleurs)	2,43	5,73	0,2611	1,00	5,68	0,2662	1,00	0,99	(Cerpa et al., 2008)
10,00			1,77	0,0359	1,00	1,77	0,0036	1,00	0,99		
15,00			1,50	0,0563	1,00	1,50	0,0563	1,00	0,99		
25,00			1,49	0,0884	1,00	1,49	0,0884	1,00	0,99		
<i>Rosmarinus officinalis</i> (Feuilles)		35,00	1,51	0,0883	0,99	1,51	0,0883	1,00	0,99	(Maleky-dozzadeh et al., 2012)	
		4,00	1,04	0,1095	0,98	1,04	0,1095	1,00	0,98		
		7,00	0,92	0,1122	0,99	0,92	0,1122	1,00	0,98		
<i>Valeriana officinalis</i> (Feuilles)		9,00	0,82	0,1176	0,99	0,82	0,1176	1,00	0,98	(Maleky-dozzadeh et al., 2013)	
		4,00	0,63	0,0219	0,99	0,63	0,0219	1,00	0,99		
		7,00	0,54	0,0237	0,99	0,54	0,0237	1,00	0,99		
HDAM		<i>Cymbopogon citratus</i> (Feuilles)	9,00	0,47	0,0244	0,99	0,47	0,0244	1,00	0,99	(Koul et al., 2004)
			2667	0,58*	0,0172	0,99	0,58*	0,0172	1,00	0,99	
	2083		0,55*	0,0137	0,99	0,55*	0,0137	1,00	0,99		
	<i>Thymus vulgaris</i> (Feuilles)	2333	0,57*	0,0134	0,99	0,57*	0,0134	1,00	0,99	(Rouatbi et al., 2007)	
		26,67	3,57	0,0615	0,97	3,57	0,0615	1,00	0,97		
	<i>Laurus nobilis</i> (Feuilles)	41,67	4,47	0,0812	0,99	4,47	0,0812	1,00	0,99	(Özek, 2012)	
		0,82	1,01*	0,0147	0,98	1,01*	0,0147	1,00	0,98		
		0,41	2,73*	0,0104	0,99	2,73*	0,0104	1,00	0,99		
	<i>Thymbra spicata</i> (Feuilles)	0,60	1,86*	0,0212	0,99	1,86*	0,0212	1,00	0,99	(Hancı et al., 2003)	
		0,54	3,71*	0,0167	0,99	3,71*	0,0167	1,00	0,99		
		10,7	0,5 ^a	1,00*	0,0364	0,99	1,00*	0,0364	1,00		0,99
			1 ^a	1,01*	0,0613	0,99	1,01*	0,0613	1,00		0,99
		2,05 ^a	1,32*	0,0717	0,99	1,32*	0,0717	1,00	0,99		
17,2		0,5 ^a	0,82*	0,0372	0,99	0,82*	0,0372	1,00	0,99		
<i>Juniperus communis</i> (Baies)		1 ^a	0,92*	0,0432	0,99	0,92*	0,0432	1,00	0,99	(Pavicevic et al., 2016)	
		2,05 ^a	1,57*	0,0724	0,99	1,57*	0,0724	1,00	0,99		
	3	1,76*	0,0278	0,97	1,76*	0,0276	0,99	0,98			
	6	2,03*	0,0556	0,97	2,20*	0,0349	0,76	0,98			
	9	2,12*	0,1048	0,98	2,16*	0,0759	0,77	0,98			

*: rendement (mL/100g), a : taille des particules en (mm)

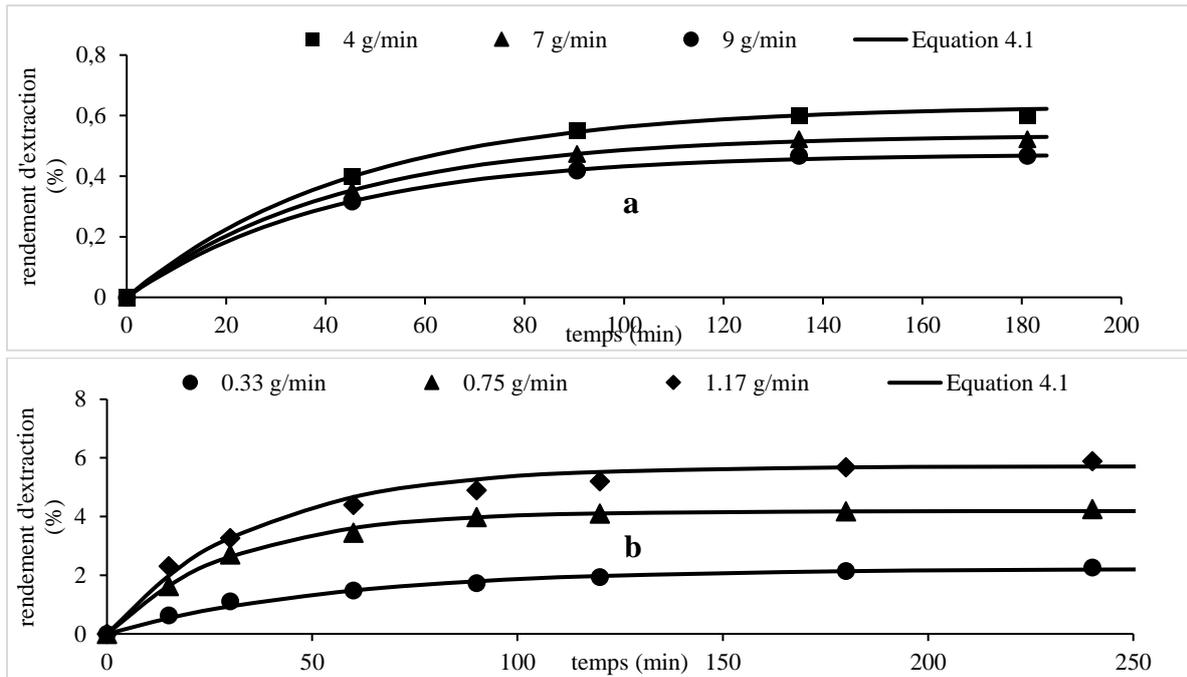


Figure 4. 3. Influence du débit de vapeur sur les cinétiques d'extraction : a. EVE : *Valeriana officinalis* (Maleky-dozzadeh et al., 2013). (b): HD *Zingiber cassumunar* (Peng et al., 2012)

Ce modèle semble aussi très bien représenter les résultats expérimentaux pour la variation d'autres paramètres opératoires tels que la masse de matière végétale, le ratio solide liquide ou même la puissance de chauffage appliquée lors de l'extraction comme rapporté dans les tableaux 4.6 et 4.7. Quelques résultats sont d'ailleurs représentés sur la figure 4.4.

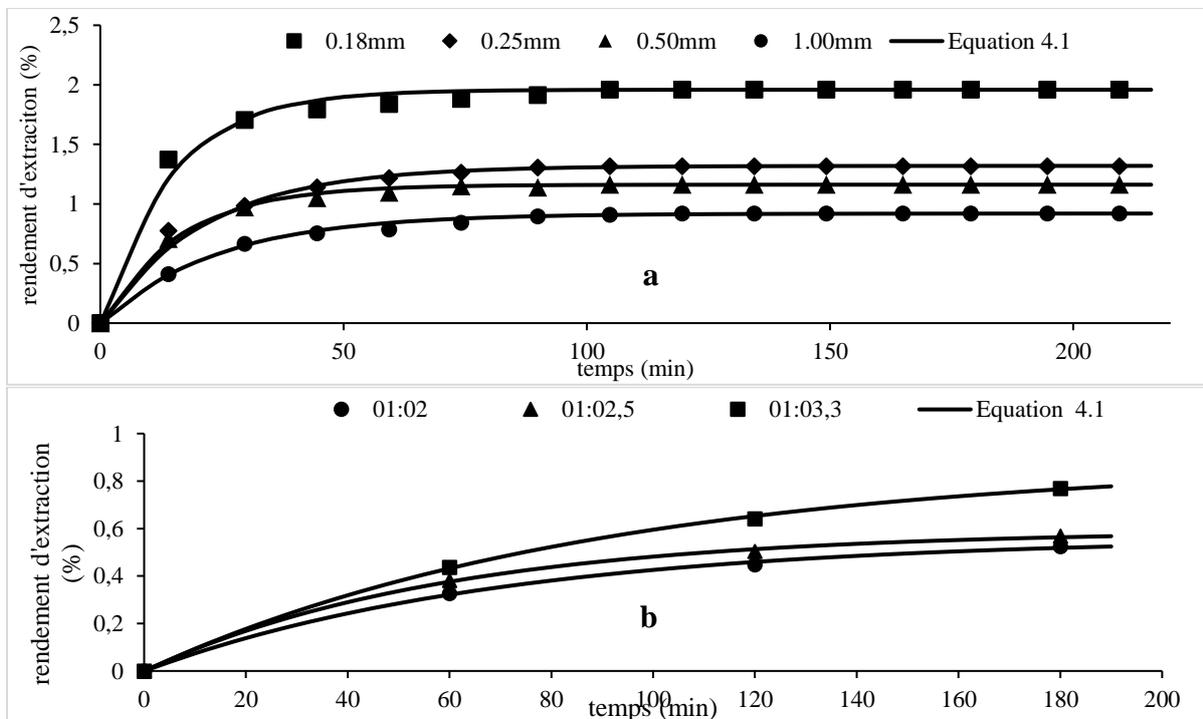


Figure 4. 4. Influence des paramètres opératoires sur les cinétiques d'extraction (a) Influence de la taille des particules : HD. *Rosemarinus officinalis* (Ouzzar et al., 2015) ; (b) Influence du ratio solide liquide : HDAM. *Viteveria zizanioides* (Kusuma et al., 2017)

Tableau 4. 6. Influence des conditions opératoires sur les cinétiques d'extraction en hydrodistillation

Matière végétale	Conditions opératoires	Modèle 1 ^{er} ordre			Modèle avec résistance				Références	
		y_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R ²	y_{∞} (%g/g)	k_R (min ⁻¹)	b	R ²		
<i>Rosemarinus officinalis</i>	0,18mm	1,96	0,0688	1,00	1,96	0,0688	1,00	1,00	(Ouzzar et al., 2015)	
	0,25mm	1,32	0,0462	1,00	1,32	0,0462	1,00	1,00		
	0,5mm	1,16	0,0614	1,00	1,16	0,0614	1,00	1,00		
	1mm	0,92	0,0415	1,00	0,92	0,0415	1,00	1,00		
<i>Marrabium vulgaris</i>	0,1-0,63	0,067	0,0118	0,99	0,067	0,0118	1,00	0,99	(Rezazi et al., 2017)	
	0,63-1,25	0,06	0,0140	1,00	0,06	0,0140	1,00	1,00		
	1,25-2	0,06	0,0121	1,00	0,06	0,0121	1,00	1,00		
	dp >2mm	0,05	0,0151	1,00	0,05	0,0151	1,00	1,00		
	S/L= 3g/L	0,058	0,0118	0,99	0,058	0,0118	1,00	0,99		
	S/L= 5g/L	0,04	0,0180	1,00	0,04	0,0180	1,00	1,00		
<i>Thymus vulgaris</i>	S/L= 7g/L	0,05	0,0154	1,00	0,05	0,0154	1,00	1,00	(Sovová et Aleksovski, 2006)	
	1:11	0,97	0,0256	1,00	0,97	0,0256	1,00	1,00		
	1:23	1,03	0,0154	1,00	1,03	0,0154	1,00	1,00		
	1:34	1,01	0,0128	0,998	1,02	0,0121	0,98	1,00		
	1:45	0,98	0,0140	0,991	0,98	0,0140	1,00	0,99		
<i>Aquilaria crassna</i>	1:57	0,94	0,0192	0,991	0,94	0,0186	0,97	0,99	(Pornpunyapat et al., 2011)	
	393K	0,103	0,0146	0,99	0,103	0,0146	1,00	0,99		
	373K	0,091	0,0133	0,98	0,091	0,0133	1,00	0,98		
<i>Aquilaria malaccensis</i>	353K	0,092	0,0117	0,98	0,092	0,0117	1,00	0,98	(Samadi et al., 2017)	
	250W	0,05*	0,0101	0,99	0,05*	0,0101	1,00	0,99		
	300W	0,05*	0,0119	0,99	0,05*	0,0119	1,00	0,99		
	350W	0,05*	0,0133	0,99	0,05*	0,0133	1,00	0,99		
	1:12	0,06*	0,0083	0,99	0,06*	0,0083	1,00	0,99		
<i>Apium graveolens</i>	1:07	0,06*	0,0063	0,99	0,06*	0,0063	1,00	0,99	(Sowbhagya et al., 2007)	
	poudre	1,32	0,0486	0,99	1,32	0,0486	1,00	0,99		
<i>Cuminum cyminum</i>	flocons	1,57	0,073	0,99	1,57	0,073	1,00	0,99	(Sowbhagya et al., 2008)	
	poudre	2,19	0,053	0,98	2,19	0,053	1,00	0,98		
<i>Petroselinum crispum</i>	Fermentation	39°C	2,40*	0,0060	0,98	2,40*	0,0060	1,00	0,98	(Stanković et al., 2005)
		37°C	2,56*	0,0065	0,98	2,56*	0,0065	1,00	0,98	
		35°C	2,64*	0,0075	0,98	2,64*	0,0075	1,00	0,98	
		33°C	2,64*	0,0083	0,99	2,64*	0,0083	1,00	0,99	
		30°C	2,71*	0,0100	0,99	2,71*	0,0100	1,00	0,99	
		2h	3,03*	0,0060	0,98	3,03*	0,0060	1,00	0,98	
		6h	2,77*	0,0056	0,98	2,77*	0,0056	1,00	0,98	
		8h	1,27*	0,0120	0,99	1,27*	0,0120	1,00	0,99	
		1:10	2,62*	0,0077	0,99	2,62*	0,0077	1,00	0,99	
		1:15	2,79*	0,0089	0,99	2,79*	0,0089	1,00	0,99	
		1:20	2,87*	0,0100	0,99	2,87*	0,0100	1,00	0,99	
		1:25	2,82*	0,0096	0,99	2,82*	0,0096	1,01	0,99	
		<i>Cymbopogon flexuosus</i>	1:13	0,84	0,1258	0,99	0,84	0,1258	1,00	
1:15	1,02		0,1989	0,99	1,02	0,1989	1,00	0,99		
1:20	0,92		0,1910	0,98	0,92	0,1910	1,00	0,98		
500W	1,00		0,1714	0,99	1,00	0,1714	1,00	0,99		
475W	0,98		0,1413	0,99	0,98	0,1413	1,00	0,99		
450W	0,96		0,1367	0,98	0,96	0,1367	1,00	0,98		
0,25mm	0,64		0,2017	0,99	0,64	0,2017	1,00	0,99		
10mm	0,76		0,1841	0,98	0,76	0,1841	1,00	0,98		
<i>Cymbopogon citratus</i>	25mm	0,91	0,1800	0,99	0,91	0,1800	1,00	0,99	(Silou et al., 2004)	
	1000W ^b	0,75*	0,0510	0,986	0,75*	0,0500	0,99	0,98		
	1000W ^c	0,28*	0,0869	0,97	0,28*	0,0865	1,00	0,95		
		1500W ^c	0,48*	0,0465	0,95	0,47*	0,0479	1,01	0,95	

* : rendement (%mL/g), b : broyé, c : coupé

Tableau 4. 7. Influence des conditions opératoires pour diverses méthodes d'extraction

Matière végétale	Conditions opératoires	Modèle 1 ^{er} ordre			Modèle avec résistance				Références	
		y_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R ²	y_{∞} (%g/g)	k_R (min ⁻¹)	b	R ²		
EVE	<i>Cymbopogon citratus</i>	100kg 12-15Kg/h	0,33*	0,0096	0,99	0,33*	0,0096	1,00	0,99	(Koul et al., 2004)
		86kg 12-15 Kg /h	0,56*	0,0076	0,98	0,56*	0,0076	1,00	0,98	
		70kg; 12 Kg /h	0,48*	0,0145	0,99	0,48*	0,0145	1,00	0,99	
		70kg; 15 Kg /h	0,58*	0,0124	0,97	0,58*	0,0124	1,00	0,97	
	<i>Pimpinella anisum</i>	2kg ; 2kPa	2,18	0,0268	0,99	2,20	0,0246	0,94	0,99	(Romdhane et Tizaoui, 2005)
		2kg; 1,4kPa	2,02	0,0159	0,99	2,02	0,0159	1,00	0,99	
		5kg; 2kPa	2,28	0,0156	0,99	2,28	0,0156	1,00	0,99	
	<i>Eucalyptus grandis</i>	97°C	0,02	0,0245	0,993	0,02	0,0241	0,98	0,99	(Kabuba et Huberts, 2009)
		90°C	0,02	0,0208	0,99	0,02	0,0208	1,00	0,99	
		99°C	0,03	0,0284	0,99	0,03	0,0284	1,00	0,99	
	<i>Ageratum conyzoides</i>	1,5bar	0,12	0,0771	0,99	0,12	0,0771	1,00	0,99	(Barros et al., 2016)
		2bar	0,16	0,0348	0,98	0,16	0,0348	1,00	0,98	
	<i>Rosmarinus officinalis</i>	4g/min 150g	0,87	0,1060	1,00	0,87	0,1060	1,00	1,00	(Maleky-dozzadeh et al., 2012)
		4g/min 200g	0,82	0,1109	1,00	0,82	0,1109	1,00	1,00	
		7g/min 150g	0,75	0,1948	0,96	0,75	0,1948	1,00	0,96	
		7g/min 200g	0,72	0,1862	0,94	0,72	0,1862	1,00	0,94	
<i>Valeriana officinalis</i>	150g	0,37	0,0506	1,00	0,37	0,0506	1,00	1,00	(Maleky-dozzadeh et al., 2013)	
	200g	0,23	0,0599	1,00	0,23	0,0599	1,00	1,00		
<i>Laurus nobilis</i>	360W	1,16	0,0842	0,99	1,16	0,0842	1,00	0,99	(Franco-Vega et al., 2019)	
	540W	1,60	0,0542	0,99	1,60	0,0542	1,00	0,99		
	450W	0,75	0,1297	0,99	0,75	0,1297	1,00	0,99		
HDAM	<i>Viteveria zizanioides</i>	1 :3,33	0,88	0,0112	1,00	0,88	0,0112	1,00	1,00	(Kusuma et al., 2017)
		1 :2,5	0,59	0,0168	1,00	0,59	0,0168	1,00	1,00	
		1 :2	0,56	0,0141	1,00	0,56	0,0141	1,00	1,00	
<i>Myristicae arillus</i>	300W	11,74	0,0286	1,00	11,74	0,0286	1,00	1,00	(Megawati et al., 2019)	
	600W	9,09	0,0734	0,97	9,09	0,0734	1,00	0,97		
	800W	7,31	0,1272	0,95	7,31	0,1272	1,00	0,95		
ESSAM	<i>Cinnamomum japonicum</i>	230W	0,51*	0,0498	0,97	0,51*	0,0498	1,00	0,97	(Zhao et al., 2018)
		385W	0,61*	0,0734	0,99	0,61*	0,0734	1,00	0,99	
		540W	0,68*	0,0983	0,99	0,68*	0,0983	1,00	0,99	
<i>Genus origanum</i>	249W	5,09*	0,0646	0,98	5,09*	0,0646	1,00	0,98	(Bayramoglu et al., 2008)	
	373W	5,23*	0,1024	1,00	5,23*	0,1024	1,00	1,00		
	498W	5,37*	0,1225	1,00	5,37*	0,1225	1,00	1,00		
	622W	5,44*	0,1223	0,99	5,44*	0,1223	1,00	0,99		
<i>Laurus nobilis</i>	249W	2,21*	0,0410	0,98	2,21*	0,0410	1,00	0,98	(Bayramoglu et al., 2009)	
	622W	2,35*	0,0575	0,99	2,35*	0,0575	1,00	0,99		
HGAM	<i>Citrus sinensis</i>	200W	3,94	0,1308	0,99	3,94	0,1308	1,00	0,99	(Boukroufa et al., 2015)
		300W	4,22	0,1741	0,98	4,23	0,1661	0,96	0,99	
		400W	3,97	0,2743	0,99	3,97	0,2743	1,00	0,99	
		500W	4,27	0,2651	0,98	4,30	0,2362	0,91	0,98	
		700W	3,72	0,4120	0,99	3,72	0,4007	0,97	0,99	
<i>Fructus forsythia</i>	300W	9,19*	0,1705	0,99	9,20*	0,1652	0,98	0,99	(Jiao et al., 2013)	
	500W	9,39*	0,2277	1,00	9,43*	0,2198	0,96	0,99		
	700W	9,66*	0,3212	0,99	9,66*	0,3245	1,01	0,99		
	900W	9,45*	0,3247	0,99	9,50*	0,3061	0,94	0,99		
HDAM	<i>Pogostemon cablin</i>	400W 1:10 ^C	1,83	0,0677	0,99	1,86	0,0606	0,93	0,99	(Kusuma et Mahfud, 2017c)
		400W 1:10 ^I	1,65	0,0625	1,00	1,68	0,0566	0,95	1,00	
		400W 1:5 ^C	1,89	0,0694	0,99	1,91	0,0641	0,95	1,00	
		400W 1:5 ^I	1,79	0,0628	1,00	1,81	0,0571	0,94	1,00	
		400W 1:20 ^C	1,94	0,0686	1,00	1,95	0,0636	0,95	1,00	
		400W 1:20 ^I	1,68	0,0638	1,00	1,71	0,0579	0,95	1,00	
		600W 1:20 ^C	2,30	0,1054	0,99	2,31	0,0951	0,91	0,99	
600W 1:20 ^I	2,11	0,1054	0,99	2,12	0,0938	0,91	0,99			
<i>Saturja hortensis</i>	220W	3,25	0,0260	0,99	3,25	0,0260	1,00	0,99	(Rezvanpanah et al., 2008)	
	440W	3,17	0,0386	0,97	3,17	0,0386	1,00	0,97		
	660W	3,18	0,0395	0,97	3,18	0,0395	1,00	0,97		
<i>saturja montana</i>	220W	0,77	0,0201	0,94	0,77	0,0201	1,00	0,94		
	440W	0,72	0,0361	0,99	0,72	0,0361	1,00	0,99		
	660W	0,73	0,0325	0,98	0,73	0,0325	1,00	0,98		

* : rendement (%mL/g), C : broyé, I : intacte

Pour les 47 cinétiques de forme sigmoïde, les équations (4.1) et (4.21) ont été appliquées et les résultats sont rapportés dans le tableau 4.8. Le modèle sigmoïde semble bien représenter les cinétiques avec des coefficients de corrélation supérieur à 0,98 pour la quasi-totalité des cas, mais la condition logique et selon laquelle à l'instant initial aucune récupération d'huile n'a été opérée et que le rendement doit être nul à cet instant n'est pas vérifiée, comme nous pouvons l'observer sur la figure 4.5.

Tableau 4. 8. Cinétiques d'extraction avec point d'inflexion

méthode	Matière végétale	conditions opératoires	Modèle du 1er ordre			Modèle sigmoïde			Références	
			y_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R ²	y_{∞} (%)	k_{Th} (%.min) ⁻¹	c (%.min)		R ²
HD	<i>Pelargonium graveolens</i> L	n,d	0,26*	0,0284	0,96	0,25*	0,4016	7,44	1,00	(Boukhatem et al., 2010)
	<i>Salvia officinalis</i>	Feuilles	2,24*	0,0202	0,99	1,84*	0,0502	51,52	0,97	(Veličković et al., 2001)
		Fleurs	1,90*	0,0271	0,99	1,68*	0,0629	44,45	0,98	
		Tige	0,42*	0,0307	0,99	0,38*	0,2901	9,69	0,99	
	<i>Mentha pulgium</i>	2000W	0,92	0,0653	0,97	0,90	0,1978	12,39	0,99	(Vian et al., 2008)
<i>Myrtus communis</i>	n,d	0,33	0,0236	0,98	0,31	0,2790	12,75	1,00	(Berka-Zougali et al., 2012)	
HDAM	<i>Mentha pipereta</i>	n,d	2,17*	0,2683	0,99	2,17*	0,4563	7,58	1,00	(Gavahian et al., 2015)
	<i>Rosemarinus officinalis</i>	700W	2,29	0,0777	0,98	2,20	0,1073	25,99	0,99	(Liu et al., 2011)
HGAM	<i>Carum Carvi</i> L.	100W	2,92	0,0550	0,87	2,59	0,1737	35,33	1,00	(Farhat et al., 2010)
	<i>Mentha pulgium</i>	500W	1,37	0,0588	1,00	0,97	0,3306	8,21	0,94	(Vian et al., 2008)
EVEAM	<i>Citrus sinensis</i> L.	200W	6,06	0,1554	0,95	5,44	0,1099	24,39	0,99	(Sahraoui et al., 2011)
		300W	6,22	0,1576	0,95	5,50	0,1148	22,38	0,99	
		400W	6,03	0,1955	0,95	5,53	0,1202	21,06	0,99	
		500W	5,88	0,2526	0,96	5,47	0,1564	16,61	0,99	
		700W	5,69	0,2234	0,96	5,49	0,1318	19,72	0,99	
VDAM	<i>Lavandula angustifolia</i>	100W	4,47	0,9110	0,99	4,40	0,6134	4,74	1,00	(Farhat et al., 2009)
		200W	4,43	1,2620	0,98	4,40	0,7855	3,35	1,00	
		300W	4,44	1,3020	0,98	4,43	0,6792	3,26	1,00	
		400W	4,44	1,3020	0,98	4,43	0,6792	3,26	1,00	
		50W	4,47	0,8485	0,99	4,37	0,5100	5,36	1,00	
	<i>Cymbopogon spp</i>	Broyé ^s	0,45*	0,0340	0,96	0,41*	0,2938	8,79	0,99	(Amenaghawon et al., 2014)
		Broyé ^f	0,45*	0,0148	0,95	0,31*	0,2995	10,01	0,99	
		Intact ^f	0,35*	0,0340	0,92	0,32*	0,4390	7,68	0,99	
	<i>Ageratum conyzoides</i>	1bar	0,11	0,0297	0,98	0,08	1,8430	1,36	0,99	(Barros et al., 2016)
	<i>Artemisia Judaica</i>	n,d	1,79	0,0159	0,90	1,43	0,0864	58,17	1,00	(Charchari et Hamadi, 2007)
EVE/HDF	<i>Lavandula angustifolia</i>	25g/min	4,41	0,3323	0,98	4,25	0,2465	11,39	0,99	(Farhat et al., 2009)
		3 g/min	4,36	0,0425	0,96	4,22	0,0418	117,03	1,00	
		50 g/min	4,41	0,3323	0,98	4,25	0,2465	11,39	0,99	
		6 g/min	4,32	0,0411	0,90	4,32	0,0353	104,34	0,99	
		60g/min	4,41	0,3323	0,98	4,25	0,2465	11,39	0,99	
	<i>Lavandula x intermedia</i>	n,d	4,49*	0,0115	0,97	3,45*	0,0142	158,26	0,90	(Gavahian et Chu, 2018)
	<i>Artemisia annua</i>	2,5g/min	0,11	0,0245	0,96	0,09	1,1054	3,11	1,00	(Masango, 2005)
		5g/min	0,08	0,0465	0,95	0,06	3,1162	1,02	0,99	
		20g/min	0,06	0,0620	0,99	0,03	14,720	0,16	1,00	
	<i>Lavandula angustifolia</i>	20g/min	0,66	0,1972	0,99	0,60	0,7701	2,70	0,98	(Masango, 2005)
2g/min		1,13	0,0163	0,97	0,99	0,0494	48,03	0,99		
4g/min		0,78	0,0427	0,99	0,73	0,1461	15,76	0,99		
<i>Rosmarinus officinalis</i>	892,8g/min	0,70	0,1541	0,99	0,66	0,8639	15,56	0,98	(Mateus et al., 2006)	
	753,6g/min	0,54	0,1760	0,99	0,52	0,7770	11,16	0,99		
<i>Salvia officinalis</i>	Fleurs	1,78*	0,0269	0,99	1,58*	0,0692	37,66	0,98	(Veličković et al., 2001)	
	Tiges	0,24*	0,0288	0,90	0,19*	0,8003	4,86	0,90		
ESSAM	<i>Foeniculum vulgare</i>	300W	0,50	0,0645	0,98	0,46	0,4149	7,02	0,99	(Benmoussa et al., 2019)
		450W	0,48	0,1082	0,99	0,47	0,5444	6,20	0,99	
		600W	0,49	0,1171	0,99	0,48	0,5316	6,17	0,99	
		700W	0,49	0,1231	0,99	0,48	0,5616	5,85	0,99	
		800W	0,49	0,1223	0,96	0,49	0,5933	5,60	0,99	
<i>Myrtus communis</i>	n,d	0,34	0,1098	0,98	0,33	1,0545	3,56	1,00	(Berka-Zougali et al., 2012)	

*: rendement en (mL/100g), Parties A.: Parties aériennes.

Toutefois, l'application du modèle du 1^{er} ordre bien qu'il ne simule pas exactement tous les points expérimentaux indique que ce dernier permet la prédiction avec une précision acceptable, le temps requis pour l'extraction ainsi que le rendement final (figure 4.5).

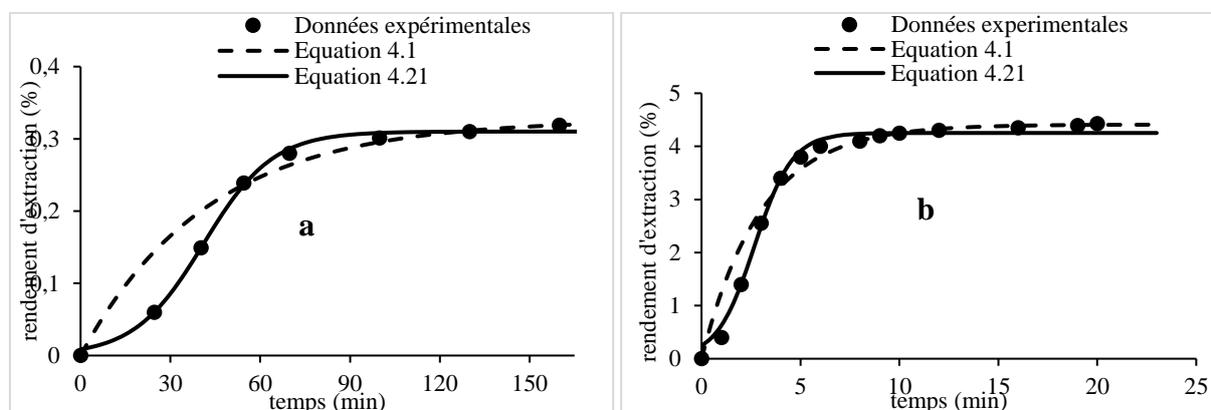


Figure 4. 5. Application du modèle du 1^{er} ordre aux cinétiques sigmoïde. HD : (a) *Myrtus communis* (Berka-Zougali et al., 2012). HdF : (b) *Lavandula angustifolia* (Farhat et al., 2009).

L'équation (4.25) a été appliquée à la totalité des cinétiques et les résultats rapportés indiquent une amélioration dans tous les cas avec des R² supérieur ou égale à 0,99. Quelques cas pour lesquels les R² inférieurs à 0,98 sont rassemblés dans le tableau 4.9. Afin d'affiner la comparaison entre le modèle sigmoïde et le modèle combinant ce dernier avec le modèle de diffusion (équation 4.25), deux critères statistiques en plus du facteur de corrélation (R²), à savoir, l'écart quadratique moyen (RMSE) et la déviation moyenne relative Err, ont été évalués. Leurs expressions respectives sont données ci-dessous

$$RMSE = \sqrt{\left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{théo} - y_{exp})^2 \right]} \quad (4. 26)$$

$$Err = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{y_{théo} - y_{exp}}{y_{exp}} \right| \quad (4. 27)$$

Un modèle est considéré comme donnant une bonne simulation si, le facteur de corrélation R² tend vers 1, le RMSE tend vers 0 et Err est inférieur à 10%. (Bucic-Kojic et al., 2013).

Tableau 4. 9. Introduction du modèle combiné aux courbes sigmoïdes.

Matière végétale	partie	Modèle sigmoïde				Combinaison sigmoïde 1 ^{er} ordre						Références	
		y _∞ (%)	k _{Th} (%.min) ⁻¹	c (%.min)	R ²	y _∞ (%)	k (min ⁻¹)	k _{Th} (%.min) ⁻¹	c (%.min)	f	R ²		
HGAM	<i>Mentha pulgium</i>	Feuilles	0,97	0,3306	8,21	0,94	0,95	0,3106	0,8346	10,23	0,54	0,99	(Vian et al., 2008)
EVE	<i>Lavandula xintermedia</i>	Fleurs	3,45*	0,0142	158,26	0,90	3,38*	0,0595	0,0169	171,0	0,84	0,99	(Gavahian et Chu, 2018)
		Tiges	0,19	0,8003	4,86	0,90	0,39	0,0026	0,5158	9,67	0,41	0,99	(Veličković et al., 2001)
	<i>Salvia officinalis</i>	Fleurs	1,58	0,0692	37,66	0,98	2,21	0,0117	0,0913	43,22	0,35	0,99	
	<i>Lavandula angustifolia</i>	Fleurs	0,60	0,7701	2,70	0,98	0,73	0,1060	1,2026	2,87	0,29	1,00	(Masango, 2005)
		20g/min											
	<i>Rosmarinus officinalis</i>	Parties A.	0,66	0,8639	3,15	0,98	0,76	0,0492	1,0870	3,15	0,60	1,00	(Mateus et al., 2006)
HD	<i>Salvia officinalis</i>	Feuilles	1,84	0,0502	51,52	0,97	2,83	0,0079	0,0639	70,79	0,31	1,00	(Veličković et al., 2001)
		Fleurs	1,68	0,0629	44,45	0,98	2,19	0,0117	0,0798	54,93	0,39	1,00	

*: rendement en (mL/100g), Parties A.: Parties aériennes

Comme nous pouvons l'observer dans le tableau 4.10, les erreurs sont réduites dans la quasi-totalité des cas ou se trouvent inchangées dans le cas échéant.

Tableau 4. 10. Évaluation des critères statistiques des modèles sigmoïdes.

Méthode	Matière végétale	partie	Modèle sigmoïde		Combinaison sigmoïde 1er ordre		Références	
			RMSE	Err(%)	RMSE	Err(%)		
HD	<i>Pelargonium graveolens</i> <i>L.</i>	parties aériennes	0,005	5,686	0,002	4,938	(Boukhatem et al., 2010)	
	<i>Lavandula x intermedia</i>	fleurs	0,108	3,792	0,084	3,402	(Gavahian et Chu, 2018)	
	<i>Salvia officinalis</i>	Feuille	fleur	0,076	3,586	0,025	1,648	(Veličković et al., 2001)
			Tige	0,025	3,050	0,007	1,228	
			Feuille	0,027	1,731	0,020	1,785	
	<i>Myrtus communis</i>	feuille	0,006	1,239	0,001	0,171	(Berka-Zougali et al., 2012)	
HGAM	<i>Carum Carvi L.</i>	grains	0,065	6,782	0,055	2,788	(Farhat et al., 2010)	
HDAM	<i>Mentha piperata</i>	parties aériennes	0,047	1,831	0,044	1,739	(Gavahian et al., 2015)	
	<i>Rosemarinus officinalis</i>	feuille	0,104	8,790	0,037	4,568	(Liu et al., 2011)	
	<i>Myrtus communis</i>	feuille	0,006	6,510	0,006	6,50	(Berka-Zougali et al., 2012)	
HGAM	<i>Mentha puligium</i>	Feuille	0,062	9,643	0,000	0,017	(Vian et al., 2008)	
EVEAM	<i>Citrus sinensis L.</i>	épicarpe	200W	0,163	7,090	0,113	5,760	(Sahraoui et al., 2011)
			300W	0,176	8,546	0,118	5,229	
			400W	0,151	3,021	0,151	3,389	
			500W	0,189	6,003	0,131	5,104	
			700W	0,167	6,149	0,107	4,741	
VDAM	<i>Lavandula angustifolia</i>	fleurs	50W	0,145	2,083	0,041	0,752	(Farhat et al., 2009)
			100W	0,079	1,684	0,016	0,210	
			200W	0,125	2,253	0,010	0,157	
			300W	0,147	1,141	0,006	0,120	
			400W	0,147	1,141	0,006	0,120	
EVE/ HDf	<i>Cymbopogon spp.</i>	Tiges fraîches broyées		0,009	7,148	0,008	5,883	(Amenaghawon et al., 2014)
			Tiges fraîches intactes	0,005	2,976	0,004	3,253	
			Tiges séchées broyées	0,016	12,925	0,011	8,224	
	<i>Ageratum conyzoides</i>	parties aériennes	0,003	6,698	0,002	6,607	(Barros et al., 2016)	
	<i>Artemisia Judaica</i>	parties aériennes	0,015	5,280	0,003	0,137	(Charchari et Hamadi, 2007)	
	<i>Lavandula angustifolia</i>	fleurs	3 g/min	0,025	0,522	0,017	0,220	(Farhat et al., 2009)
			6 g/min	0,132	1,739	0,160	4,389	
			25 g/min	0,127	6,137	0,049	3,407	
			50 g/min	0,127	6,137	0,049	3,407	
			60 g/min	0,127	6,137	0,049	3,407	
	<i>Artemisia annua</i>	feuille	2,5g/min	0,025	8,342	0,001	7,030	(Masango, 2005)
			5g/min	0,002	8,825	0,001	3,290	
			20g/min	0,001	7,007	0,000	1,558	
	<i>Lavandula angustifolia</i>	fleurs	2g/min	0,029	9,825	0,015	7,043	
			4g/min	0,021	6,356	0,010	4,160	
			20g/min	0,026	3,483	0,008	3,553	
	<i>Rosmarinus officinalis</i>	parties aériennes	892,8g/min	0,032	7,302	0,010	2,851	(Mateus et al., 2006)
753,6g/min			0,017	8,585	0,008	5,254		
<i>Salvia officinalis</i>	Tige		0,005	4,051	0,003	2,073	(Veličković et al., 2001)	
		Fleur	0,078	18,209	0,056	12,547		
ESSAM	<i>Foeniculum vulgare</i>	grains	300W	0,016	16,213	0,013	9,965	(Benmoussa et al., 2019)
			450W	0,009	1,387	0,003	0,394	
			600W	0,007	1,756	0,005	0,606	
			700W	0,006	1,464	0,002	0,264	
			800W	0,006	1,789	0,002	0,157	

Les modèles combinés du pseudo 1^{er} ordre ainsi que le modèle du pseudo 2nd ordre ont été appliqués à toutes les cinétiques exponentielles dont le R² est inférieur à 0,98 par application du modèle du 1^{er} ordre.

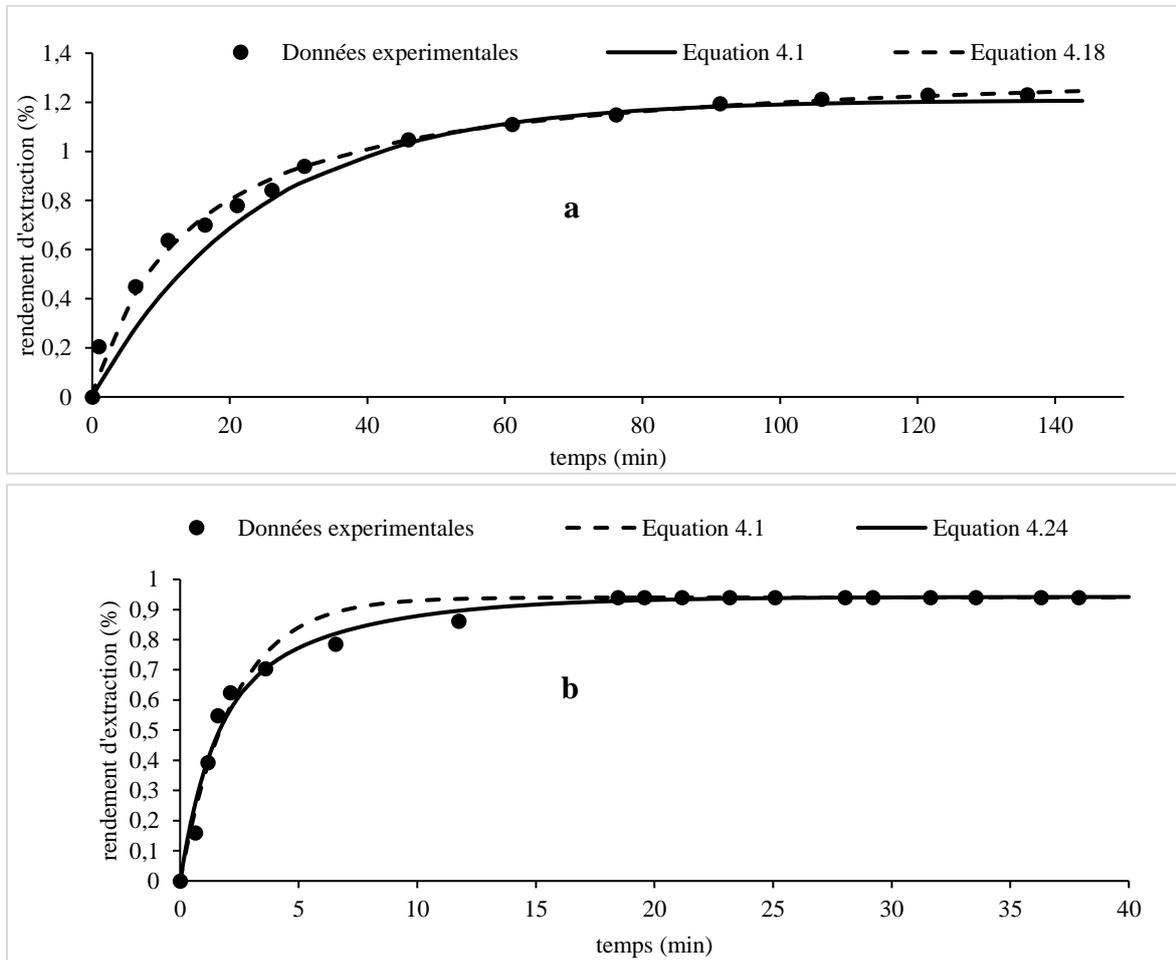


Figure 4. 6. Influence des phénomènes de surface sur les cinétiques d'extraction.
(a) Modèle du pseudo 2nd ordre : *Prango ferulacea* (Damyeh et Niakousari, 2016),
(b) modèle à deux constantes de temps (b) *C. sinensis Valencia* (Franco-Vega et al., 2016)

Les résultats rapportés dans le tableau 4.11 indiquent que ces modèles sont applicables dans la quasi-totalité de ces cas (figures 4.6). De plus le modèle à deux cinétiques (équation 4.24) donne une meilleure précision par rapport au 1^{er} ordre ou un résultat égal dans la quasi-totalité des cas. Toutefois la différence entre les deux modèles ne semble concerner que les premiers instants d'extraction. Ainsi, afin d'estimer la part de chaque terme dans le modèle combiné, un rapport a été calculé selon l'expression suivante

$$R = \frac{R_1}{R_1+R_2} = \frac{f \exp(-k_1 t)}{[f \exp(-k_1 t) + (1-f) \exp(-k_2 t)]} \quad \text{Avec } k_1 > k_2 \quad (4. 28)$$

A partir de la figure 4.7, nous constatons que l'influence de ce terme est significative qu'aux instants initiaux et donc ce modèle convergerait après un certain temps vers celui du 1^{er} ordre. Ceci peut être appuyé par les conclusions avancées par plusieurs auteurs qui ont rapporté que les premières fractions d'huiles essentielles collectées soient facilement accessibles et pourraient par conséquent être liées à un phénomène de sorption suite à quoi le reste de l'huile diffuserait à travers une paroi afin de pouvoir être entraîné. (Périno-Issartier et al., 2013 ; Bousbia et al., 2009a).

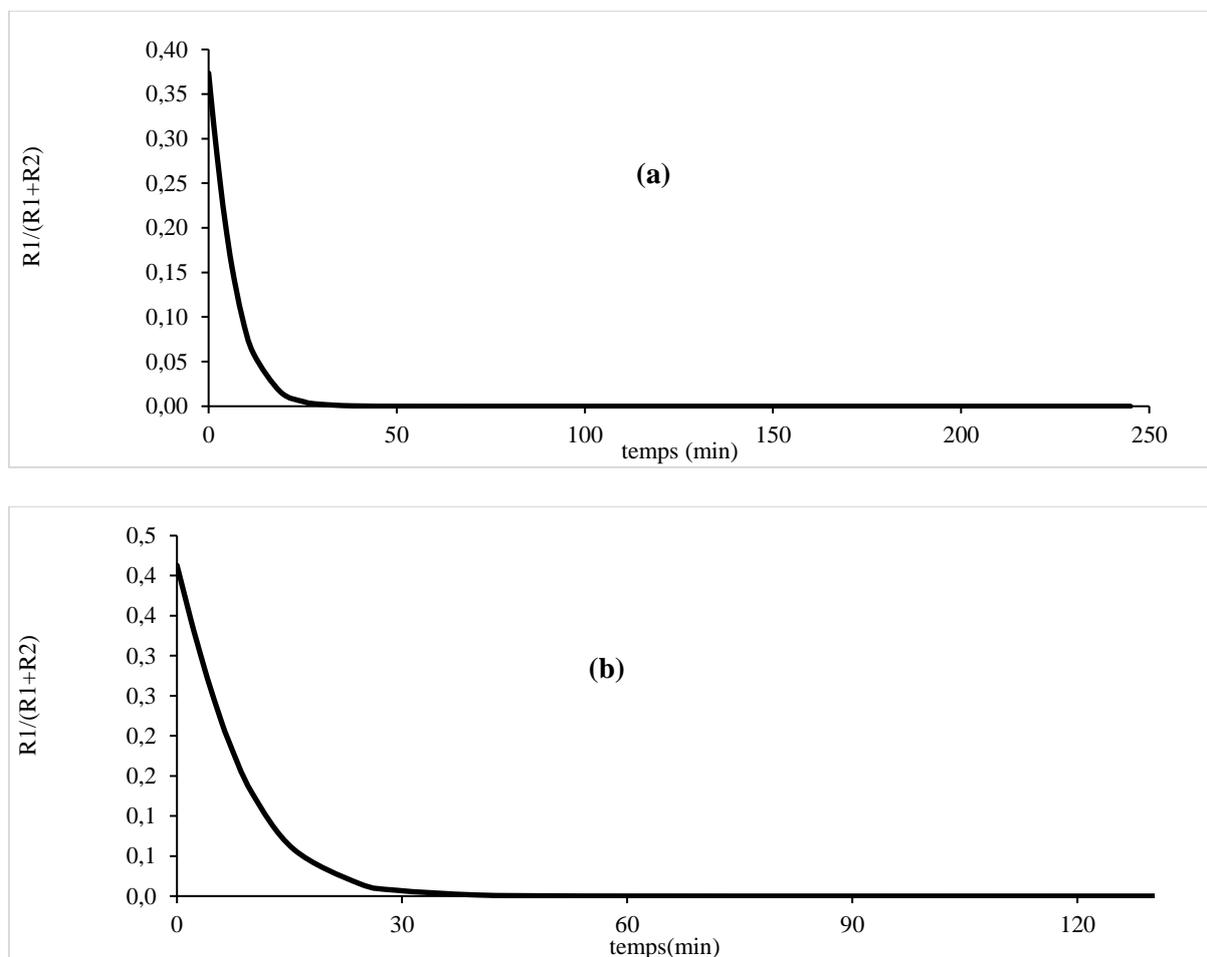


Figure 4. 7. Part du phénomène de surface lors de l'extraction des huiles essentielles. EVE (a) *Citrus sinensis* (Boukroufa et al., 2015). HD (b) *Lavandula hybrida* (Périno-Issartier et al., 2013).

Tableau 4. 11. Simulation des cinétiques par le modèle du pseudo 2nd ordre et le modèle à deux constantes de temps

	Modèle du pseudo 2 nd ordre				Combinaison 1 ^{er} -1 ^{er} ordre					Références		
	Matière végétale	y_{∞} (%)	d (min)	k_{2r} (%min) ⁻¹	R^2	y_{∞} (%)	f	k_1 (min ⁻¹)	k (min ⁻¹)		R^2	
HD	<i>Artemisia dracunculus L.</i>	2,15	3,88	0,1200	1,00	2,08	0,56	0,4114	0,0506	1,00	(Bahmani et al., 2018)	
	<i>Cymbopogon schoenanthus L.</i>	1,72	33,29	0,0175	1,00	1,61	0,33	0,2176	0,0103	1,00	(Bellik et al., 2019)	
	<i>Prango ferulacea</i>	1,37	14,10	0,0518	1,00	1,24	0,23	0,9775	0,0347	1,00	(Damyeh et Niakousari, 2016)	
	<i>Thymus vulgaris</i>	2,57	15,59	0,0249	1,00	2,40	0,42	0,5211	0,0225	1,00	(Golmakani et Rezaei, 2008)	
	<i>Citrus lemon</i>	1,28	6,70	0,1169	1,00	1,27	0,53	0,2471	0,0253	1,00	(Golmakani et Moayyedi, 2015)	
	<i>Rosemarinus officinalis</i>	2,36	10,66	0,0397	1,00	2,30	0,63	0,1537	0,0181	1,00	(Ammar et al., 2014)	
	<i>Curium Carvi</i>	1,63 ^a	54,94	0,0112	0,98	2,00 ^a	0,30	0,0529	0,0039	0,99	(Al-Hilphy et al., 2015)	
	<i>Fructus forsythia</i>	4,80	17,02	0,0123	1,00	4,18	0,22	0,3747	0,0356	1,00	(Jiao et al., 2013)	
	<i>Pogostemon cablin</i>	2,95	44,38	0,0076	1,00	2,75	0,58	0,0300	0,0062	1,00	(Kusuma et Mahfud, 2017b)	
	<i>Cinnamomum camphora</i>	3,63	17,94	0,0154	1,00	3,37	0,43	0,7384	0,0185	1,00	(Liu et al., 2018)	
	<i>Juniperus communis L.</i>	2,22	8,79	0,0513	0,99	2,17	0,60	0,1677	0,0199	1,00	(Marković et al., 2019)	
	<i>Juniperus communis L.</i>	Sèche	2,21	9,62	0,0469	1,00	2,22	0,66	0,1250	0,0130	1,00	(Marković et al., 2018)
	<i>Juniperus communis L.</i>	Fraîche	2,24	11,31	0,0395	1,00	2,31	0,64	0,1100	0,0095	1,00	
	<i>pistacia lentiscus</i>	0,02	23,09	2,3012	0,99	0,02	0,30	0,1076	0,0178	0,98	(Mebrouk et al., 2012)	
	<i>Juniperus communis^a</i>	1,36	3,06	0,2397	0,99	2,31	0,49	0,2644	0,0028	0,99	(Milojevic et al., 2008)	
	<i>Juniperus communis</i>	1,44	48,22	0,0144	0,99	1,29	0,36	0,0502	0,0092	1,00	(Milojević et al., 2013)	
	<i>citrus sinensis</i>	0,99 g/min	1,67	16,21	0,0370	0,93	1,26	0,22	0,0774	0,0773	0,95	(Nazlina et al., 2017)
	<i>Juniperus communis L.</i>	3 g/min	2,60 [†]	24,68	0,0156	1,00	2,46 [†]	0,47	0,1131	0,0109	1,00	(Pavicevic et al., 2016)
	<i>Juniperus communis L.</i>	6 g/min	2,69 [†]	15,88	0,0234	1,00	2,60 [†]	0,57	0,0970	0,0129	1,00	
	<i>Lavandula hybribia</i>	6,03	9,02	0,0184	1,00	5,43	0,41	0,2048	0,0488	1,00	(Périno-Issartier et al., 2013)	
	<i>Saturja hortensis</i>	3,26	15,02	0,0204	1,00	5,51	0,44	0,0603	0,0012	1,00	(Rezvanpanah et al., 2008)	
	<i>Saturja montana</i>	0,71	10,77	0,1299	1,00	0,79	0,63	0,1109	0,0058	1,00		
	<i>Cymbopogon citratus</i>	1000W ^c	0,71	29,70	0,0472	0,94	0,47	0,06	0,0482	0,0481	0,95	(Silou et al., 2004)
	<i>Prunus laurocerasus</i>	1500W ^c	0,34	11,01	0,2655	0,97	0,31	0,24	3,2290	0,0443	0,96	
	<i>Prunus laurocerasus</i>	0,48	13,01	0,1606	1,00	0,46	0,75	0,0836	0,0113	1,00	(Stanisavljevic et al., 2010)	
	<i>Juniperus communis L.</i>	1,21	1,64	0,5037	0,96	1,44	0,71	0,4474	0,0072	1,00	(Zheljzakov et al., 2017)	
	<i>Juniperus excelsa M.</i>	1,52	1,20	0,5501	1,00	1,51	0,77	0,6947	0,0644	1,00		
	<i>C. sinensis Valencia^p</i>	0,99	1,44	0,7028	0,98	0,94	0,58	0,7714	0,1827	0,99	(Franco-Vega et al., 2016)	
<i>Santalum album</i>	1,27	5,28	0,1488	1,00	1,23	0,71	0,1889	0,0309	1,00	(Kusuma et Mahfud, 2018)		
<i>Juniperus communis L.</i>	2,29	8,46	0,0516	0,99	3,11	0,63	0,0823	0,0010	1,00	(Marković et al., 2019)		
<i>Juniperus communis L.</i>	Sèche	2,24	13,07	0,0341	0,99	2,21	0,76	0,0738	0,0082	0,98	(Marković et al., 2018)	
<i>Juniperus communis L.</i>	Fraîche	2,29	9,21	0,0475	0,98	2,55	0,78	0,0839	0,0021	0,95		
<i>Juniperus communis L.</i>	300W	2,07 [†]	28,91	0,0167	1,00	1,81 [*]	0,22	4,4840	0,0201	1,00	(Pavicevic et al., 2016)	
<i>Juniperus communis L.</i>	450W	2,49 [†]	15,36	0,0262	1,00	2,22 [*]	0,29	6,1910	0,0317	1,00		
<i>Juniperus communis L.</i>	720W	2,42 [†]	7,17	0,0576	0,99	2,21 [*]	0,37	16,09	0,0561	1,00		
<i>Saturja montana</i>	220W	1,04	57,39	0,0168	0,95	1,00	0,20	1,3120	0,0081	0,98	(Rezvanpanah et al., 2008)	
<i>Cymbopogon schoenanthus^d</i>	1,25	8,91	0,0895	1,00	1,18	0,29	0,6064	0,0465	1,00	(Bellik et al., 2019)		
<i>Citrus sinensis</i>	4,62	26,57	0,0081	0,97	4,53	0,37	0,1975	0,0091	1,00	(Boukroufa et al., 2015)		
<i>Artemisia herba-alba</i>	5,00	60,55	0,0033	0,95	3,01	0,05	0,0313	0,0304	0,92	(Boutemak et al., 2009)		
<i>Lavandula hybribia L.</i>	4,96	12,68	0,0159	1,00	4,71	0,61	0,1013	0,0180	1,00	(Filly et al., 2016)		
<i>Matricaria chamomilla</i>	0,48	408,07	0,0051	0,97	0,34	0,00	0,2094	0,0033	0,97	(Gawde et al., 2014)		
<i>Humulus lupulus L.</i>	1,31	9,17	0,0831	1,00	1,24	0,32	0,7518	0,0348	0,99	(Jeliazkova et al., 2018)		
<i>Rosmarinus officinalis</i>	200g ^b	0,77	3,73	0,3500	1,00	0,74	0,54	0,5468	0,0440	1,00	(Maleky-dozzadeh et al., 2012)	
<i>Juniperus communis</i>	150g ^b	0,80	3,47	0,3616	1,00	0,78	0,56	0,5044	0,0453	1,00		
<i>Juniperus communis</i>	0,76	15,16	0,0872	0,99	0,74	0,31	0,2179	0,0203	1,00	(Milojević et al., 2013)		
<i>Lavandula hybribia</i>	5,39	5,50	0,0337	0,98	5,22	0,60	0,2675	0,0351	0,99	(Périno-Issartier et al., 2013)		
<i>Satureja thymbra (2014)^f</i>	4,48	29,66	0,0075	1,00	4,54	0,39	0,1602	0,0102	1,00	(Tsimogiannis et Oreopoulou, 2018)		
<i>Origanum dictamnus</i>	2,05	55,38	0,0088	0,98	1,93	0,24	0,1151	0,0073	1,00			
<i>Satureja thymbra (2015)^f</i>	3,04	25,34	0,0130	0,98	2,90	0,35	0,1146	0,0130	0,99			
<i>Satureja thymbra (2013)^f</i>	5,28	33,73	0,0056	0,97	10,8	0,24	0,0939	0,0016	1,00			
<i>baccharis dentata</i>	Automne	0,04	19,59	1,1797	0,96	0,03	0,05	0,0696	0,0666	0,97	(Xavier et al., 2011)	
<i>baccharis anomala</i>	Hiver	0,09	42,34	0,2648	0,97	0,05	0,25	0,0442	0,0442	0,97		
<i>Lavandula hybribia L.</i>	5,45	9,03	0,0203	0,95	4,20	0,34	0,1195	0,1191	0,96	(Filly et al., 2016)		
<i>Pogostemon cablin</i>	2,56	3,93	0,0993	1,00	2,48	0,54	0,4799	0,0574	1,00	(Kusuma et Mahfud, 2017b)		
<i>Cinnamomum camphora</i>	3,57	0,74	0,3789	0,99	3,63	0,68	8,2880	0,1065	1,00	(Liu et al., 2018)		
<i>Cinnamomum japonicum^g</i>	0,67 [†]	22,89	0,0654	1,00	1,13 [*]	0,36	0,0589	0,0021	0,98	(Zhao et al., 2018)		

*rendement (%mL/g) ; a :1:10 10g/min ; b : débit de vapeur : 7 g/min ; c : plante coupée ; d :broyage cryogénique ; e :plante broyée ; f : année de récolte, g : puissance 230W, p : particule plane avec 50% humide

4. 6. 2. Application du modèle avec résistance en phase fluide

De nombreuses cinétiques rapportées dans la littérature ont montré que le rendement était affecté par le débit de vapeur lors de l'extraction (Milojevic et al., 2008 ; Pavicevic et al., 2016 ; Nazlina et al., 2017 ; Cerpa et al., 2008 ; Maleky-dozzadeh et al., 2012 ; Maleky-dozzadeh et al., 2013 ; Masango, 2005 ; Farhat et al., 2009), ce comportement pourrait s'expliquer soit par l'existence d'une résistance en phase fluide ou par une concentration en phase fluide non négligeable.

Le modèle prenant en compte à la fois les résistances de transfert de masse en phase solide et en phase fluide, donné par l'équation (4.12) a été appliqué aux cinétiques d'allure exponentielle et les résultats sont rapportés dans les tableaux (4.2 à 4.7). Ces derniers ont montré que le paramètre «b» de ce modèle relatif à la résistance au transfert de masse en phase fluide, restait proche de l'unité et que cette résistance n'avait pas d'importance significative malgré les différentes localisations de l'huile essentielle dans le substrat végétal. Ainsi, ce modèle convergait vers celui du premier ordre. Ce modèle a également été appliqué aux données de travaux qui ont étudié l'influence du débit de vapeur sur la cinétique d'extraction par hydrodistillation et par l'entraînement à la vapeur. Les résultats montrent que des valeurs du paramètre "b" proches de l'unité sont obtenues dans la majorité des exemples étudiés, de même que pour les cinétiques régies par l'extraction assistée par microondes.

Concernant le comportement de l'huile au cours de l'extraction dans le cas de l'entraînement à la vapeur d'eau, une évolution inverse du rendement avec le débit fut observée dans certains cas. Ce phénomène pourrait être expliqué par le fait que la vapeur ait pu emprunter certains chemins préférentiels dans le lit végétal lorsque le débit augmente, et donc le contact entre la matière végétale et la vapeur est réduit ce qui conduit à une diminution du rendement (Sahraoui et al., 2008).

4. 7. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de conclure que le modèle du 1^{er} ordre est assez général puisqu'il est applicable dans plus de 80% des cas étudiés quelles que soient les conditions opératoires à laquelle la matière végétale est soumise. Les modèles plus complexes améliorent la représentation des résultats expérimentaux mais convergent tous vers le modèle du 1^{er} ordre au-delà des premiers instants d'extraction. De plus, il a été prouvé que la résistance en phase fluide ne constitue pas l'étape limitante du processus d'extraction des huiles essentielles et ce modèle converge vers le modèle de 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. Le bilan des simulations des cinétiques obtenues par les différentes méthodes d'extraction par les modèles les plus adéquats sont résumées dans le tableau 4.12.

Tableau 4. 12. Récapitulatif de la simulation des cinétiques d'extraction

Modèle	Méthode	HD	EVE	HDf	HDAM	HGAM	EVEAM	VDAM	ESSAM	Total
1 ^{er} ordre		115	62	1	46	9	7	1	18	259
Combinaison 1 ^{er} -1 ^{er} ordre/ 2 nd ordre		27	15	0	10	0	0	0	4	56
Sigmoïde		4	11	5	2	1	5	5	6	39
Combinaison 1 ^{er} -sigmoïde		2	5	0	0	1	0	0	0	8
Total		148	93	6	58	11	12	6	28	362

CHAPITRE 5.

**Etude de la concentration en phase fluide durant les processus
d'extraction**

Le transfert de matière de la matrice solide vers le fluide met en jeu plusieurs phénomènes et peut dépendre des conditions et propriétés d'équilibre.

Comme la résistance en phase fluide est négligeable malgré la variation du rendement en fonction de certains paramètres tel que le débit de vapeur, alors la concentration en phase fluide ne pourrait pas être nulle contrairement à ce qu'ont admis certains auteurs (Cassel et Vargas, 2006 ; Kapas et al., 2011 ; Milojević et al., 2013). Nous allons présenter dans ce chapitre l'évolution de la concentration en phase fluide au cours de l'extraction des huiles essentielles en indiquant la méthodologie qui a permis le développement des modèles mathématiques qui traduisent ce paramètre en fonction du temps d'extraction.

5. 1. Développement mathématique de la concentration en phase fluide

En partant de l'évolution de la quantité d'huile collectée au cours de l'extraction selon les trois modèles simples précédemment étudiés à savoir celui du 1^{er} ordre, pseudo 2nd ordre et modèle sigmoïde, il est possible de déterminer la concentration à tout moment de l'extraction par le développement qui suit. La concentration en phase fluide représente la quantité de soluté présente à chaque instant dans le fluide rapportée à la masse ou volume de vapeur ascendante. C'est alors l'évolution de la vitesse d'extraction d'huile en fonction du débit de vapeur considéré. Ainsi l'équation traduisant cette concentration est donnée comme suit.

$$C_f = \frac{dy}{dt} * \frac{10 * M_v}{Q} \quad (5. 1)$$

Où 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) et C_f la concentration en phase fluide (mg/g). Le chiffre 10 revient à la conversion de la masse d'huile en mg et du pourcentage du rendement y.

A partir des modèles proposés dans le chapitre 4, nous avons établi les équations de concentrations en considérant les modèles à une cinétique vu leur bonne applicabilité à savoir celui du 1^{er} ordre, pseudo 2nd ordre et sigmoïde.

- **Modèle du premier ordre :** La concentration en phase fluide correspondante à ce modèle en prenant l'expression du rendement de l'équation (4.1) est donnée par l'expression suivante

$$C_f = \frac{10 * y_{\infty} k M_v}{Q} \exp(-kt) \quad (5. 2)$$

- **Modèle du pseudo-second ordre :** Dans ce cas, en partant de l'équation (4.18) nous pouvons écrire que la concentration en phase fluide a pour expression l'équation suivante :

$$C_f = \left(\frac{10 * M_v}{Q} \right) * \frac{y_{\infty}^2 k_2 t}{(1 + y_{\infty} k_2 t)^2} \quad (5. 3)$$

- **Modèle sigmoïde :** Dans le cas des courbes sigmoïdes l'expression de la concentration à partir de l'équation (4.21) est comme suit :

$$C_f(t) = \frac{10 \cdot M_v \cdot y_{\infty}^2 \times K_{th} \times \exp(-y_{\infty} \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th})}{Q [1 + \exp(-y_{\infty} \cdot k_{th} \cdot t + c \cdot k_{th})]^2} \quad (5.4)$$

5. 2. Application et validation des modèles de concentration

La simulation de la concentration en phase fluide a été effectuée en utilisant les paramètres et données rapportés dans les tableaux 4.2 à 4.11 et les informations complémentaires en ANNEXE 1. Les résultats rapportés en (figure 5.1), indiquent que la concentration est non nulle au cours de l'extraction, mais que cette dernière évolue différemment selon l'allure de la courbe cinétique et le modèle qui la régit. Les cinétiques à allure exponentielle donnent lieu à une concentration strictement décroissante avec un maximum observé à l'instant initial alors que les allures sigmoïdes avec point d'inflexion donnent des concentrations qui passent par un maximum.

L'allure strictement décroissante de la concentration en fonction du temps pourrait s'expliquer par le fait que le phénomène prédominant soit la diffusion avec une concentration maximale au début de l'extraction et la diminution de la quantité d'huile dans le substrat végétal conduirait à une diminution de densité de flux de matière extraite et par conséquent une diminution de la concentration.

Quant à l'allure de l'évolution de la concentration relative aux courbes cinétiques de forme sigmoïde, celles-ci sont constituées d'une branche croissante et d'une branche décroissante ce qui serait probablement dû à des phénomènes autre qu'une diffusion pure ou une désorption notamment l'éclatement des parois cellulaires ou des trichomes glandulaires, de plus cette allure pourrait aussi être liée aux conditions opératoires. En effet pour la branche croissante il y a une augmentation de la quantité d'huile qui arrive sur la surface externe de la plante et qui n'a pu être entraînée par la vapeur. Une fois que cette étape est dépassée l'allure décroissante prend place et elle est analogue à celle des concentrations relatives aux cinétiques exponentielles.

Ces résultats viennent conforter l'idée que l'hypothèse considérant une concentration nulle en phase vapeur au cours de l'extraction et adoptée par plusieurs auteurs est à prendre avec beaucoup de précautions.

Il est à noter que les données expérimentales affichées sur la figure 5.1 sont issues de l'application des modèles de concentrations aux points expérimentaux décrit par le modèle cinétique correspondant vu dans le chapitre précédent.

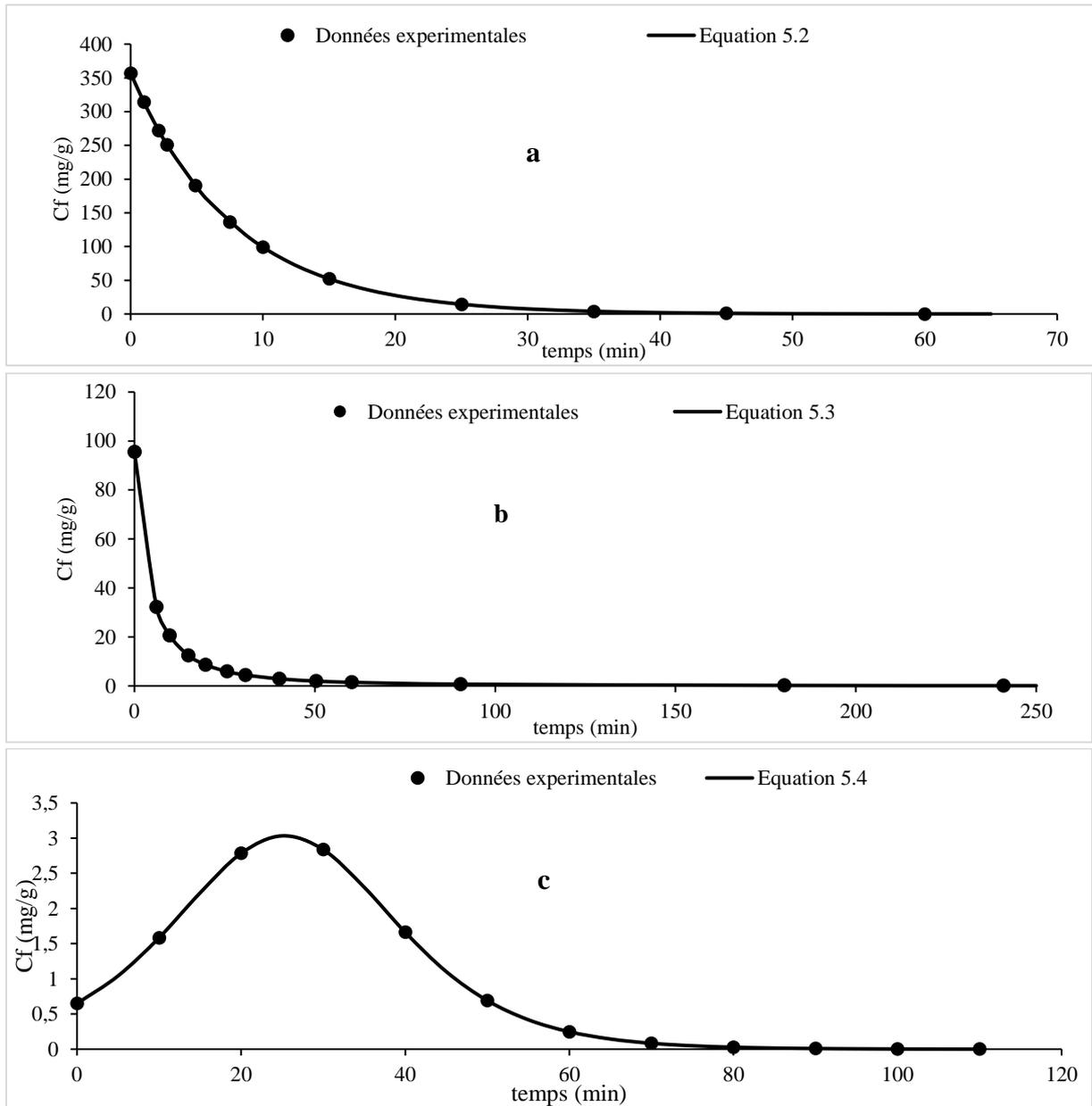


Figure 5. 1. Évolution de la concentration en phase fluide.
Modèle du 1^{er} ordre : EVE. (a) *Coriandrum sativum* (Smallfield et al., 2001).
Modèle du 2nd ordre : HDAM : (b) *Juniperus communis L.* (Marković et al., 2019).
Modèle sigmoïde : HD : (c) *Salvia officinalis-tige* (Veličković et al., 2001).

Dans un second temps, et afin de connaître l'influence des paramètres opératoires sur l'évolution de la concentration en phase fluide, les modèles développés ont été appliqués aux travaux rapportant une variation du débit de vapeur ainsi que la variation du ratio solide liquide.

Les résultats pour divers débits de vapeur indiquent que la concentration est plus importante pour les faibles débits (Figure 5.2), résultat à priori prévisible du fait que si l'étape limitante n'est pas le transfert en phase vapeur, l'augmentation du débit de vapeur induirait une diminution de la concentration.

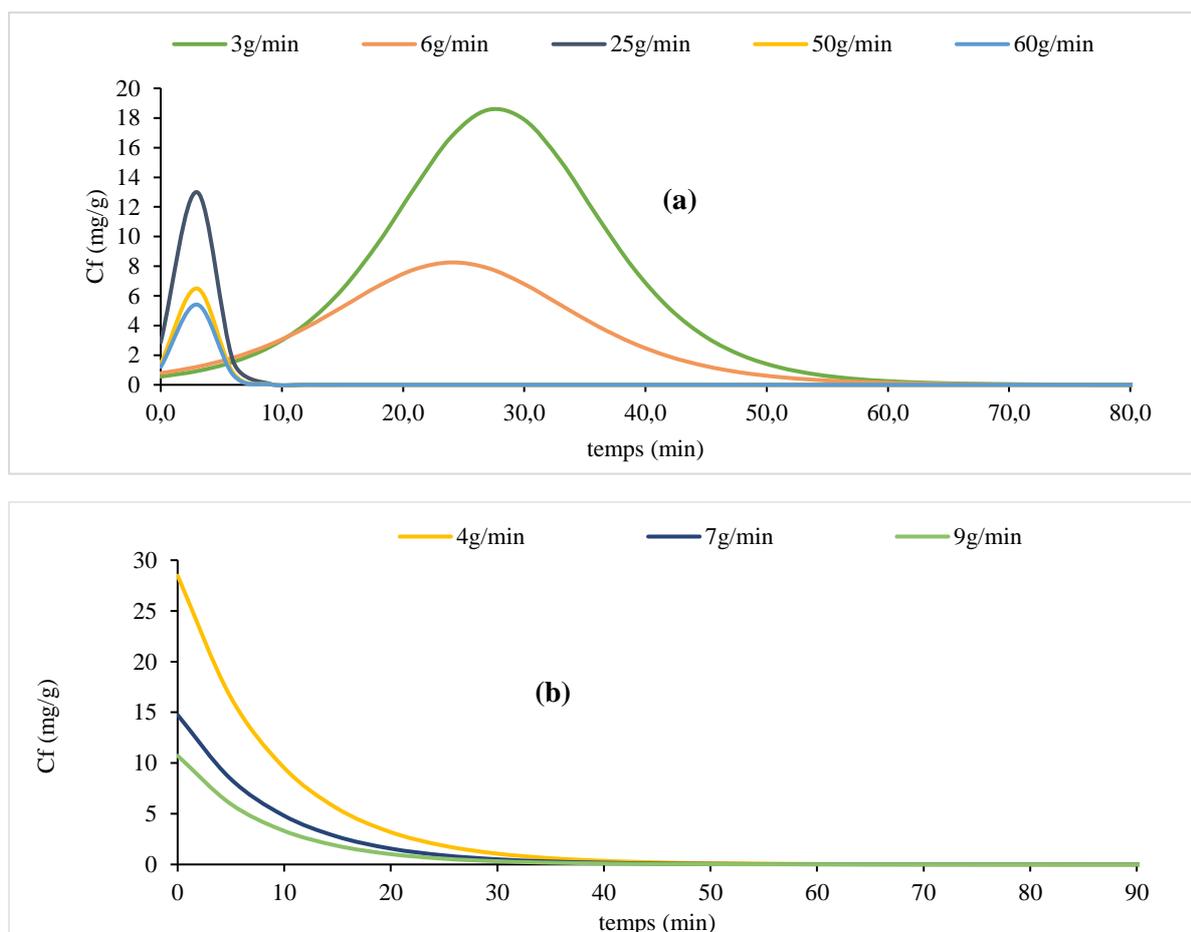


Figure 5. 2. Évolution de la concentration dans le fluide en fonction du débit de vapeur. (a) Hdf : *Lavandula angustifolia* (Farhat et al., 2009). (b) *Rosmarinus officinalis* (Maleky-dozzadeh et al., 2012)

Concernant le ratio solide liquide, les résultats rapportés sur la figure 5.3 indiquent que ce paramètre a aussi une influence sur la concentration en phase fluide, mais la variation de cette dernière avec ce paramètre est étroitement liée aux conditions optimales.

Dans le cas d'un entraînement à la vapeur d'eau et pour une même quantité de vapeur ascendante par unité de temps, une augmentation de la masse de matière végétale implique un contact et une diffusion plus importante, il est alors normal que la concentration soit plus importante pour des masses plus importantes comme rapporté par la figure 5.3a. Toutefois, en termes de rendements, Maleky-dozzadeh et ses collaborateurs ont constaté une diminution du rendement lors de l'augmentation de la masse au sein de la colonne d'extraction, ceci peut s'expliquer par une présence de colmatage au sein du lit végétal empêchant ainsi la récupération de toutes les vapeurs ascendantes, voire même une baisse de la pression menant à la liquéfaction d'une partie des vapeurs au sein du lit (Maleky-dozzadeh et al., 2012).

Dans la figure 5.3b nous constatons que la variation de la concentration en phase fluide selon les divers ratios est étroitement liée aux rendements finaux et aux constantes cinétiques. En effet, on constate une diminution de la vitesse d'extraction en allant de 1 :11 à 1 :34 puis une augmentation jusqu'au 1 :57. Certains auteurs attestent qu'en dessous d'un ratio optimal, la matière végétale peut ne pas avoir assez d'eau autour et subir ainsi une

dégradation thermique alors qu'en dessus de ce ratio, la chaleur de la source est dissipée plus dans le fluide entourant le solide menant ainsi parfois à une baisse du rendement et à la dilution et diminution de la concentration en phase fluide (Desai et al., 2014 ; Samadi et al., 2017). Dans ce cas de figure, cette condition n'explique pas l'allure ce qui laisse supposer l'influence d'autres paramètres tels que le cohobage.

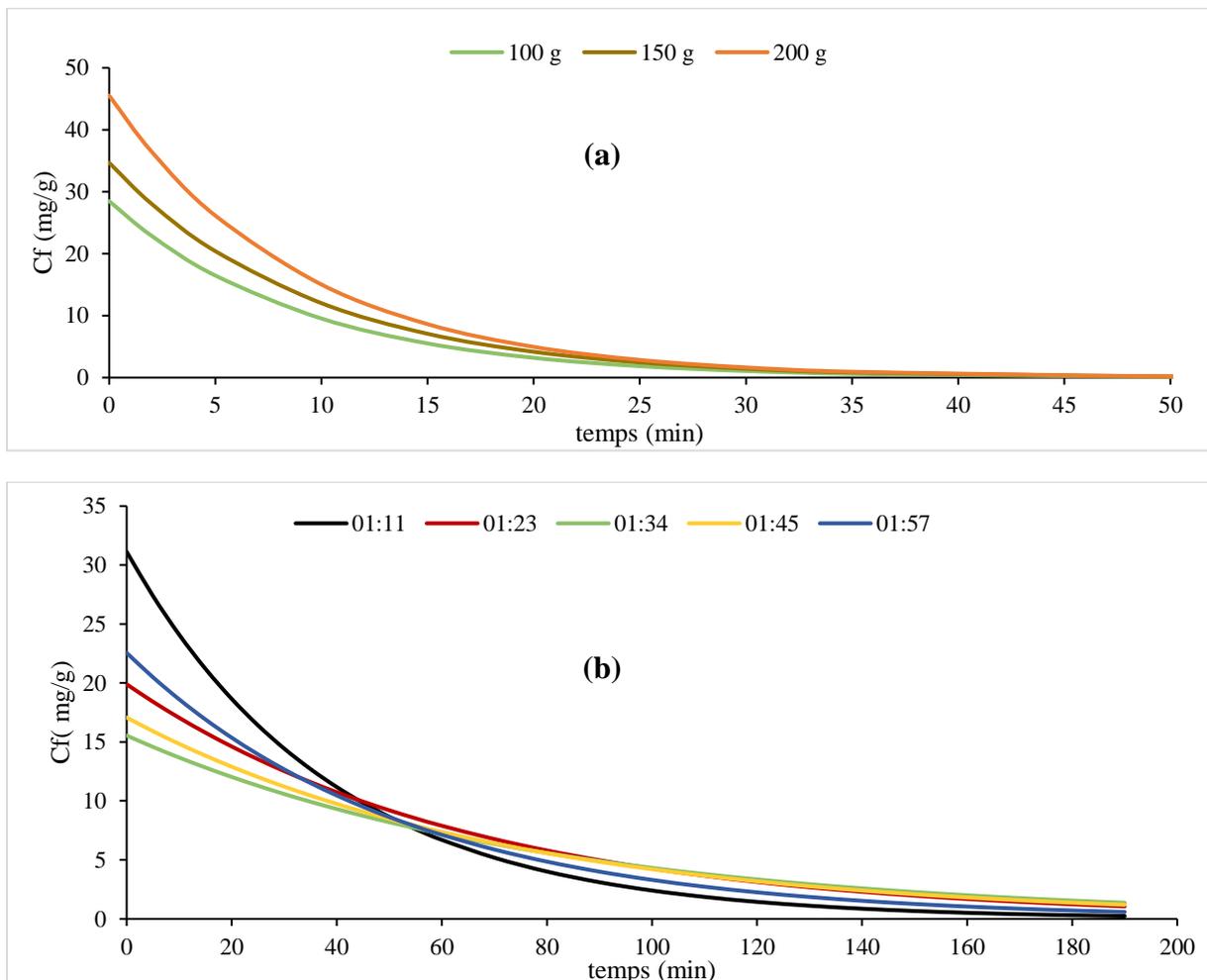


Figure 5. 3. Évolution de la concentration dans le fluide en fonction du ratio solide liquide.

(a) EVE : *Rosmarinus officinalis* (Maleky-dozzadeh et al., 2012).

(b) HD : *Thymus vulgaris* (Sovova et Aleksovki, 2006).

5. 3. Conclusion

Aux termes de ce chapitre il paraît évident que la concentration en phase fluide est non nulle au cours des processus d'extraction. De plus, cette dernière constitue un paramètre important à prendre en compte lors de la modélisation mathématique des cinétiques d'extraction pour mieux comprendre le comportement de l'huile essentielle au cours de l'extraction. Toutefois, une étude expérimentale de la concentration pourrait appuyer plus les résultats et indiquer d'avantages de facteurs influents tels que l'évolution de la concentration des constituants au cours de l'extraction, la relation entre la tortuosité et porosité du lit et la concentration ou même les effets hydrolytiques possibles.

CHAPITRE 6.

Modélisation de la consommation énergétique des procédés d'extraction

6. 1. Introduction

En raison des multiples inconvénients de la distillation conventionnelle à la vapeur d'eau pour l'extraction d'huiles essentielles notamment le temps long de l'opération induisant une forte consommation d'énergie ainsi que la consommation élevée d'eau, des méthodes innovantes et plus respectueuses de l'environnement ont été développées. Diverses expériences ont été menées pour évaluer l'efficacité de l'intégration du chauffage par micro-ondes dans différents procédés d'extraction et tous les résultats confirment les avantages de cette technique car elle permet de réduire le temps d'extraction et par conséquent l'énergie consommée. Plusieurs de ces études ont rapporté la consommation d'énergie déterminée par la mesure de puissance avec un wattmètre à l'entrée du four (Moncada et al., 2016 ; Golmakani et Moayyedi, 2015 ; Filly et al., 2016 ; Benmoussa et al., 2019) et leur résultats sont résumés dans le tableau 6.1.

Tableau 6. 1. Consommation énergétique des différentes méthodes d'extraction d'huile essentielle

Références	Matière végétale	Technique d'extraction	Temps d'Extraction (min)	Consommation Electrique (kWh)	Emission CO ₂ (Kg)
(Bousbia et al., 2009a)	<i>Rosemarinus officinalis</i>	HD	90	4,33	3,464
		HGAM	15	0,25	0,200
(Bousbia et al., 2009b)	<i>Citrus sinensis L.</i>	HD	180	3,00	2,400
		HGAM	15	0,20	0,160
(Benmoussa et al., 2019)	<i>Foeniculum vulgare Mill.</i>	ESSAM	50	0,59	0,472
		HD	240	3,00	2,400
(Périno-Issartier et al., 2013)	<i>Lavandula intermedia</i>	EVE	120	8,06	6,448
		HGAM	15	1,30	1,040
(Chen et al., 2015)	<i>Magnolia Sieboldii</i>	HDAM	60	0,55	0,440
		HD	240	2,00	1,600
(Lucchesi et al., 2004)	<i>Thymus vulgaris L.</i>	ESSAM	30	0,25	0,200
		HD	270	4,50	3,600
(Farhat et al., 2010)	<i>Carum carvi L.</i>	HGAM	45	0,53	0,424
		HD	300	0,83	0,664
(Filly et al., 2014)	<i>Rosemarinus officinalis</i>	ESSAM	30	0,14	0,108
		HD	120	2,57	2,056
(Gavahian et al., 2015)	<i>Mentha piperita</i>	HDAM	16,5	0,13	0,104
		HD	56	0,48	0,384
(Golmakani et Rezaei, 2008)	<i>Thymus vulgaris L.</i>	HDAM	120	1,24	0,992
		HD	240	2,00	1,600
(Mellouk et al., 2016)	<i>French maritime pine bark</i>	HD	/	2,20	3,400
		ESSAM	803	2,34	1,200
(Golmakani et Moayyedi, 2015)	<i>Citrus lemon L.</i>	HDAM	15	0,15	0,120
		HD	120	0,34	0,272
(Kusuma et Mahfud, 2017a)	<i>Pogostemon cablin</i>	HDAM	120	1,26	1,008
		HD	120	6,70	5,448
(Kusuma et Mahfud, 2017b)	<i>Pogostemon cablin</i>	HDAM	66	0,66	0,528
		HD	417	7,25	5,800
		ESSAM	45	0,20	0,160
(Vian et al., 2008)	<i>Mentha pulegium L.</i>	HGAM	20	0,20	0,160
		HD	90	3,00	2,400

(Suite Tableau 6.1.)

Références	Matière végétale	Technique d'extraction	Temps d'Extraction (min)	Consommation Electrique (kWh)	Emission CO ₂ (Kg)
(Chemat et al., 2006)	<i>Lavandula .angustifolia Mill.</i>	EVEAM	15	0,13	0,104
		EVE	120	1,50	1,200
(Sahraoui et al., 2008)	<i>Lavandula .angustifolia Mill.</i>	EVEAM	6	0,03	0,024
		EVE	30	0,16	0,128
(Farhat et al., 2009)	<i>Lavandula .angustifolia Mill.</i>	VDAM	7	0,12	0,096
		Hdf	150	0,57	0,456
(Farhat et al., 2011)	<i>Citrus sinensis L.</i>	VDAM	12	0,46	0,368
		Hdf	50	1,13	0,904
(Ferhat et al., 2006)	<i>Citrus sinensis L.</i>	HDAM	30	0,25	0,200
		HD	180	4,33	3,464
(Desai et Parikh, 2015)	<i>Cymbopogon flexuosus Nees</i>	HDAM	45	0,64	0,512
		HD	90	0,75	0,600
(Al-Hilphy et al., 2015)	<i>Pimpinella anisum L.</i>	HDAM	40	0,73	0,584
		HD	180	6,00	4,800
(Filly et al., 2016)	<i>Lavandula hybribia L.</i>	ESSAM	30	0,30	0,240
		EVEAM	30	0,30	0,240
		HD	120	3,45	2,760
(Ferhat et al., 2007)	<i>Citrus limon L.</i>	ESSAM	30	0,25	0,200
		HD	180	4,33	3,464

Dans cette optique, ce chapitre apporte une contribution supplémentaire nouvelle et porte sur la traduction de la consommation énergétique au cours de l'extraction grâce aux outils mathématiques. L'approche de modélisation adoptée dans le présent travail permet de suivre l'évolution de la consommation d'énergie lors de la production d'huile essentielle dans les procédés conventionnels et assistés par micro-ondes, ainsi un indicateur d'efficacité énergétique va être développer pour permettre l'obtention des informations importantes sur les conditions de travail optimales en offrant des outils précieux pour les économies d'énergie et de processus.

6. 2. Développement des modèles mathématiques de la consommation énergétique

Afin de traduire l'évolution du rendement au cours de l'extraction, trois modèles cinétiques simples à savoir celui du 1^{er} ordre, du pseudo 2nd ordre et sigmoïdes ont été considérés pour cette étude. Dans le cadre de ce chapitre nous nous intéressons plus à l'évolution de la consommation d'énergie au cours des extraction des huiles essentielles, ainsi les phénomènes physiques qui peuvent engendrer cette dernière ne seront pas discutés, mais le choix des modèles cinétiques servant à la construction des équations de l'évolution énergétiques des procédés s'est fait sur la base des allures des courbes et des résultats concluants obtenus dans les chapitres précédents.

6. 2. 1. Evolution de la consommation énergétique en fonction de la quantité d'huile extraite

L'énergie consommée est directement proportionnelle à la puissance et au temps selon la relation suivante,

$$E = \frac{P \times t}{60000} \quad (6. 1)$$

Où P : est la puissance appliquée (W), t : le temps d'extraction ou d'opération (min) et l'énergie est exprimée dans cette relation en (kWh). A partir de là, il serait alors possible de relier l'énergie consommée à la quantité d'huile extraite puisque les deux sont dépendants du temps d'extraction. Ainsi, l'expression finale de l'évolution de l'énergie consommée pour chacune des équations cinétiques précédentes (équation 4.1, 4.19 et 4.21) en fonction de la quantité d'huile collectée est traduite par les expressions suivantes :

Modèle du 1st ordre

$$E_{1er} = -\left(\frac{P}{60000} * k\right) * \ln \left[1 - y(t)/y_{\infty}\right] \quad (6. 2)$$

Modèle du 2nd ordre

$$E_{2nd} = P \times d \times \left(\frac{y(t)/y_{\infty}}{60000 * (1 - y(t)/y_{\infty})}\right) \quad \text{Où } d = 1/y_{\infty} k_2, \quad (6. 3)$$

Modèle sigmoïde

$$E_s = \left[c - 1/k_{th} \ln \left(\frac{1}{y(t)/y_{\infty}} - 1 \right) \right] * P / 60000 * y_{\infty} \quad (6. 4)$$

6. 2. 2. Développement d'indicateur d'efficacité énergétique

L'optimisation énergétique d'une méthode d'extraction et la comparaison des rendements énergétiques de différents processus d'extraction ou de différentes conditions de fonctionnement d'un même processus doivent prendre en compte la quantité d'huile produite. Un indicateur de l'efficacité énergétique pourrait être l'énergie consommée par unité de masse d'huile essentielle produite ou énergie spécifique (Calinescu et al., 2017). Cet indicateur d'efficacité énergétique peut être déterminé en calculant la dérivée de l'énergie consommée par la quantité instantanée d'huile extraite. La masse d'huile essentielle extraite à chaque instant peut être exprimée comme suit :

$$q(t) = \frac{y(t).M_v}{100} \quad (6. 5)$$

La consommation d'énergie par gramme d'huile collectée pour les trois modèles considérés est alors donnée par les expressions suivantes :

Modèle du 1st ordre

$$Er = \frac{dE}{dq} = P * \frac{100}{(60000 * k * y_{\infty} * M_v) * \left(1 - \frac{y}{y_{\infty}}\right)} \quad (6. 6)$$

Modèle du 2nd ordre

$$Er = \frac{dE}{dq} = P * d * \frac{100}{y_{\infty} * 60000 * Mv * \left(1 - \frac{y}{y_{\infty}}\right)^2} \quad (6.7)$$

Modèle sigmoïde

$$Er = \frac{dE}{dq} = P * \frac{100}{(60000 * k_{th} * Mv * y_{\infty}^2) * \left(\frac{y}{y_{\infty}} - \left(\frac{y}{y_{\infty}}\right)^2\right)} \quad (6.8)$$

Où : “q” est la masse d’huile essentielle extraite (g) ; Mv est la masse du végétal introduit (g).

Par ailleurs cet indicateur qui traduit une énergie spécifique peut être exploité afin d’évaluer le prix de revient de l’unité de masse d’huile extraite et ce au cours des différents intervalles de temps lors de l’extraction.

6.3. Application et validation des modèles

La validation des modèles développés a été effectuée en se basant sur les paramètres de simulation rapportés dans les tableaux 4.2 à 4.11 et le complément d’informations sur la masse du végétal ainsi que la puissance utilisée est donné dans l’ANNEXE 1.

6.3.1. Evolution de la consommation énergétique avec la quantité d’huile extraite

La consommation d’énergie pendant le processus d’extraction est représentée sur la figure 6.1, où deux étapes peuvent être observées et ce pour toutes les allures rencontrées. La première est une évolution lente de l’énergie consommée et correspondrait à l’extraction d’une partie d’huile située généralement à la surface du solide et facilement accessible à la vapeur comme rapporté dans de nombreux travaux (Bousbia et al., 2009a ; Filly et al., 2014 ; Franco-Vega et al., 2016), par conséquent, la consommation d’énergie au cours de cette première étape semble être proportionnelle à la production de l’HE. La deuxième étape consiste à extraire l’huile interne qui est plus difficile à atteindre et à extraire par la vapeur et nécessite donc plus d’énergie. Dans cette deuxième étape, une augmentation exponentielle de l’énergie consommée a été observée pour tous les modèles cinétiques considérés et les cas étudiés.

Ainsi, ces résultats montrent qu’une augmentation du taux de récupération des huiles essentielles de 90% à 99% induit une consommation d’énergie multipliée par 3/2 lorsque la cinétique d’extraction suit le modèle sigmoïde, par 2 dans le cas du modèle du 1^{er} ordre et par 11 pour le modèle de sorption du 2nd ordre.

Cette augmentation de la consommation d’énergie en fonction de la quantité d’huile essentielle extraite montre clairement que le fait de cibler une récupération maximale d’huile ne représente ni un optimum économique ou écologique et conduit par ailleurs à une augmentation exponentielle des coûts de production. En outre, l’énergie de chauffage affecte différents éléments dans le tableau des comptes lors d’une évaluation technico-économique de l’extraction d’huile essentielle (Moncada, et al., 2016).

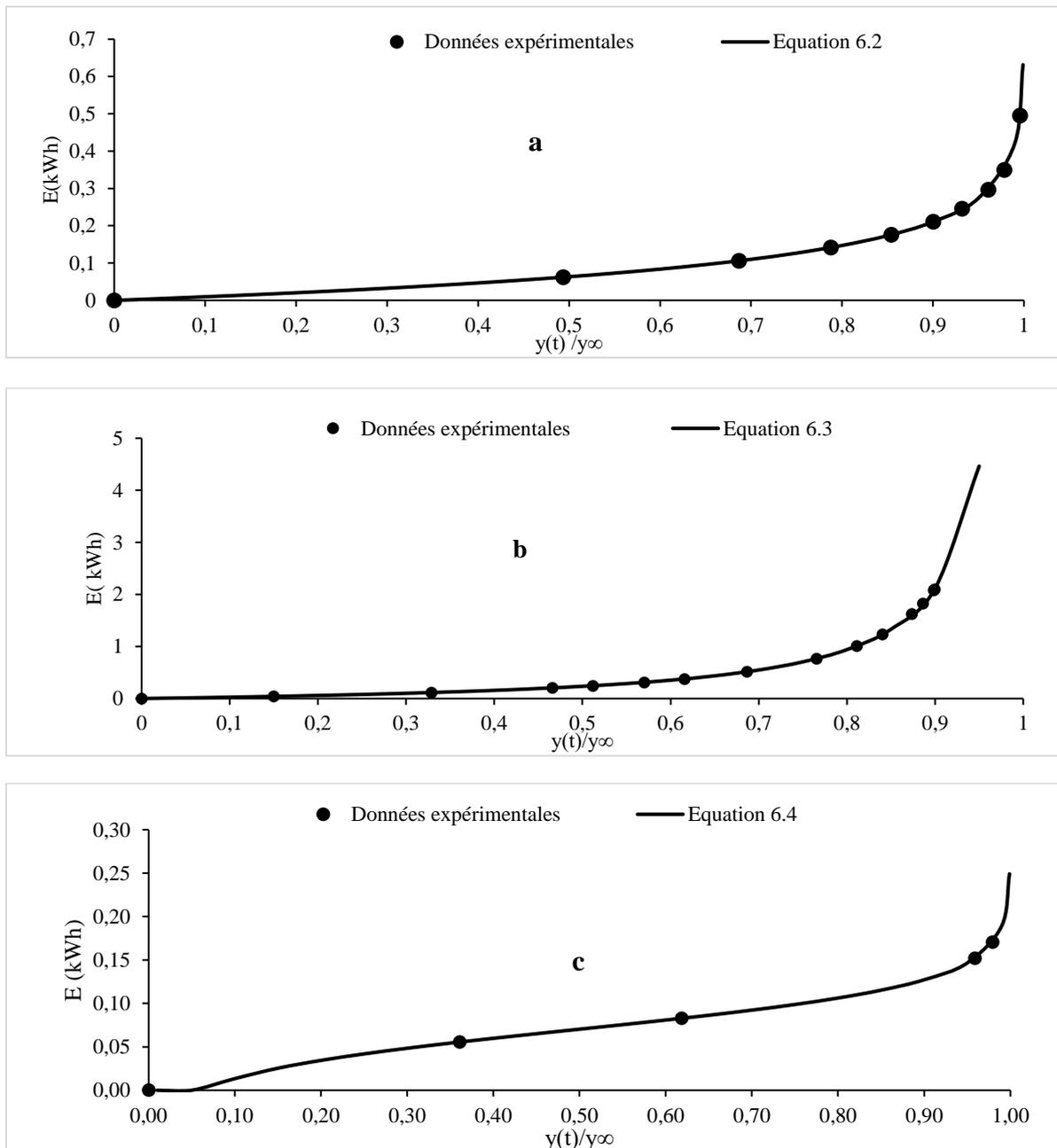


Figure 6. 1. Consommation d'énergie au cours des processus d'extraction des huiles essentielles (a): HDAM – *Pogostemon cablin* (Kusuma et Mahfud 2017)b; (b): HD – *Prango ferulacea L.* (Damyeh et Niakousari, 2016); (c):HGAM : *Mentha pulgium* (Vian et al., 2008)

De plus, certains chercheurs ont constaté une diminution voire une disparition de certains composés majeurs (souvent constitués des volatiles) de l'huile dans les dernières fractions, appuyant ainsi la recommandation d'arrêt d'extraction vers des fractions de 80-90%. (Charchari et al., 2007 ; Bayramoglu et al., 2008 ; Maleky-Dozzadeh et al., 2012).

6. 3. 2. Consommation d'énergie dans les méthodes d'extraction classiques et assistées par micro-ondes

Il a été généralement observé que l'application des micro-ondes accélère le processus d'extraction comme rapporté par plusieurs auteurs (Boukroufa et al., 2015 ; Desai et Parikh, 2015 ; Farhat et al., 2009 ; Gavahian et al., 2015 ; Benmoussa et al., 2019). Par exemple, le temps d'extraction en présence des micro-ondes est réduit d'un facteur de neuf dans les travaux de Chemat et ses collaborateurs, (Chemat et al., 2006) et d'un facteur de six dans le cas des chercheurs Farhat et ses collaborateurs (Farhat et al., 2010) comme on a pu l'observer dans la figure 4.2.

La consommation d'énergie par unité de masse d'huile produite a été calculée et les résultats montrent que généralement l'utilisation de techniques assistées par micro-ondes permet de réduire considérablement la consommation d'énergie avec un facteur de réduction variant entre 2 et 10 quel que soit le rendement d'extraction comme le montre la (figure 6.2 a et b) ainsi que le tableau 6.2 où un rapport d'énergie entre les deux méthodes a été calculé lors d'une récupération d'huile à 95%. A partir de ce tableau nous constatons un gain remarquable d'énergie lors du passage au chauffage par MO, confirmant ainsi l'avantage du passage vers un chauffage microondes.

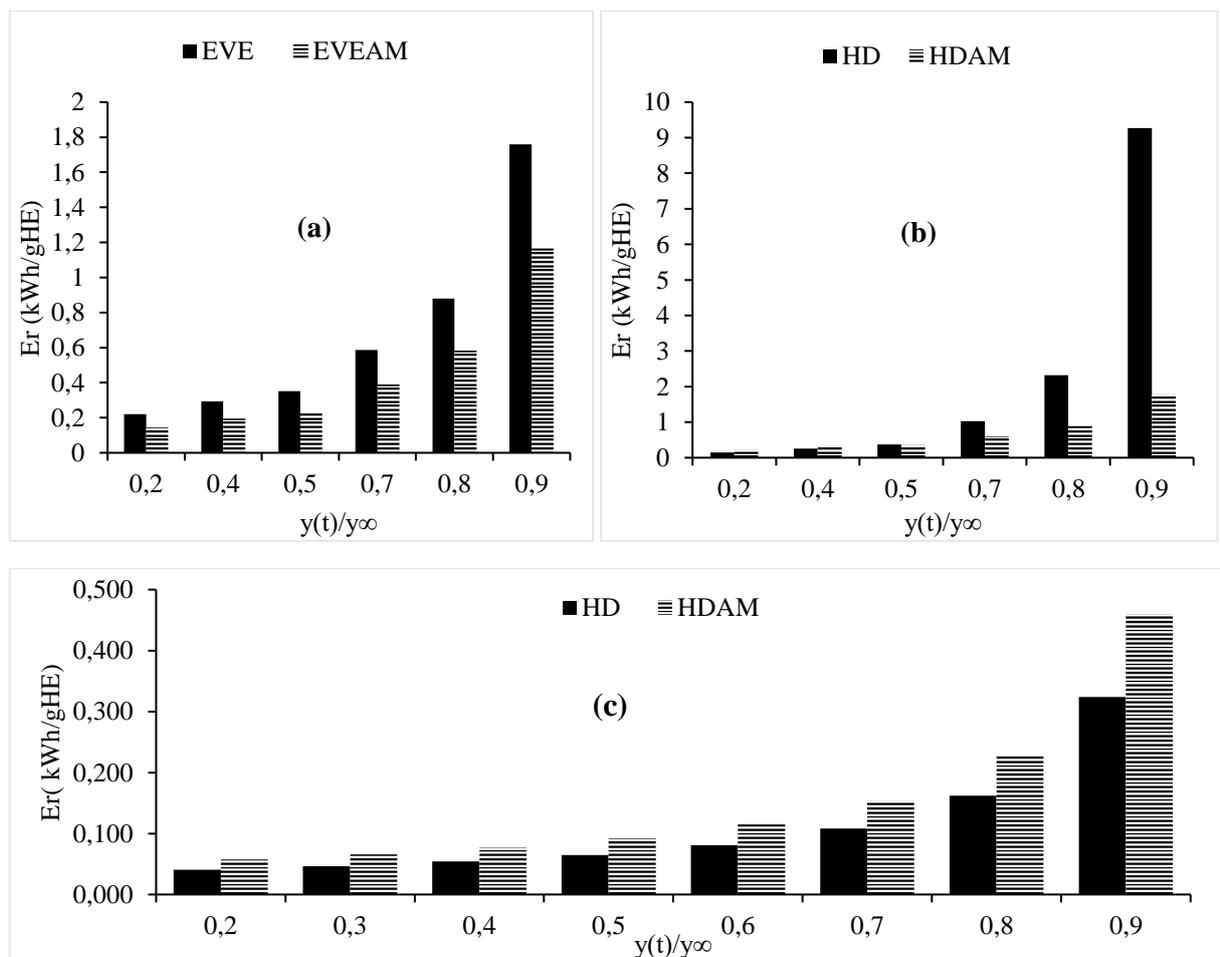


Figure 6. 2. Comparaison de la consommation d'énergie entre méthodes conventionnelles et assistées par microondes. (a) *Lavandula angustifolia* (Sahraoui et al., 2008); (b) *Thymus vulgaris* (Golmakani et Rezaei, 2008) ;(c) *Foeniculum vulgare* (Kapas et al., 2011)

Tableau 6. 2. Comparaison de la consommation d'énergie entre procédés classiques et assistés par microondes

Matière végétale	Méthode d'extraction	Puissance (W)	Er (kWh/gHE) à 95%	Modèle appliqué	Rm	Références
<i>Thymus vulgaris</i> L.	HD	1000	12,23	Modèle du 1 ^{er} ordre	3,08	Lucchesi et al., 2004
	ESSAM	500	3,97	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Thymus vulgaris</i> L.	HD	500	37,09	Modèle du 2 nd ordre	10,42	Golmakani et al., 2008
	HDAM	990	3,56	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Citrus lemon</i> L.	HD	335	25,71	Modèle du 2 nd ordre	96,89	Golmakani et al., 2015
	HDAM	1200	0,27	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Rosemarinus officinalis</i> L.	HD	700	18,15	Modèle du 1 ^{er} ordre	7,68	Liu et al., 2011
	HDAM	700	2,36	Modèle sigmoïde		
<i>Mentha pepirita</i>	HD	500	2,66	Modèle du 1 ^{er} ordre	9,78	Gahavian et al., 2015
	HDAM	500	0,27	Modèle sigmoïde		
<i>Magnolia sieboldii</i>	HD	500	1,74	Modèle du 1 ^{er} ordre	5,52	Chen et al., 2015
	HDAM	550	0,32	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Amorpha fruticosa</i> Linn	HD	540	13,36	Modèle du 1 ^{er} ordre	4,04	Chen et al., 2017
	HDAM	540	3,3	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Foeniculum vulgare</i> Mill.	HD	300	0,65	Modèle du 1 ^{er} ordre	0,71	Kapas et al., 2011
	HDAM	300	0,92	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Cymbopogon flexuosus</i>	HD	500	6,23	Modèle du 1 ^{er} ordre	3,93	Desai et al., 2015
	HDAM	850	1,59	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Pogostemon cablin</i>	HD	1043	523,03	Modèle du 2 nd ordre	38,72	Kusuma et al., 2017b
	ESSAM	264	13,51	Modèle du 2 nd ordre		
<i>Genus origanum</i> L.	HD	200	1,58	Modèle du 1 ^{er} ordre	3,13	Bayramoglu et al., 2008
	ESSAM	249	0,5	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Laurus nobilis</i> L.	HD	200	1,11	Modèle du 1 ^{er} ordre	1,82	Bayramoglu et al., 2009
	ESSAM	249	0,61	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Carum carvi</i> L.	HD	166	0,95	Modèle du 1 ^{er} ordre	62,8	Farhat et al., 2010
	HGAM	100	0,05	Modèle sigmoïde		
<i>Citrus sinensis</i> L.	HDf	1700	2,19	Modèle du 1 ^{er} ordre	10,10	Farhat et al., 2011
	VDAM	610	0,22	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Citrus sinensis</i> L.	HD	1443	38,76	Modèle du 1 ^{er} ordre	25,77	Ferhat et al., 2006
	HDAM	200	1,5	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Citrus sinensis</i> L.	HD	1443	7,64	Modèle du 1 ^{er} ordre	10,81	Ferhat et al., 2007
	ESSAM	200	0,71	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Lavandula intermedia</i>	SD	2015	5,48	Modèle du 2 nd ordre	23,38	Périno-Issartier et al., 2013
	EVEAM	500	0,23	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Citrus sinensis</i> L.	SD	300	0,32	Modèle du 1 ^{er} ordre	1,31	Razzaghi et al., 2019
	HGAM	400	0,25	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Juniperus communis</i> L.	HD	700	6,16	Modèle du 2 nd ordre	1,07	Markovic et al., 2019
	HDAM	700	5,75	Modèle du 2 nd ordre		
<i>Mentha pulegium</i> L.	HD	2000	0,86	Modèle sigmoïde	7,7	Vian et al., 2008
	HGAM	500	0,11	Modèle sigmoïde		
<i>Lavandula angustifolia</i> Mill.	EVE	750	1,06	Modèle du 1 ^{er} ordre	10,21	Chemat et al., 2006
	EVEAM	500	0,10	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Rosemarinus officinalis</i>	HD	1710	1,48	Modèle du 1 ^{er} ordre	24,58	Filly et al., 2014
	ESSAM	270	0,06	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Lavandula hybrida</i> L.	HD	1726	0,92	Modèle du 1 ^{er} ordre	3,45	Filly et al., 2016
	ESSAM	500	0,27	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Pogostemon cablin</i>	HD	515	44,50	Modèle du 1 ^{er} ordre	7,55	Kusuma et al., 2017a
	HDAM	600	5,90	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Rosemarinus officinalis</i>	HD	1000	12,15	Modèle du 1 ^{er} ordre	71,92	Bousbia et al., 2009a
	HGAM	500	0,17	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Citrus sinensis</i> L.	HD	1000	6,46	Modèle du 1 ^{er} ordre	28,98	Bousbia et al., 2009b
	HGAM	500	0,22	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Lavandula angustifolia</i> Mill.	EVE	810	3,52	Modèle du 1 ^{er} ordre	3,6	Sahraoui et al., 2008
	EVEAM	540	0,97	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Cinnamomum japonicum</i>	HD	540	11,37	Modèle du 1 ^{er} ordre	8,72	Zhao et al., 2018
	ESSAM	540	1,31	Modèle du 1 ^{er} ordre		
<i>Juniperus communis</i> L.	HD	350	4,59	Modèle du 2 nd ordre	0,74	Pavicevic et al., 2016
	HDAM	450	6,18	Modèle du 2 nd ordre		

Cependant, dans certains cas, il a été constaté que l'utilisation de micro-ondes n'accélère pas l'extraction avec une consommation d'énergie comparable dans les méthodes conventionnelles et assistées par micro-ondes (Pavicevic et al., 2016 ; Golmakani et Rezaei, 2008) ou une consommation plus élevée lors de l'utilisation de micro-ondes (Kapas et al., 2011) (figure 6.2c). Ce résultat pourrait être dû à l'utilisation d'une puissance inadaptée ainsi une optimisation des conditions de travail semble nécessaire avant de procéder à une extraction (Oussaid et al., 2018 ; Farhat et al., 2017).

Par ailleurs, la composition de l'huile obtenue par les deux procédés classiques et assistés par microondes sont très comparables, ce qui laisse supposer que la qualité de l'huile extraite n'est pas influencée par l'utilisation des microondes.

6. 3. 3. Optimisation de la consommation énergétique

De nombreux travaux se sont concentrés sur l'étude de l'influence de la puissance de chauffage sur la cinétique d'extraction (Milojevic et al., 2008 ; Desai et al., 2014 ; Rezvanpanah et al., 2008; Jiao et al., 2013 ; Kusuma et Mahfud, 2017c; Bayramoglu et al., 2008 ; Zhao et al., 2018; Boukroufa et al., 2015 ; Farhat et al., 2009 ; Sahraoui et al., 2011 ; Benmoussa et al., 2019). Le but de ces travaux était essentiellement de déterminer le débit de vapeur qui donne le meilleur rendement en huile. Dans plusieurs cas, celui-ci ne correspond pas nécessairement à la meilleure option d'un point de vue énergétique ou économique. En effet, l'évolution de la consommation d'énergie par unité de masse d'huile produite telle que déterminée par les modèles développés et appliqués à ces études montre que le minimum de consommation d'énergie par unité de masse d'huile extraite ne correspond pas toujours aux conditions expérimentales qui ont donné le meilleur rendement en huile. Les résultats de la simulation montrent que l'optimum énergétique n'appartient pas toujours à la plage de puissance électrique explorée.

Dans certaines études, le rendement optimal s'est avéré correspondre à la consommation d'énergie minimale par gramme d'huile produite et donc au coût de production minimum (Bayramoglu et al., 2008 ; Milojevic et al., 2008 ; Jiao et al., 2013 ; Boukroufa et al., 2015 ; Farhat et al., 2009 ; Sahraoui et al., 2011) (figure 6.3a et b). Dans d'autres études, cependant, la consommation d'énergie par gramme d'huile produite augmente avec la puissance électrique utilisée (Rezvanpanah et al., 2008 ; Benmoussa et al., 2019 ; Bayramoglu et al., 2009) (figure 6.3c). Cela suggère que l'utilisation de puissances électriques plus faibles dans ce cas pourrait conduire à l'optimum énergétique. Enfin, dans certains cas, il a été constaté que l'énergie consommée par gramme d'huile extraite diminuait avec l'augmentation de la puissance (Pavicevic et al., 2016 ; (Kusuma et Mahfud, 2017c; (Desai et al., 2014 ; Zhao et al., 2018) (figure 6.3d) ; il serait intéressant d'utiliser des puissances plus importantes pour déterminer de combien l'énergie consommée par gramme d'huile produite peut être réduite.

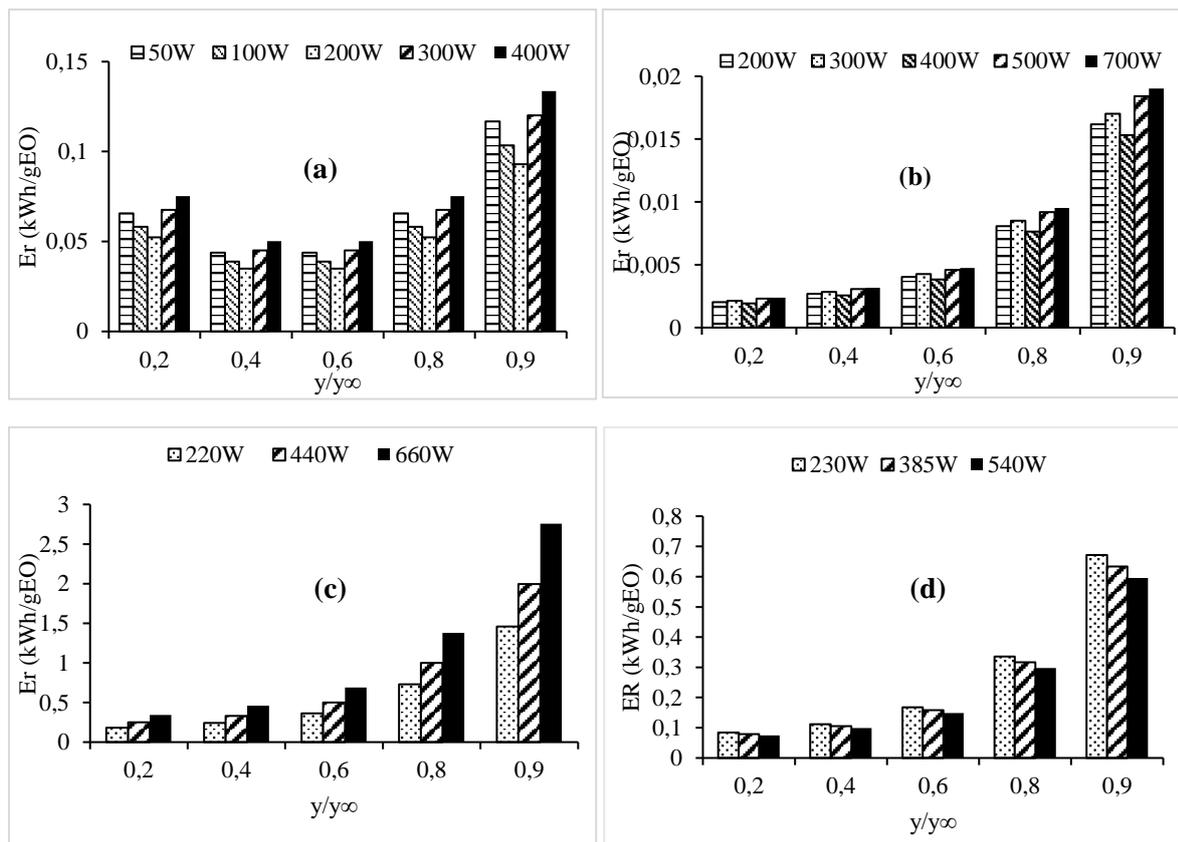


Figure 6.3. Influence de la puissance sur la consommation énergétique. VDAM (a) *Lavandula angustifolia* (Farhat et al., 2009), (b) HGAM : *Citrus sinensis* (Boukroufa et al., 2015), (c) HDAM *saturja montana* (Rezvanpanah et al., 2008), (d) ESSAM *Cinnamomum japonicum* (Zhao et al., 2018)

Les pertes d'énergie sont également importantes dans les techniques assistées par micro-ondes comme dans les procédés conventionnels. En effet, la puissance utile qui est la puissance nécessaire à la production de vapeur peut être exprimée comme le produit du débit de vapeur et de la vaporisation de l'eau ($\Delta H_v = 2257 \text{ J / g}$ à la pression atmosphérique). Ainsi pour un système sans perte lorsque le point d'ébullition de l'eau est atteint, l'expression de cette enthalpie pour un débit donné, représenterait alors la puissance utile et son expression est comme suit

$$P_u = \Delta H_v * \frac{Q}{60} \quad (6.9)$$

Avec P_u en W, Q en (g/min). De cette définition, on pourrait facilement conclure que toute technologie d'extraction présente des pertes d'énergie. Le rapport entre l'énergie utile et l'énergie réelle expérimentale varie entre 3 et 65% en hydrodistillation (HD) (Milojevic et al., 2008, Pavicevic et al., 2016, Markovic et al., 2019) et ne dépasse pas 50% dans le cas de l'hydrodistillation assistée par microondes (Pavicevic et al., 2016, Markovic et al., 2018) comme rapporté dans le tableau 6.3.

Tableau 6. 3. Puissance utile et réelle des procédés d'extraction des huiles essentielles

méthode	Matière végétale	Partie	P (W)	Débit (g/min)	Pu (W)	Pu/P (%)	Références
EVE	<i>Lavandula hybrida</i>	Fleurs	2015	25	940,4	47	(Périno-Issartier et al., 2013)
EVE	<i>Lavandula angustifolia</i>	Fleurs	810	8	300,9	56	(Sahraoui et al., 2008)
EVEAM		Fleurs	540	8	300,9	37	
EVEAM	<i>Origanum glandulosum</i>	Parties A.	300	6	225,7	75	(Sahraoui et al., 2017)
HD	<i>Juniperus communis</i> L.	Baies	220	3	112,9	51	(Pavicevic et al., 2016)
		Baies	350	6	225,7	64	
HD	<i>Juniperus communis</i> L.	Baies	700	8,5	319,7	46	(Marković et al., 2019)
HDAM		Baies	700	8,5	319,7	46	
HD	<i>Juniperus communis</i> L.	Baies	700	8,5	319,7	46	(Marković et al., 2018)
HDAM		Baies	700	8,5	319,7	46	
HD	<i>Juniperus communis</i> L.	Baies	150	0,13	4,9	3,0	(Milojevic et al., 2008)
		Baies	340	3,6	135,4	40	
		Baies	580	10	376,2	65	
		Baies	700	11,7	440,1	63	
HDAM	<i>Juniperus communis</i> L.	Baies	300	3	112,9	38	(Pavicevic et al., 2016)
		Baies	450	6	225,7	50	
		Baies	720	9	338,6	47	
Hdf	<i>Citrus sinensis</i>	Epicarpe	1700	25	940,4	55	(Farhat et al., 2011)

6. 4. Conclusion

Ce chapitre visait à souligner l'importance de connaître la consommation d'énergie lors de l'extraction des huiles essentielles quelle que soit la technique utilisée dans le processus en introduisant un indicateur d'efficacité énergétique. Les résultats ont montré qu'en premier lieu, il était possible de généraliser de tels modèles grâce à la grande banque de données utilisée. D'un point de vue économique, l'épuisement du matériel végétal de toute l'huile essentielle qu'elle contient n'est pas recommandé car les dernières fractions nécessitent toujours plus d'énergie pour être extraites. De plus, la transition vers un chauffage microondes permet une réduction significative de la consommation d'énergie, du temps d'extraction et donc des émissions de CO₂.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse a porté sur la modélisation cinétique et énergétique des procédés d'extraction des huiles essentielles par les méthodes conventionnelles et intensifiées assistées par microondes.

Elle a eu pour objectifs, d'une part la généralisation des modèles mathématiques existants ou développés au cours de ce travail avec vérification de la validité de certaines hypothèses émises lors de l'établissement de ces derniers. D'autre part, le but de ce travail était de pouvoir proposer des solutions d'optimisation énergétique par le développement d'un indicateur d'efficacité fiable permettant de traduire la consommation énergétique en fonction de la quantité d'huile collectée. Et pour ce faire, une base de données de 362 cinétiques a été collectée à partir de plus d'une centaine de travaux scientifiques.

L'application de différentes approches de modélisation pour décrire la cinétique d'extraction des huiles essentielles de 362 courbes cinétiques montre que le modèle du premier ordre donne des résultats en bon accord avec les données expérimentales dans plus de 80% des cas quelle que soit la nature du substrat végétal et pour toutes les conditions opératoires. Les modèles relativement complexes convergent dans la quasi-totalité des cas vers le modèle de premier ordre. Par conséquent, le modèle simple du premier ordre considérant une seule étape cinétique et admettant plusieurs hypothèses simplificatrices semble assez général et permet en pratique de prédire avec précision la durée et le rendement d'un processus d'extraction.

De plus, il a été démontré que la résistance en phase fluide est négligeable devant la résistance dans le solide qui contrôlerait seule la vitesse globale du processus. Il a été aussi montré que l'hypothèse considérant une concentration nulle en phase vapeur au cours de l'extraction et adopté par plusieurs auteurs est à prendre avec beaucoup de précautions, notamment lorsque le rendement est affecté par le débit de vapeur.

Enfin, lors de la modélisation de la consommation énergétique des procédés d'extraction, Il a été montré que l'extraction de la totalité de l'huile n'est pas toujours économique ou écologique car les dernières fractions nécessitent toujours plus d'énergie à extraire. En effet, l'augmentation du taux de récupération des huiles essentielles de 90% à 99% induit une consommation d'énergie multipliée par facteur de 2 à 11. Les courbes donnant l'évolution de la consommation d'énergie par unité de masse d'huile produite des processus intensifiés et classiques montrent que généralement l'utilisation de techniques assistées par micro-ondes permet de réduire considérablement la consommation d'énergie avec un facteur de réduction variant entre 2 et 10 quel que soit le rendement d'extraction.

La mise en place d'un indicateur d'efficacité énergétique est une nouvelle approche visant à trouver des conditions de travail optimales pour améliorer l'efficacité énergétique du procédé et réduire les coûts de production en faveur d'une production propre dans un contexte de développement durable.

Ce travail, grâce à toutes les conclusions obtenues, permet plusieurs ouvertures et perspectives futures :

- D'abord, bien que la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de l'extraction des huiles essentielles nécessite une étude fondamentale, les conclusions de cette étude permettent de recommander aux industriels de faire directement appel au modèle simple du 1^{er} ordre pour avoir accès aux informations importantes du procédé notamment la quantité d'huile maximale qu'on peut extraire et le temps que cela nécessite et ce sans le recours aux modèles complexes.
- Aussi, ce travail a permis la mise en place d'une démarche mathématique en développant un modèle traduisant l'évolution de la concentration en phase fluide au cours de l'extraction. Ainsi, il serait intéressant de pousser l'étude dans ce contexte en traduisant par exemple la relation et l'évolution de la concentration dans le solide en fonction de celle dans le fluide et en étudiant l'influence des conditions opératoires sur ces derniers.
- Enfin, la modélisation énergétique a montré l'importance de l'aspect de consommation d'énergie par unité d'huile produite. Cet aspect, doit alors être pris en compte dans les études expérimentales futures notamment pour les études d'optimisation des procédés.

BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR. Huiles essentielles, Tome 2, Monographies relatives aux huiles. France: Paris la défense: AFNOR, 2000.
- Alcázar, Jesus, et Oehlrich, Daniel. Recent applications of microwave irradiation to medicinal chemistry. *Future Medicinal Chemistry*, 2010, Vol 02, n°2, pp. 169-176.
- Al-Hilphy, Asaad Rehman Saeed, Al-fekaiki, Dhia Falih, Abdul-hussein, Rafal. Extraction of Essential Oils from Some Types of Umbelifera Family using Microwave-Assisted Water Distillation. *Journal of Biology Agriculture and Healthcare*, 2010, Vol 22, n°5, pp. 16-28.
- Amenaghawon, Nosakhare Andrew, Okhueleigbe, K. E., Ogebeide, Sunday Oseiweh, Okieimen, C. O. Modelling the Kinetics of Steam Distillation of Essential Oils from Lemon Grass (*Cymbopogon Spp.*). *International Journal of Applied Science and Engineering*. 2014, Vol 12, n°2, pp. 107-115.
- Ammar, Haj Ahlem, Meniai, Abdeslam-Hassen, Zagrouba, Fethi. Experimental Study and Modeling of Essential Oil Extraction from Plants by Hydrodistillation. *Chemical Engineering Technology*, 2014, Vol 37, n° 7, pp. 1235-1242.
- Asl, Rozita-Mojtahed-Zadeh, Niakousari, Mehrdad, Gahruie, Hadi Hashemi, *et al.* M. Study of two-stage ohmic hydro-extraction of essential oil from *Artemisia aucheri* Boiss.: Antioxidant and antimicrobial characteristics. *Food Research International*, 2018, Vol 107, pp. 462-469.
- Atti-Santos, Ana Cristina, Rossato, Marcelo, Serafini, Luciana Atti, *et al.* Extraction of Essential Oils from Lime (*Citrus latifolia* Tanaka) by Hydrodistillation and Supercritical Carbon Dioxide. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2005, Vol 48, n°1, pp. 155-160.
- Azmir, Jannatul, Zaidul, Islam Sarker Mohamed, Rahman, Mokhlesur, *et al.* Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, 2013, Vol 117, n°4, pp. 426-436.
- Babar, Ali, Al-Wabel, Naser, Saiba, Shams, *et al.* Essential oils used in aromatherapy: A systemic review. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2015, Vol 05, n°8, pp. 601-611.
- Babu, Garikapati D. Kiran, Singh, Bikram. Simulation of Eucalyptus cinerea oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, Vol 44, n°2-3, pp. 226-231.
- Bahmani, Leila, Aboonajmi, Mohammad, Arabhosseini, Akbar, Mirsaeedghazi, Hossein. Effects of ultrasound pre-treatment on quantity and quality of essential oil of tarragon (*Artemisia dracuncululus* L.) leaves. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 2018, Vol 8, pp. 47-52.
- Bakkali, Fadil, Averbeck, Simone, Averbeck, Dietrich, Idaomar, Mouhamed. Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*, 2008, Vol 46, pp. 446-475.
- Barbieri, Cinzia, Borsotto, Patrizia. Essential Oils: Market and Legislation. In: Hani El-Shemy. *Potential of Essential Oils*. Torino: IntechOpen, 2018, pp. 107-127.
- Barros, Francisco, Almeida, Patricia, Scopel, Rordrigo, *et al.* Chromenes from *Ageratum conyzoides*: Steam distillation, supercritical extraction, and mathematical modeling. *Separation Science and Technology*, 2016, Vol 51, n°2, pp. 307-315.
- Baser, K. Husnu Can. et Buchbauer, Gerhard. *Handbook of essential oils : science, technology, and applications*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press Taylor Francis Group, 2010, 1128p.

- Bassolé, Imaël Henri Nestor, Juliani, H. Rodolfo. Essential Oils in Combination and Their Antimicrobial Properties. *Molecules*, 2012, Vol 17, n°4, pp. 3989-4006.
- Bayramoglu, Beste, Sahin, Serpil, Sumnu, Gulum. Solvent-free microwave extraction of essential oil from oregano. *Journal of Food Engineering*, 2008, Vol 88, n°4, pp. 535-540.
- Bayramoglu, Beste, Sahin, Serpil, Sumnu, Gulum. Extraction of Essential Oil from Laurel Leaves by Using Microwaves. *Separation Science and Technology*, 2009, Vol 44, n°3, pp. 722-733.
- Bellik, Fatima-Zohra, Benkaci-Ali, Farid, Alsafera, Zouheir, *et al.* Chemical composition, kinetic study and antimicrobial activity of essential oils from *Cymbopogon schoenanthus L. Spreng* extracted by conventional and microwave-assisted techniques using cryogenic grinding. *Industrial Crops and Products*, 2019, Vol 139, n°03, pp. 111505.
- Benkaci-Ali, Farid, Baaliouamer, Aoumeur, Meklati, Brahim Youcef. Kinetic Study of Microwave Extraction of Essential Oil of *Nigella sativa L. Seeds*. *Chromatographia*, 2006, Vol 64, n°3, pp. 227-231.
- Benmoussa, Hasnia, Farhat, Asma, Romdhane, Mehrez, Bouajila, Jalloul. Enhanced solvent-free microwave extraction of *Foeniculum vulgare Mill.* essential oilseeds using double walled reactor. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, Vol 12, n°8, pp. 3863-3870.
- Benrajdal, A., Dridi, F., Nabiev, M., Benyoussef, El-Hadi. Kinetic Study of Cumin Essential Oil and of its Major Components. *Asian Journal of Chemistry*, 2012, Vol 24, n°5, pp. 1952-1954.
- Benyoussef, El-Hadi, Saibi, Sabrina. Influence of essential oil composition on water distillation kinetics. *Flavour and Fragrance Journal*, 2013, Vol 28, n°5, pp. 300-308.
- Benyoussef, El-Hadi., Hasni, Sabrina, Belabbes, R., Bessiere, Jean-Marie. Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre. *Chemical Engineering Journal*, 2002, Vol 85, n°1, pp. 1-5.
- Benyoussef, El-Hadi, Yahiaoui, Nabila, Khelfaoui, Assia, Aid, Fatiha. Water distillation kinetic study of spearmint essential oil and of its major components. *Flavour and Fragrance Journal*, 2005, Vol 20, n°1, pp. 30-33.
- Berka-Zougali, Baya, Ferhat, Mohamed-Amine, Hassani, Aicha, Chemat, Farid, *et al.* Comparative Study of Essential Oils Extracted from Algerian *Myrtus communis L.* Leaves Using Microwaves and Hydrodistillation. *International Journal of Molecular Sciences*, 2012, Vol 13, n°4, pp. 4673-4695.
- Bevington, Philip R, Robinson, Keith D. In: *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. 3rd ed. In: Boston: McGraw-Hill, 1992, p 162-163.
- Bhowon, Gupta Minu, Laulloo, Jhaumeer Sabina, Li, Kam Wah, Ramasami, Ponnadurai. *Chemistry: The Key to our Sustainable Future*. London: Springer Science et Business Media. 2013. 353p.
- Binello, Arianna, Orio, Laura, Pignata, Giuseppe, *et al.* Effect of microwaves on the in situ hydrodistillation of four different Lamiaceae. *Comptes Rendus Chimie*, 2014, Vol 17, n°3, pp. 181-186.
- Boukhatem, Mohamed, Hamaidi, Mohand Said, Saidi, Fairouz, Hakim, Yahia. Extraction, composition et propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle du Géranium Rosat (*Pelargonium graveolens L.*) cultivé dans la plaine de Mitidja (Algérie). *Nature et Technologie*, 2010, Vol 02, n°2, pp. 37-45.
- Boukroufa, Meryem, Boutekdjiret, Chahrazed, Petigny, Loïc, *et al.* 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. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, Vol 24, pp. 72–79.
- Bousbia, Nabil, Vian, Maryline, Ferhat, Mohamed A., Meklati, Brahim Youcef, Chemat, Farid. A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity. *Journal of Food Engineering*, 2009b, Vol 90, n°3, pp. 409-413.
- Bousbia, Nabil, Vian, Maryline, Ferhat, Mohamed A., Petitcolas, Emmanuel, *et al.* Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity. *Food Chemistry*, 2009a, Vol 114, n°1, pp. 355-362.
- Boutekedjiret, Chahrazed, Bentahar, Fatiha, Belabbes, R., Bessiere, J. M. Extraction of rosemary essential oil by steamdistillation and hydrodistillation. *Flavour and Fragrance Journal*, 2003, Vol 18, n°6, pp. 481–484.
- Boutemak, Khalida, Bezzina, M., Périno-Issartier, Sansrine, Chemat, Farid. Extraction by Steam Distillation of *Artemisia herba-albs* Essential Oil from Algeria: Kinetic Study and Optimization of the Operating Conditions. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 2009, Vol 12, n°6, pp. 640-650.
- Bruneton, Jean. *Pharmacognosie, phytochimie, Plantes médicinales*. 2nd éd. Paris: Tec et Doc., Lavoisier. 1993. 915p
- Bucic-Kojic, Ana, Sovová, Helena, Planinic, Mirela, Tomas, Srecko. Temperature-dependent kinetics of grape seed phenolic compounds extraction: Experiment and model. *Food Chemistry*, 2013, Vol 136, pp. 1136–1140.
- Bustamante, Julen, Stempvoort, Sytze van, García-Gallarreta, Marià, *et al.* Microwave assisted hydrodistillation of essential oils from wet citrus peel waste. *Journal of Cleaner Production*, 2016, Vol 137, pp. 598–605.
- Calo, Julianny Rivera, Crandall, G. Philip, O'Bryan, A. Corliss, Ricke, Steven. Essential oils as antimicrobials in food systems – A review. *Food Control*, 2015, Vol 54, pp. 111-119.
- Camel, Valérie. Recent extraction techniques for solid matrices—supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls. *Analyst*, 2001, vol 126, n°7, p. 1182–1193.
- Cassel, Eduardo, Vargas, Rubem. M. Experiments and Modeling of the *Cymbopogon winterianus* Essential Oil Extraction by Steam Distillation. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 2006, Vol 50, n°3, pp. 126-129.
- Cassel, Eduardo, Vargas, Rubem, Martinez, Natalia, *et al.* Steam distillation modeling for essential oil extraction process. *industrial crops and products*, 2009, Vol 29, n°1, 171-176.
- Cerpa, Manuel. G., Mato, Rafael. B., Cocero, Maria Jose. Modeling Steam Distillation of Essential Oils: Application to Lavandin Super Oil. *AIChE Journal*, 2008, Vol 54, n°4, pp. 909-917.
- Charchari, Stoyka, Hamadi, S. Kinetic Study of *Artemisia judaica L.* Essential Oil Steam Distillation. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 2007, Vol 10, n°4, pp. 304-309.
- Chemat, Farid, *et Cravotto, Giancarlo.* *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds: Theory and Practice*. New-york: Springer Science+Business Media. 2013, 238p.
- Chemat, Farid, Smadja, Jacqueline, Lucchesi, Maria. European Patent Demand, 03001183.7, 2003.

- Chemat, Farid, Lucchesi, Maria, Smadja, Jacqueline, *et al.* Microwave accelerated steam distillation of essential oil from lavender: A rapid, clean and environmentally friendly approach. *Analytica Chimica Acta*, 2006, Vol 555, n°1, pp. 157-160.
- Chemat, Farid, Rombaut, Natacha, Meullemiestre, Alice, *et al.* Review of Green Food Processing techniques. Preservation, transformation, and extraction. *Innovative food science emerging technologies*, 2017, Vol 41, pp. 357-377.
- Chemat, Farid, Tomao, Valérie, Virot, Mattieu. Chapter 5: Ultrasound-Assisted Extraction in Food Analysis. In: Semih Otles, *Handbook of Food Analysis Instruments*. Boca Raton: CRC Press, 2008, pp. 85-103.
- Chen, Fengli, Jia, Jia, Zhang, Qiang, *et al.* A modified approach for isolation of essential oil from fruit of *Amorpha fruticosa* Linn using microwave-assisted hydrodistillation concatenated liquid-liquid extraction. *Journal of Chromatography A*. 2017 , Vol 1524, pp. 254-265.
- Chen, Fengli, Xu, Ming, Yang, Xinyu, *et al.* An improved approach for the isolation of essential oil from the leaves of *Cinnamomum longepaniculatum* using microwave-assisted hydrodistillation concatenated double-column liquid-liquid extraction. *Separation and Purification Technology*, 2018, Vol 195, pp. 110-120.
- Chen, Fengli, Zu, Yuangang, Yang, Lei. A novel approach for isolation of essential oil from fresh leaves of *Magnolia sieboldii* using microwave-assisted simultaneous distillation and extraction. *Separation and Purification Technology*, 2015, Vol 154, pp. 271-280.
- Chenni, Mohammed, Abed, Douniazad, Rakotomanomana, Njara, Fernandez, X., Chemat, Farid. Comparative Study of Essential Oils Extracted from Egyptian Basil Leaves (*Ocimum basilicum* L.) Using Hydro-Distillation and Solvent-Free Microwave Extraction. *Molecules*, 2016, Vol 21, n°1, 113-129.
- Crank, John. *The Mathematics of Diffusion*. 2e ed. Oxford: Clarendon Press. 1975. 421p
- Damyeh, Maral Seidi, Niakousari, Mehrdad. Impact of ohmic-assisted hydrodistillation on kinetics data, physicochemical and biological properties of *Prangos ferulacea* Lindle. essential oil: Comparison with conventional hydrodistillation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2016, Vol 33, pp. 387-396.
- Demirbas, Ayhan. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, Vol 167 n°1-3, pp. 1-9.
- Desai, Meghal A., Parikh, Jigisha. Extraction of Essential Oil from Leaves of Lemongrass Using Microwave Radiation: Optimization, Comparative, Kinetic, and Biological Studies. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2015, Vol 3, n°3, pp. 421-431.
- Desai, Meghal A., Parikh, Jigisha, De, Achyut Kumar. Modelling and optimization studies on extraction of lemongrass oil from *Cymbopogon flexuosus* (Steud.) Wats. *Chemical engineering Research and Design*, 2014, Vol 92, n°5, pp. 793-803.
- Dima, Cristian, Dima, Stefan. Essential oils in foods: extraction, stabilization, and toxicity. *Current Opinion in Food Science*, 2015, Vol 05, pp. 29-35.
- Djilani, Chahrazed, Zaghdoudi, Rachida, Modarressi, Ali, Rogalski, Marek. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 2012, Vol 189-190, pp. 203-212.
- Dugo, Giovanni, Di-Giacomo, Angelo. *The Genius Citrus: Citrus*. 1st éd. London: Taylor et Francis. 2002, 642p.

- Ellouze, Ines, Abderrabba, Manef. Kinetics of extraction of *Citrus aurantium* essential oil by hydrodistillation: influence on the yield and the chemical composition. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2014, Vol 05, n°3, pp. 841-848.
- Farhat, Asma. Vapo-Diffusion assistée par Micro-ondes : Conception, Optimisation et Application. Thèse de doctorat : Sciences des Procédés, Sciences des Aliments. Université d'Avignon et Ecole Nationale 'Ingénieurs de Gabès, 2010, 137 p.
- Farhat, Asma, Benmoussa, Hasnia, Bachoual, Rafik, *et al.* Efficiency of the optimized microwave assisted extractions on the yield, chemical composition and biological activities of Tunisian *Rosmarinus officinalis* L. Essential oil. *Food and Bioproduct Processing*, 2017, Vol 105, pp. 224-233.
- Farhat, Asma, Fabiano-Tixier, Anne-Sylvie, Maataoui, Mohamed, *et al.* Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: Kinetic data, extract's global yield and mechanism. *Food Chemistry*, 2011, Vol 125, n°1, pp. 255-261.
- Farhat, Asma, Fabiano-Tixier, Anne-Sylvie, Visinoni, Franco, Romdhane, Mehrez, Chemat, Farid. A surprising method for green extraction of essential oil from dry spices: Microwave dry-diffusion and gravity. *Journal of Chromatography A*, 2010, Vol 1217, n°47, pp. 7345–7350.
- Farhat, Asma, Ginies, Christian, Romdhane, Mehrez, Chemat, Farid. Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy Experimental and theoretical study. *Journal of Chromatography A*, 2009, Vol 1216, n°26, pp. 5077–5085.
- Feng, Hao, Yin, Yun, Tang, Juming. Microwave Drying of Food and Agricultural Materials: Basics and Heat and Mass Transfer Modeling. *Food Engineering Reviews*, 2012, Vol 04, pp. 89-106.
- Ferhat, Mohamed A., Meklati, Brahim Y., Chemat, Farid. Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry' distillation. *Flavour and Fragrance Journal*, 2007, Vol 22, n°6, pp. 494-504.
- Ferhat, Mohamed A., Meklati, Brahim Y., Smadja, Jacqueline, Chemat, Farid. An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. *Journal of Chromatography A.*, 2006, Vol 1112, n°1-2, pp. 121-126.
- Figoli, Alberto, Donato, Laura, Carnevale, R, *et al.* Bergamot essential oil extraction by pervaporation. *Desalination*, 2006, Vol 193, n°1-3, pp. 160-165.
- Filly, Aurore, Fabiano-Tixier, Anne-Sylvie, Louis, Céline, Fernandez, Xavier, Chemat, Farid. Water as a green solvent combined with different techniques for extraction of essential oil from lavender flowers. *Comptes Rendus Chimie*, 2016, Vol 19, n°6, pp. 707-717.
- Filly, Aurore, Fernandez, Xavier, Minuti, Matteo, Visinoni, Francesco, *et al.* Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: From laboratory to pilot and industrial scale. *Food Chemistry*, 2014, Vol 150, pp. 193–198.
- Franco-Vega, Avelina, Ramírez-Corona, Nelly, López-Malo, Aurelio, Palou, Enrique. Studying microwave assisted extraction of *Laurus nobilis* essential oil: Static and dynamic modeling. *Journal of Food Engineering*, 2019, Vol 247, pp. 1-8.
- Franco-Vega, Avelina, Ramírez-Corona, Nelly, Palou, Enrique, López-Malo, Aurelio. Estimation of mass transfer coefficients of the extraction process of essential oil from orange peel using microwave assisted extraction. *Journal of Food Engineering*, 2016, Vol 170, pp. 136-143.
- Gavahian, Mohsen, Chu, Yan-Hwa. Ohmic accelerated steam distillation of essential oil from lavender in comparison with conventional steam distillation. *Innovative Food Science et Emerging Technologies*, 2018, Vol 50, pp. 34-41.

- Gavahian, Mohsen, Farahnaky, Asgar, Farhoosh, Reda, Javidnia, Katayoun, Shahidi, Fakhri. Extraction of essential oils from *Mentha piperita* using advanced techniques: Microwave versus ohmic assisted hydrodistillation. *Food and Bioproducts Processing*, 2015, Vol 94, pp. 50-58
- Gavahian, Mohsen, Farahnaky, Asgar, Sastry, Sudhir. Ohmic-assisted hydrodistillation: A novel method for ethanol distillation. *Food and Bioproducts Processing*, 2016, Vol 98, pp. 44-49.
- Gawde, Archana, Cantrell, Charles, Zheljzkov, Valtcho D., *et al.* Steam distillation extraction kinetics regression models to predict essential oil yield, composition, and bioactivity of chamomile oil. *Industrial Crops and Products*, 2014, Vol 58, pp. 61-67.
- Golmakani, Mohammed-Taghi, Moayyedi, Mahsa. Comparison of heat and mass transfer of different microwave-assisted extraction methods of essential oil from *Citrus limon* (Lisbon variety) peel. *Food Science et Nutrition*, 2015, Vol 03, n°6, pp. 506-518.
- Golmakani, Mohammed-Taghi, Rezaei, Karamatollah. Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris L.* *Food Chemistry*, 2008, Vol 109, n°4, pp. 925–930.
- Hancı, Serap, Sahin, Serpil, Yılmaz, Levent. Isolation of volatile oil from thyme (*Thymbra spicata*) by steam distillation. *Nahrung/Food*, 2003, Vol 47, n°4, pp. 252-255.
- Hashemi, Seyed Mohammed Bagher, Khaneghah, Amin Mousavi, Sant'Ana, Anderson de Souza. *Essential Oils in Food Processing : Chemistry, Safety and Applications*. 1ere ed. India: IFT Press. 2018, 392p.
- Hashemi, Seyed Mohammed Bagher, Nikmaram, Nooshin, Esteghlal, Sara, *et al.* Efficiency of Ohmic assisted hydrodistillation for the extraction of essential oil from oregano (*Origanum vulgare subsp. viride*) spices. *Innovative Food Science Emerging Technologies*, 2017, Vol 41, pp. 172-178.
- Hazem, S. Elshafie, Ippolito, Camele. An Overview of the Biological Effects of Some Mediterranean Essential Oils on Human Health. *BioMed Research International*, 2017, Vol 2017, pp. 1-14.
- Ho, Yuh-Shan. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 2004, Vol 59, n°1, pp. 171-177.
- Ho, Yuh-Shan. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, Vol B136, pp. 681-689.
- INRAA. Rapport National, 'Etat des Ressources Phylogénétiques pour l'Alimentation et l'Agriculture', 2006.
- Jannet, Hichem Ben, Mighri, Zine. Hydrodistillation Kinetic and Antibacterial effect Studies of the flower Essential Oil from the Tunisian *Ridolfia segetum* (L.). *Journal of Essential oil Research*, 2007, Vol 19, n°3, pp. 258-261.
- Jeliazkova, Ekaterina, Zheljzkov, Valtcho, Kačániova, Miroslava, *et al.* Sequential Elution of Essential Oil Constituents during Steam Distillation of Hops (*Humulus lupulus L.*) and Influence on Oil Yield and Antimicrobial Activity. *Journal of Oleo Science*, 2018, Vol 67, pp. 871–883.
- Jiao, Jiao, Gai, Qing-Yan, Fu, Yu-Jie, Yuan-Gang Zu, *et al.* Microwave-assisted ionic liquids treatment followed by hydro-distillation for the efficient isolation of essential oil from *Fructus forsythiae* seed. *Separation and Purification Technology*, 2013, Vol 107, pp. 228-237.

- Kabuba, John, Huberts, Robert. Steam Extraction of Essential Oils: Investigation of Process Parameters. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2009, Vol 87, n°6, pp. 915-920.
- Kapas, Árpád, Andras, Csaba D., Dobre, Tanase Gh., *et al.* The kinetics of essential oil separation from fennel by microwave hydrodistillation (MWHD). *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 2011, Vol 73, n°4, pp.113-120.
- Koul, Vir, Gandotra, B., Koul, Suman, Ghosh, S., *et al.* Steam distillation of lemon grass (*Cymbopogon spp.*). *Indian Journal of Chemical Technology*, 2004, Vol 11, n°1, pp. 135-139.
- Krausz, Michel. Huiles essentielles: un marché mondial en croissance. *Jardins de France*, Vol 636, 2015, pp. 3-5.
- Kusuma, Heri Septya, Mahfud, Mahfud. The extraction of essential oils from patchouli leaves (*Pogostemon cablin Benth*) using a microwave air-hydrodistillation method as a newgreen technique. *RSC Advances*, 2017a , Vol 07, n°1, pp. 1336-1347.
- Kusuma, Heri Septya, Mahfud, Mahfud. Kinetic studies on extraction of essential oil from sandalwood (*Santalum album*) by microwave air-hydrodistillation method. *Alexandria Engineering Journal*, 2018, Vol 57, n°2, pp. 1163-1172.
- Kusuma, Heri Septya, Altway, A, Mahfud, Mahfud. Alternative to conventional extraction of vetiver oil: Microwave hydrodistillation of essential oil from vetiver roots (*Vetiveria zizanioides*). *IOP Conferences Series: Earth and Environmental Science*, 2017, Vol 101, n°1, pp. 012015.
- Kusuma, Heri Septya, Altway, A. et Mahfud, M.,. Solvent-free microwave extraction of essential oil from dried patchouli (*Pogostemon cablin Benth*) leaves. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, Vol 58, pp. 343-348.
- Kusuma, Heri Septya, Amelia, Prilia Dwi, Admiralia, Cininta, Mahfud, Mahfud. Kinetics study of oil extraction from *Citrus auranticum L.* by solvent-free microwave extraction. *Communications in Science and Technology*, 2016, Vol 01, pp. 15-18.
- Kusuma, Heri Septya, Mahfud, Mahfud. Retracted: Comparison of conventional and microwave-assisted distillation of essential oil from *Pogostemon cablin* leaves: Analysis and modelling of heat and mass transfer. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 2017b , Vol 04, pp. 55-65.
- Kusuma, Heri Septya, Mahfud, Mahfud. Retracted: Microwave hydrodistillation for extraction of essential oil from *Pogostemon cablin Benth*: Analysis and modelling of extraction kinetics. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 2017c, Vol 04, pp. 46-54.
- Laib, Imene. Etude des activités antioxydante et antifongique de l'huile essentielle des fleurs sèches de *Lavandula officinalis* : application aux moisissures des légumes secs. *Nature et Technologie*, 2012, Vol 01, n°07, pp. 44-72.
- Liu, Tingting, Sui, Xiaoyu, Zhang, Rongrui, *et al.* Application of ionic liquids based microwave-assisted simultaneous extraction of carnosic acid, rosmarinic acid and essential oil from *Rosmarinus officinalis*. *Journal of Chromatography A*, 2011, Vol 1218, n°47, pp. 8480-8489.
- Liu, Xiangping, Jing, Xuemin, Li, Guoliang. A process to acquire essential oil by distillation concatenated liquid-liquid extraction and flavonoids by solid-liquid extraction simultaneously from *Helichrysum arenarium (L.) Moench* inflorescences under ionic liquid-microwave mediated. *Separation and Purification Technology*, 2019, Vol 209, pp. 164-174.
- Liu, Zaizhi, Deng, Baoqin, Li, Shuailan, Zou, Zhengrong. Optimization of solvent-free microwave assisted extraction of essential oil from *Cinnamomum camphora* leaves. *Industrial Crops et Products*, 2018, Vol 124, pp. 353-362.

- Li, Ying, Fabiano-Tixier, Anne-Sylvie, Chemat, Farid. *Essential Oils as Reagents in Green Chemistry*. London: Springer. 2014, 81p.
- Li, Ying, Fabiano-Tixier, Anne-Sylvie, Vian, Maryline, Chemat Farid. Solvent-free microwave extraction of bioactive compounds provides a tool for green analytical chemistry,. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, Vol 47, pp. 1-11.
- Lucchesi, Marie E., Chemat, Farid, Smadja, Jacqueline. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation. *Journal of Chromatography A*, 2004, Vol 1043, n°2, pp. 323-327.
- Luque-de-Castro, Maria Dolores, Jimenez-Carmona, Maria, Fernandez-Perez, Virginia. Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants. *trends analytical chemistry*, 1999, Vol 18, n°11, pp. 708-716.
- Maggi, Filippo, Papa, Fabrizio, Cristalli, Gloria, *et al.* Histochemical localization of secretion and composition of the essential oil in *Melittis melissophyllum L. subsp. melissophyllum* from Central Italy. *Flavour and Fragrance Journal*, 2010, Vol 25, n°2, pp. 63-70.
- Maleky-dozzadeh, Masoud, Khadiv-Parsi, P., Rezazadeh, S., *et al.* Application of Multistage Steam Distillation Column for Extraction of Essential Oil of *Rosemarinus officinalis L.* *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 2012, Vol 09, n°4, pp. 54-64.
- Maleky-dozzadeh, Masoud, Khadiv-Parsi, P., Rezazadeh, S., *et al.* Application of Multistage Steam Distillation Column for Extraction of Essential Oil of *Valeriana officinalis L.* Cultivated in Iran. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 2013, Vol 10 n°4, pp. 79-87.
- Marković, Milajana S., Milojević, Svetomir Ž., Bošković-Vragolović, Nevenka, *et al.* A new kinetic model for the common juniper essential oil extraction by microwave hydrodistillation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2019, Vol 27, n°3, pp. 605-612.
- Marković, Miljana S., Radosavljević, Dragana B., Pavićević, Vladimir P., *et al.* Influence of common juniper berries pretreatment on the essential oil yield, chemical composition and extraction kinetics of classical and microwave assisted hydrodistillation. *Industrial Crops Products*, 2018, Vol 122, pp. 402-413.
- Masango, Phineas. Cleaner production of essential oils by steam distillation. *Journal of Cleaner Production*, 2005, Vol 13, n°8, pp. 833-839.
- Mateus, Elisabete, Lopes, Carlos, Nogueira, Teresa, *et al.* Pilot Steam Distillation of Rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*) from Portugal. *Silva Lusitana*, 2006, Vol 14, n°2, pp. 203-217.
- Mebrouk, Kaissa, Saibi, Sabrina, Nacer-Bey, Nazli, Benyoussef, El-Hadi. Modelling of Water Distillation Kinetic of *Pistacia lentiscus L.* Essential Oil. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 2012, Vol 15, n°6, pp. 980-987.
- Megawati, Fardhyanti, Dewi Selvia Sediawan, Wahyudi Budi Hisyam, Anwaruddin. Kinetics of mace (*Myristicae arillus*) essential oil extraction using microwave assisted hydrodistillation: Effect of microwave power. *Industrial Crops et Products*, 2019, Vol 131, pp. 315-322.
- Mellouk, Hamid, Meullemiestre, Alice, Maache-Rezzoug, Zoulikha, *et al.* Valorization of industrial wastes from French maritime pine bark by solvent free microwave extraction of volatiles. *Journal of Cleaner Production*, 2016, Vol 112, pp. 4398-4405.
- Miletic, Predrag, Grujic, Radoslav, Marjanović-Balaban, Zeljka. The application of microwaves in essential oil hydrodistillation processes. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2009, Vol 15, n°1, pp. 37-39.

- Milojević, Svetomir Ž., Radosavljević, Dragnana B., Pavićević, Vladimir P., Pejanović, Srdan. Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials. *Hemijska Industrija*, 2013, Vol 67, n°5, pp. 843-859.
- Milojevic, Svetomir Z., Stojanovic, Tamara D., Palic, Radosav, Lazic, Miodrag L., Veljkovic, Vlada B. Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis* L.) berries. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, Vol 39, n°3, pp. 547-553.
- Moghrani, Houria, Maachi, Rachida. Valorization of *Myrtus communis* Essential Oil obtained by Steam driving Distillation. *Asian Journal of Scientific Research*, 2008, Vol 01, n°5, pp. 518-524.
- Moncada, Jonathan, Tamayo, Jhonny, Cardona, Carlos. Techno-economic and environmental assessment of essential oil extraction from Oregano (*Origanum vulgare*) and Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) in Colombia. *Journal of Cleaner Production*, 2016, Vol 112, pp. 172-181.
- Naeem, Ayeza, Abbas, Tanveer, Ali, Tahira Mohsin, Hasnain, Abid. Essential Oils: Brief Background and Uses. *Annals of Short Reports*, 2018, Vol 1, n°1, pp. 1006.
- Nazlina, Zakaria, Chan, Mieow, Angelynn, J.G. Choo, Chee Ming. Kinetic Study of Hydrodistillation of *Citrus Sinensis* and Quality of the Oil. *International Journal of Engineering et Technology*, 2017, Vol 17, n°01, pp. 42-46.
- ONS. *L'Algérie en quelques chiffres*, Alger: Office Nationale des Statistiques. 2018
- Oussaid, Saliha, Madani, Khodir, Houali, Karim, Rendueles, Manuel, Diaz, Mario. Optimized microwave-assisted extraction of phenolic compounds from *Scirpus holoschoenus* and its antipseudomonal efficacy, alone or in combination with *Thymus fontanesii* essential oil and tactic acid. *Food and Bioproducts Processing*, 2018, Vol 110, pp. 85-95.
- Ouzzar, Mohamed Laid, Louaer, Wahida, Zemane, Ahmed, Meniai, Abdselam-Hassen. Comparison of the Performances of Hydrodistillation and Supercritical CO₂ Extraction Processes for Essential Oil Extraction from Rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.). *Chemical Engineering Transactions*, 2015, Vol 43, pp. 1129-1134.
- Özek, Temel. Distillation Parameters for Pilot Plant Production of *Laurus nobilis* Essential oil. *Records of Natural Products*, 2012, Vol 6, n°2, pp. 135-143.
- Park, Yong Lak, Tak, Jun Hyung. Essential oils for arthropod pest management in agricultural production systems. In : *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*: Academic Press. 2016. p. 61-70.
- Pavicevic, Vladimir P., Markovic, Miljana S., ŽMilojevic, Svetomir, et al. Microwave-assisted hydrodistillation of juniper berry essential oil: kinetic modeling and chemical composition. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, Vol 91, n°4, pp. 883-891.
- Peng, Teoh Yi, Mat-Don, Mashitah, Tahrel, Muhammad Azhar. Optimisation and Kinetics Studies on the Extraction of Essential Oil from *Zingiber Cassumunar*. *Journal of Physical Science*, 2012, Vol 23, n°1, pp. 65-82.
- Périno-Issartier, Sandrine, Ginies, Christian, Cravotto, Giancarlo, Chemat, Farid. A comparison of essential oils obtained from lavandin via different extraction processes: Ultrasound, microwave, turbohydrodistillation, steam and hydrodistillation. *Journal of Chromatography A*, 2013, Vol 1305, pp. 41-47.
- Peyron, Louis. Production of bitter orange neroli and petitgrain oils. In: Dugo, Giovanni, Di-Giacomo, Angelo. *The Genius Citrus: Citrus*.: Taylor et Francis, 2003, p. 148.

- Pornpunyapat, Jatarut, Chetpattananondh, Pakamas, Tongurai, Chakrit. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Aquilaria crassna* by hydrodistillation and quality of agarwood oil. *Journal of the Bangladesh Pharmacological Society (BDPS)*, 2011, Vol 6, n°1, pp. 18-24.
- Rassem, Hesham H. A., Nour, Abdurahman. H., Yunus, Rousli. M. Techniques For Extraction of Essential Oils From Plants: A Review. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 2016, Vol 10, n°16, pp. 117-127.
- Raut, Jayant, Karuppayil, Sankunny. A Status Review on the Medicinal Properties of Essential Oils.. *Industrial Crops and Products*, 2014, Vol 62, pp. 250-264.
- Razzaghi, Seyed, Arabhosseini, Akbar, Turk Mohammed, Soubrat, Thibault, *et al.* Operational efficiencies of six microwave based extraction methods for orange peel oil. *Journal of Food Engineering*, 2019, Vol 241, pp. 26-32.
- Reyes-Jurado, Fatima, Franco-Vega, Avelina; Ramírez-Corona, Nelly; Palou, Enrique, López-Malo, Aurelio. Essential Oils: Antimicrobial Activities, Extraction Methods, and Their Modeling. *Food Engineering Reviews*, 2015, Vol 7, n° 3, pp. 275–297.
- Rezazi, Sarah, Hanini, Salah, Si-Moussa, Cherif, Abdelmalek, Samir. Kinetic Modeling and Parameters Identification Based on Metaheuristic Optimization Techniques for Extraction Process of *Marrubium vulgare L.* Essential Oil. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2017, Vol 19, n°2, pp. 307-322.
- Rezvanpanah, Shila, Rezaei, Karamatollah, Razavi, Seyyed. Hadi, Moini, Sohrab. Use of Microwave-assisted Hydrodistillation to Extract the Essential Oils from *Satureja hortensis* and *Satureja montana*. *Food Science and Technology Research*, 2008, Vol 14, n°3, pp. 311-314.
- Romdhane, Mhrez, Tizaoui, Chedly. The kinetic modelling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (*Pimpinella anisum*) essential oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, Vol 80, n°7, pp. 759-766.
- Rouatbi, Mouin, Duquenoy, Albert, Giampaoli, Pierre. Extraction of the essential oil of thyme and black pepper by superheated steam. *Journal of Food Engineering*, 2007, Vol 78, n°2, pp. 708–714.
- Sahraoui, Naima, Hazzit, Mohamed, Boutekedjiret, Chahrazed. Effects of microwave heating on the antioxidant and insecticidal activities of essential oil of *Origanum glandulosum Desf.* obtained by microwave steam distillation. *Journal of Essential Oil Research*, 2017, Vol 29, n°5, pp. 420-429.
- Sahraoui, Naima, Vian, Maryline, Bornard, Isabelle, Boutekedjiret, Chahrazed, Chemat, Farid. Improved microwave steam distillation apparatus for isolation of essential oils Comparison with conventional steam distillation. *Journal of Chromatography A*, 2008, Vol 1210, n°2, pp. 229–233.
- Sahraoui, Naima, Vian, Maryline, Maataoui, Mohamed, Boutekedjiret, Chahrazed, Chemat, Farid. Valorization of citrus by-products using Microwave Steam Distillation (MSD). *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2011, Vol 12, pp.163–170.
- Saidj, Faiza, Bentahar, Fatiha, Boutekedjiret, Chahrazed. Kinetic Study and Optimization of the Operating Conditions of the Extraction by Steam Distillation of the Essential Oil of *Thymus numidicus* (Poiret) of Algeria. *Journal of Essential Oils Bearing Plants*, 2009, Vol 12, n°2, pp. 144-154.
- Samadi, Mahtab, Abidin, Zurina Zainal, Yunus, Robiah, *et al.* Assessing the kinetic model of hydro-distillation and chemical composition of *Aquilaria malaccensis* leaves essential oil. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, Vol 25, n°2, 216-222.

- Semerdjieva, Ivanka, Shiwakoti, Santosh, Cantrell, Charles, *et al.* Hydrodistillation Extraction Kinetics Regression Models for Essential Oil Yield and Composition in *Juniperus virginiana*, *J. excelsa*, and *J. sabina*. *Molecules*, 2019, Vol 24, pp. 986.
- Silou, Thomas, Malanda, Marc, Loubaki, Laurent. Optimisation de l'extraction de l'huile essentielle de *Cymbopogon citratus* grace a un plan factoriel complet. *Journal of Food Engineering*, 2004, Vol 65, n°2, pp. 219-223.
- Singh, Satnam, Gupta, Dheeraj, Jain, Vivek, Sharma, A. K. Microwave Processing of Materials and Applications in Manufacturing Industries: A Review. *Materials and Manufacturing Processes*, 2015, Vol 30, n°1, pp. 1-29.
- Smallfield, Bruce M., Klink, John W., Perry, Nigel B., Dodds, Kenneth. G. Coriander Spice Oil: Effects of Fruit Crushing and Distillation Time on Yield and Composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, Vol 49, n°1, pp. 118-123.
- Sovová, Helena. Steps of super critical fluid extraction of natural products and their characteristic times. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, Vol 66, pp. 73-79.
- Sovová, Helena, Aleksovski, Slavcho A. Mathematical model for hydrodistillation of essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*, 2006, Vol 21, n°6, pp. 881-889.
- Sowbhagya, Halagur, Rao, Sathyendra B. V., Krishnamurthy, Nasirullah. Evaluation of size reduction and expansion on yield and quality of cumin (*cuminum cyminum*) seed oil. *Journal of Food Engineering*, 2008, Vol 84, n°4, pp. 595–600.
- Sowbhagya, Halagur, Sampathu, S., Krishnamurthy, Nasirullah. Evaluation of size reduction on the yield and quality of celery seed oil. *Journal of Food Engineering.*, 2007, Vol 80, n°4, pp. 1255–1260.
- Stanisavljevic, Ivana T., Lazic, Miodrag L., Veljkovic, Vlada. B., *et al.* Kinetics of Hydrodistillation and Chemical Composition of Essential Oil from Cherry Laurel (*Prunus laurocerasus L. var. serbica Pančić*) Leaves. *Journal of Essential Oil Research*, 2010, Vol 22, n°6, pp. 564-567.
- Stanković, Mihajlo, Nikolić, Nada, Stanojević, Ljiljana, *et al.* Hydrodistillation kinetics and essential oil composition from fermented parsley seeds. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly Journal*, 2005, Vol 11, n°1, pp. 25-29.
- Stanojevic, Ljiljana P., Radulovic, Niko S., Djokic, Tatjana M., *et al.* The yield, composition and hydrodistillation kinetics of the essential oil of dill seeds (*Anethi fructus*) obtained by different hydrodistillation techniques. *Industrial Crops and Products*, 2015, Vol 65, n°C, pp. 429-436.
- Stanojević, Ljiljana, Stanković, Mihajlo, Cakić, Milorad, *et al.* The effect of hydrodistillation techniques on yield, kinetics, composition and antimicrobial activity of essential oils from flowers of *Lavandula officinalis L.* *Hemijaska Industrija*, 2011, Vol 65, n°4, pp. 455–463.
- Sun, Yuanyuan, Yue, Qinyan, Gao, Baoyu, Li, Qiang. Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, Vol 368, pp. 521–527.
- Tavakolpour, Yousef, Moosavi-Nasab, Marzieh, Niakousari, Mehrdad, *et al.* Comparison of Four Extraction Methods for Essential Oil from *Thymus daenensis Subsp. Lancifolius* and Chemical Analysis of Extracted Essential Oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2017, vol, 41, n°4, pp. e13046.
- Thomas, Henry C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *Journal of the American Chemical Society*, 1944, Vol66, n°10, pp. 1664–1666.

- Tsimogiannis, Dimitrios, Oreopoulou, Vassiliki. A kinetic study of essential oil components distillation for the recovery of carvacrol rich fractions. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*. 2018, Vol9, pp. 117-123
- Veggi, Priscilla, Martinez, Julian, Meireles, Angela M. Fundamentals of microwave extraction. In: Farid Chemat, Giancarlo Cravotto, *Microwave-Assisted Extraction for Bioactive Compounds*. Springer, ed. Boston, MA: Food Engineering Series, 2012, pp. 15-52.
- Veličković, Dragan, Ristić, Mihailo, Stojiljković, Dragan, Šmelcerović, Andrija. Kinetics of obtaining the essential oil by different technological procedures from flowers, leaves and stems of sage (*Salvia officinalis* L.) *Lek. Sirov*, 2001, vol, 21, n°21, pp. 67-72.
- Vian, Maryline Abert, Fernandez, Xavier, Visinoni, Franco, Chemat, Farid. Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. *Journal of Chromatography A*, 2008, Vol 1190, n°1-2, pp. 14-17.
- Xavier, Vanessa, Vargas, Rubem Mário Figueiro, Cassel, E., Lucas, Aline, *et al.* Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis spp.* by steam distillation. *Industrial Crops and Products*, 2011, Vol 33, n°3, pp. 599-604.
- Zhao, Chunchao, Yang, Xinyu, Tian, Hao, Yang, Lei. An improved method to obtain essential oil, flavonols and proanthocyanidins from fresh *Cinnamomum japonicum* Sieb. leaves using solvent-free microwave-assisted distillation followed by homogenate extraction. *Arabian Journal of Chemistry*. 2018, Vol13, n°1, pp. 2041-2052.
- Zheljazkov, Valtcho D., Astatkie, Tess, Jeliaskova, Ekaterina A., Schlegel, Vicki. Distillation time alters essential oil yield, composition, and antioxidant activity of male *Juniperus scopulorum* trees. *Journal of Oleo Science*, 2012, Vol 61, n°10, pp. 537-546.
- Zheljazkov, Valtcho, Semerdjieva, Ivanka B., Dincheva, Ivayla, *et al.* Antimicrobial and antioxidant activity of Juniper galbuli essential oil constituents eluted at different times. *Industrial Crops and Products*, 2017, Vol 109, pp. 529-537.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Données et conditions opératoires des cinétiques collectées de la littérature

a- Hydrodistillation classique

Plante/ famille	Partie	Mv (g)	Ratio S/L (g/mL)	P (W)	Q (g/min)	Durée (min)	N*	Références
<i>Salvia officinalis</i> /Lamiacée	Feuilles/ tige/ fleur	400	1:12,5	n.d	14	120	3	(Veličković et al., 2001)
<i>Coriandrum sativum</i> / Apiacée	grains	60	n.d.	n.d	n.d	540	1	(Benyoussef et al., 2002)
<i>Rosmarinus officinalis</i> /Lamiacée	Parties A.	n.d	n.d.	n.d	n.d	120	1	(Boutekedjiret et al., 2003)
<i>Thymus vulgaris</i> /Lamiacée	Parties A.	500	1:6	1000	n.d	270	1	(Lucchesi et al., 2004)
<i>Cymbopogon citratus</i> /Poacée	Rhizome	250	1:8	1000- 1500	n.d	45	3	(Silou et al., 2004)
<i>Mentha spicata</i> /Lamiacée	Feuilles	100	n.d.	n.d	8	180	1	(Benyoussef et al., 2005)
<i>Juniperus communis</i> L./Cupressacée	Baies	300	n.d.	700	8,5	250	1	(Marković et al., 2019)
<i>Juniperus communis</i> / Cupressacée	Baies	10000	n.d.	n.d	46	300	1	(Milojević et al., 2013)
<i>Artemisia aucheri</i> Boiss/ Astéracée	Parties A.	30	1:16.7	n.d	n.d	200	1	(Asl et al., 2018)
<i>Cinnamomum longepaniculatum</i> / Lauracée	Feuilles	20	1 :12	540	n.d	240	1	(Chen et al., 2018)
<i>Origanum vulgare</i> /Lamiacée	n.d	20	1 :25	n.d	n.d	120	1	(Hashemi et al., 2017)
<i>Helichrysum arenarium</i> L./ Astereaceae	Parties A.	30	1 :15	500	n.d	240	1	(Liu et al., 2019)
<i>Cinnamomum camphora</i> / Lauracée	Feuilles	200	1 :5	1000	n.d	240	1	(Liu et al., 2018)
<i>Myristicaceae arillus</i> /myristicaceae	n.d	30	1 :5	n.d	n.d	90	1	(Megawati et al., 2019)
<i>Juniperus communis</i> L./ Cupressacée	Baies	300	1 :4	700	8,5	250	2	(Marković et al., 2018)
<i>Petroselinum crispum</i> / Apiacée	grains	20	1:10- 1:25	n.d	n.d	360	12	(Stanković et al., 2005)
<i>Lavandula officinalis</i> /Lamiacée	Fleurs	15	1:10	n.d	n.d	240	1	(Stanojević et al., 2011)
<i>Apium graveolens</i> /Apiacée	Grains	10000	n.d.	n.d	n.d	120	2	(Sowbhagya et al., 2007)
<i>Ridolfia segetum</i> L./Apiacée	Fleurs	500	1:1	n.d	n.d	150	1	(Jannet et Mighri, 2007)
<i>Thymus vulgaris</i> /Lamiacée	Feuilles	n.d	1:11- 1:57	n.d	8	180	5	(Sovová et Aleksovski, 2006)
<i>Juniperus communis</i> /Cupressacée	Baies	1000	1:3	150-700	0,13- 11,7	105	4	(Milojevic et al., 2008)
<i>Juniperus communis</i> /Cupressacée	Baies	364	1:10	580	10	40	1	
<i>Genus origanum</i> /Lamiacée	Feuilles	50	1:10	200	n.d	180	1	(Bayramoglu et al., 2008)
<i>Thymus vulgaris</i> /Lamiacée	Parties A.	60	1:20	500	n.d	240	1	(Golmakani et Rezaei, 2008)
<i>Myrtus communis</i> /Myrtacée	Feuilles	100	01:10	n.d	n.d	200	1	
<i>Citrus aurantium</i> /Rutacée	Fleurs	100	01:10	n.d	n.d	200	1	(Ammar et al., 2014)
<i>Rosemarinus officinalis</i> /Lamiacée	Feuilles	100	01:10	n.d	n.d	160	1	
<i>Cymbopogon flexuosus</i> /Poacée	Feuilles	50	1:13- 1:20	450-475	n.d	60	9	(Desai et al., 2014)
<i>Saturja hortensis</i> /Lamiacée	n.d	30	1:20	n.d	n.d	240	1	(Rezvanpanah et al., 2008)
<i>saturja montana</i> /Lamiacée	n.d	60	1:20	n.d	n.d	180	1	
<i>Cuminum cyminum</i> /Apiacée	Grains	10000	n.d.	n.d	n.d	300	2	(Sowbhagya et al., 2008)
<i>Mentha pulgium</i> /Lamiacée	Feuilles	500	n.d.	2000	n.d	90	1	(Vian et al., 2008)
<i>citrus latifolia tanaka</i> /Rutacée	Epicarpes	60	n.d.	n.d	n.d	480	1	(Atti-Santos et al., 2005)
<i>Eucalyptus cinerea</i> /Myrtacée	Feuilles	4000- 5300	1:2	n.d	n.d	210-270	2	(Babu et Singh, 2009)
<i>Rosemarinus officinalis</i> /Lamiacée	Feuilles	500	1:6	1000	n.d	180	1	(Bousbia et al., 2009a)
<i>Citrus aurantifolia</i> /Rutacée	Epicarpes	500	1:6	1000	n.d	180	1	(Bousbia et al., 2009b)
<i>Carum Carvi</i> L./Apiacée	Grains	200	1:05	166	n.d	300	1	(Farhat et al., 2010)
<i>Mentha piperita</i> /Lamiacée	parties A.	30	1 :16.7	500	n.d	120	1	(Gavahian et al., 2015)

*N : nombre de cinétiques ; n.d : non disponible

Plante/ famille	Partie	Mv (g)	Ratio S/L (g/mL)	P (W)	Q (g/min)	Durée (min)	N*	Références	
<i>Citrus lemon</i> /Rutacée	Epicarpe	50	1 :9	335	n.d	120	1	(Golmakani et Moayyedi, 2015)	
<i>Foeniculum vulgare</i> /Apiacée	Grains	100	1 :10	750	n.d	180	1	(Benmoussa et al., 2019)	
<i>Ocimum basilicum</i> /Lamiacée	Feuilles	150	1 :40	n.d	n.d	60	1	(Chenni et al., 2016)	
<i>Lavandula hybribia L.</i> /Lamiacée	Fleurs	250	1 :12	1710	n.d	120	1	(Filly et al., 2016)	
<i>Laurus nobilis</i> /Lauracée	Feuilles	n.d	1:10	200	n.d	280	1	(Bayramoglu et al., 2009)	
<i>Abies grandis</i> /pinacée	Parties A.	100	1:3	n.d	n.d	120	2	(Miletic et al., 2009)	
<i>Picea abies</i> /pinacée		100	1:3	n.d	n.d	120	2		
<i>Pinus sylvestris</i> /pinacée		100	1:3	n.d	n.d	120	2		
<i>Juniperus communis</i> /Cupressacée	Baies	100	1:3	n.d	n.d	120	2		
<i>Pelargonium graveolens L.</i> /Géraniacées	Parties A.	n.d	n.d.	n.d	n.d	180	1	(Boukhatem et al., 2010)	
<i>Anethum graveolens</i> /Apiacée	Grains	15	1 :20	n.d	n.d	180	1	(Stanojevic et al., 2015)	
<i>Foeniculum vulgare</i> /Apiacée	Grains	25	1:08	300	n.d	25	1	(Kapas et al., 2011)	
<i>Rosemarinus officinalis</i> /Lamiacée	Feuilles	20	1:10	700	n.d	240	1	(Liu et al., 2011)	
<i>Prunus laurocerasus</i> /Rosacée	Feuilles	500	1:10	n.d	n.d	150	1	(Stanislavljevic et al., 2010)	
<i>Aquilaria crassna</i> /Thyméléacées	n.d	3000	1:09	n.d	n.d	3840	3	(Pornpunyapat et al., 2011)	
<i>Cuminum cyminum</i> /Apiacée	grains	n.d	n.d.	n.d	n.d	120	1	(Benrajdal et al., 2012)	
<i>Lavandula officinalis</i> /Lamiacée	Fleurs	10	1 :10	n.d	n.d	90	1	(Laib, 2012)	
<i>Citrus sinensis</i> /Rutacée	Epicarpe	200	1 :10	1443	n.d	180	1	(Ferhat et al., 2006)	
<i>Zingiber cassumuna</i> /zingibéracée	Rhizome	3	1 :167	n.d	0,33-1,16	240	3	(Peng et al., 2012)	
<i>Myrtus communis</i> /Lamiacée	Feuilles	200	1 :7.5	n.d	n.d	180	1	(Berka-Zougali et al., 2012)	
<i>pistacia lentiscus</i> /anacardiacée	Parties A.	100	n.d.	n.d	8	240	1	(Mebrouk et al., 2012)	
<i>Lavandula hybribia</i> /Lamiacée	Fleurs	250	1 :8	n.d	n.d	240	1	(Périno-Issartier et al., 2013)	
<i>Pimpinella anisum</i> /Apiacée	Grains	1000	n.d.	n.d	80	360	1	(Benyoussef et Saibi, 2013)	
<i>Fructus forsythia</i> /Oléacée	Grains	5	1 :20	700	n.d	110	1	(Jiao et al., 2013)	
<i>Rosemarinus officinalis</i> /Lamiacée	Feuilles	n.d	n.d.	n.d	n.d	180	1	(Li et al., 2013)	
<i>Artemisia dracunculul L</i>	Feuilles	20	1 :25	n.d	n.d	120	1	(Bahmani et al., 2018)	
<i>Cymbopogon schoenanthus L. Spreng/ Poacée</i>	Feuilles	100	1 :10	450	n.d	206.5 8	1	(Bellik et al., 2019)	
<i>Juniperus communis L.</i>	Cônes	100	1 :12	n.d	n.d	240	1	(Zheljazkov et al., 2017)	
<i>Juniperus excelsa M.</i>		100	1 :12	n.d	n.d	240	1		
<i>Juniperus virginiana/ Cuprecassées</i>		Branches et feuilles	100	1:12	n.d	n.d	240		1
<i>Juniperus excelsa</i>		100	1:12	n.d	n.d	240	1		
<i>Juniperus sabina</i>		100	1:12	n.d	n.d	80	1	(Semerdjieva et al., 2019)	
<i>Rosemarinus officinalis</i> /Lamiacée	Parties A.	1000	1 :7	1710	n.d	120	1	(Filly et al., 2014)	
<i>Citrus aurantium</i> /Rutacée	Feuilles	600	1 :5	n.d	n.d	180	1	(Ellouze et Abderrabba, 2014)	
<i>Rosemarinus officinalis</i> /Lamiacée	Feuilles	20	01:10	n.d	4,5	210	4	(Ouzzar et al., 2015)	
<i>Juniperus communis</i> /Cupressacée	Baies	300	01:03	220-350	,3-6	350	2	(Pavicevic et al., 2016)	
<i>Prango ferulacea</i> /Apiacée	Feuilles	30	1 :20	1000	n.d	180	1	(Damyeh et Niakousari, 2016)	
<i>Magnolia sieboldii</i> /magnoliacée	Feuilles	30	01:19	500	n.d	240	1	(Chen et al., 2015)	
<i>Cymbopogon flexuosus</i> /Poacée	Feuilles	50	1 :14	500	n.d	90	1	(Desai et Parikh, 2015)	
<i>Pogostemon cablin</i> /Lamiacée	Feuilles	20	1 :20	1043	n.d	417	1	(Kusuma et Mahfud, 2017b)	
<i>Pogostemon cablin</i> /Lamiacée	Feuilles	n.d	01:10	515	n.d	780	1	(Kusuma et Mahfud, 2017a)	
<i>citrus sinensis</i> /Rutacée	Epicarpe	30	1 :10	n.d	0,99-2,43	60	3	(Nazlina et al., 2017)	
<i>Amorpha fruticosa</i> /Fabacée	Fruit	50	1 :12	540	n.d	240	1	(Chen et al., 2017)	
<i>Marrabium vulgare</i> /Lamiacée	Feuilles	n.d	3-7g/L	n.d	n.d	180	7	(Rezazi et al., 2017)	
<i>Thymus daenensis</i> /Lamiacée	Parties A.	25	1 :20	n.d	3,2	150	1	(Tavakolpour et al., 2017)	
<i>Citrus lemon</i> /Rutacée	Epicarpe	200	1 :10	1443	n.d	180	1	(Ferhat et al., 2007)	
<i>Aquilaria malaccensis/ Thyméléacées</i>	Feuilles	100	1:7-1:13	250-350	n.d	240	5	(Samadi et al., 2017)	
<i>Cinnamomum japonicum</i> /Lauracée	Feuilles	225	1 :2.1	540	n.d	340	1	(Zhao et al., 2018)	
<i>Cuminum cyminum</i> /Apiacée	Grains	40	1 :12.5	2000	n.d	180	1	(Al-Hilphy et al., 2015)	
<i>Pimpinella Anisum</i> /Apiacée	Grains	40	1 :12.5	2000	n.d	180	1		
<i>Curium Carvi</i> /Apiacée	Grains	40	1 :12.5	2000	n.d	180	1		
<i>Foeniculum Vulgare</i> /Apiacée	Grains	40	1 :12.5	2000	n.d	180	1		

*N : nombre de cinétiques ; n.d : non disponible

b- Entraînement à la vapeur d'eau classique et vapo-diffusion

Plante/ famille	Partie	Mv (g)	Ratio S/L (g/mL)	P (W)	Q (g/min)	Durée (min)	N*	Références
<i>Valeriana officinalis</i> /Caprifoliacée	Feuilles	100-200	n.d.	n.d.	4,-9	180	5	(Maleky-dozzadeh et al., 2013)
<i>Coriandrum sativum</i> /Apiacée	Grains	1600	n.d.	n.d.	11,9	60	1	(Smallfield et al., 2001)
<i>Salvia officinalis</i> /Lamiacée	Fleurs/ tige/ Feuilles	200	n.d.	n.d.	6	90	3	(Veličković et al., 2001)
<i>Rosmarinus officinalis</i> /Lamiacée	Parties A.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	120	1	(Boutekedjiret et al., 2003)
<i>Thymbra spicata</i> /Lamiacée	Feuilles	150	n.d.	n.d.	10,67- 17,17	105- 150	6	(Hancı et al., 2003)
<i>Cymbopogon citratus</i> /Poacée	Feuilles	70- 1000kg	n.d.	n.d.	12-160	300	7	(Koul et al., 2004)
<i>Pimpinella anisum</i> /Poacée	Grains	2-5kg	n.d.	n.d.	100	150	3	(Romdhane et Tizaoui, 2005)
<i>Citrus sinensis</i> /Rutacée	Epicarpe	400	n.d.	300	n.d.	120	1	(Razzaghi et al., 2019)
<i>Juniperus communis</i> /Cupressacée	Baies	3000	n.d.	n.d.	30	120	1	(Milojević et al., 2013)
<i>Lavandula x intermedia</i> /Lamiacée	Fleurs	30	1 :20	n.d.	n.d.	180	1	(Gavahian et Chu, 2018)
<i>Artemisia annua</i> /Astéracée	Feuilles	750	n.d.	n.d.	2,5-5-20	260	3	(Masango, 2005)
<i>Lavandula angustifolia</i> /Lamiacée	Fleurs	750	n.d.	n.d.	2.0-4-20	350	3	
<i>Cymbopogon winterianus</i> /Poacée	Parties A.	40	n.d.	n.d.	n.d.	240	1	(Cassel et Vargas, 2006)
<i>Rosmarinus officinalis</i> /Lamiacée	Parties A.	22950- 29900	n.d.	n.d.	750-890	30-38	2	(Mateus et al., 2006)
<i>Lavandula angustifolia</i> /Lamiacée	Fleurs	50	n.d.	750	n.d.	120	1	(Chemat et al., 2006)
<i>Thymus vulgaris</i> /Lamiacée	Feuilles	7	n.d.	n.d.	26,7-41,7	40	2	(Rouatbi et al., 2007)
<i>Artemisia Judaica</i> /Astéracée	Parties A.	1000	n.d.	n.d.	n.d.	120	1	(Charchari et Hamadi, 2007)
<i>Lavandula angustifolia</i> /Lamiacée	Fleurs et tiges	2175	n.d.	n.d.	10.0-35	28-45	4	(Cerpa et al., 2008)
<i>Myrtus communis</i> /Myrtacée	Feuilles	400	n.d.	n.d.	17,5	150	1	(Moghrani et Maachi, 2008)
<i>Lavandula angustifolia</i> /Lamiacée	Fleurs	20	n.d.	810	8	30	1	(Sahraoui et al., 2008)
<i>Rosmarinus officinalis</i> /Lamiacée	Feuilles	225,57	n.d.	n.d.	3,4	30	1	
<i>Ocimum basilicum</i> /Lamiacée	Feuilles	212,9	n.d.	n.d.	3,4	30	1	(Cassel et al., 2009)
<i>Lavandula dentata</i> /Lamiacée	Feuilles	312,72	n.d.	n.d.	3,4	30	1	
<i>Artemisia herba-alba</i> /Astéracée	Parties A.	35	n.d.	n.d.	1,5	120	1	(Boutemak et al., 2009)
<i>Eucalyptus grandis</i> /Myrtacée	Feuilles	20000	n.d.	n.d.	n.d.	145	3	(Kabuba et Huberts, 2009)
<i>Citrus sinensis</i> /Rutacée	Epicarpe	250	n.d.	1700	25	40	1	(Farhat et al., 2011)
<i>Baccharis unicella</i> /Astéracée	Parties A.	200	n.d.	n.d.	n.d.	40-50	2	
<i>Baccharis dentata</i> /Astéracée	Parties A.	200	n.d.	n.d.	n.d.	40-50	2	(Xavier et al., 2011)
<i>Baccharis anomala</i> /Astéracée	Parties A.	200	n.d.	n.d.	n.d.	40-50	2	
<i>thymus numidicus</i> /Lamiacée	Parties A.	35	n.d.	n.d.	6,3	60	1	(Saidj et al., 2009)
<i>Juniperus scopulorum</i> /Cupressacée	Feuilles	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	960	1	(Zheljzkov et al., 2012)
<i>Rosmarinus officinalis</i> /Lamiacée	Feuilles	100-200	n.d.	n.d.	4,-9	100	7	(Maleky-dozzadeh et al., 2012)
<i>Laurus nobilis</i> /Lauracée	Feuilles	24500- 38000	n.d.	n.d.	408-822	240	4	(Özek, 2012)
<i>Lavandula hybrida</i> /Lamiacée	Fleurs	250	n.d.	2015	25	240	1	(Périno-Issartier et al., 2013)
<i>Matricaria chamomilla</i> /Astéracée	Fleurs	250	n.d.	n.d.	n.d.	720	1	(Gawde et al., 2014)
<i>Cymbopogon spp.</i> /Poacée	Tiges	100	n.d.	n.d.	n.d.	90	3	(Amenaghawon et al., 2014)
<i>Ageratum conyzoides</i> /Astéracée	Parties A.	550	n.d.	n.d.	n.d.	50	3	(Barros et al., 2016)
<i>Citrus sinensis</i> /Rutacée	Epicarpe	400	n.d.	n.d.	16	270	1	(Boukroufa et al., 2015)
<i>Lavandula hybrida L.</i> /Lamiacée	Fleurs	125	n.d.	500	n.d.	45	1	(Filly et al., 2016)
<i>Origanum glandulosum</i> /Lamiacée	Parties A.	20	n.d.	n.d.	6	60	1	(Sahraoui et al., 2017)
<i>Citrus sinensis</i> /Rutacée	Epicarpe	400	n.d.	300	n.d.	120	1	(Razzaghi et al., 2019)
<i>Lavandula angustifolia</i> /Lamiacée	Fleurs	30	n.d.	n.d.	3.0-60	150	5	(Farhat et al., 2009)
<i>Origanum onites. L./ Lamiacée</i>	Parties A.	500	n.d.	n.d.	n.d.	300	1	
<i>Origanum. vulgare L./ Lamiacée</i>	Parties A.	500	n.d.	n.d.	n.d.	300	1	
<i>Satureja thymbra (2014 harvest)</i>	Parties A.	500	n.d.	n.d.	n.d.	300	1	(Tsimogiannis et Oreopoulou, 2018)
<i>Origanum dictamnus/ Lamiacée</i>	Parties A.	500	n.d.	n.d.	n.d.	300	1	
<i>Satureja thymbra (2015 harvest)</i>	Parties A.	500	n.d.	n.d.	n.d.	300	1	
<i>Satureja thymbra (2013 harvest)</i>	Parties A.	500	n.d.	n.d.	n.d.	300	1	
<i>Humulus lupulus L./ Canabacée</i>	Cônes	150	n.d.	n.d.	n.d.	240	1	(Jeliazkova et al., 2018)

*N : nombre de cinétiques ; n.d : non disponible

c- Techniques d'extraction assistées par microondes.

	Plante/ famille	Partie	Mv (g)	Ratio S/L (g/mL)	P (W)	Q (g/min)	Durée (min)	N*	Références
HDAM	<i>Juniperus communis</i> L./ Cupressacée	Baies	300	1 :3.33	700	8,5	250	1	(Marković et al., 2019)
	<i>Cinnamomum longepaniculatum</i> / Lauracée	Feuilles	20	1 :12	540	n.d	60	1	(Chen et al., 2018)
	<i>Laurus nobilis</i> /Lauracée	Feuilles	200	1:1- 1:4	360-540	n.d	30	4	(Franco-Vega et al., 2019)
	<i>Pogostemon cablin</i> <i>Benth</i> /Lamiacée	Feuilles	60	1 :3.33	450	n.d	180	1	(Kusuma et al., 2018)
	<i>Santalum album</i> /Santalacée	Poudre	20	1 :20	600	n.d	120	1	(Kusuma et Mahfud, 2018)
	<i>Helichrysum arenarium</i> L./astéracée	Parties A.	30	1 :15	525	n.d	60	1	(Liu et al., 2019)
	<i>Myristicae arillus</i> /Myristicacée	/	40	1 :5	300-800	n.d	30-60	3	(Megawati et al., 2019)
	<i>Juniperus communis</i> L./Cupressacée	Baies	300	1 :4	700	8,5	240	2	(Marković et al., 2018)
	<i>Thymus vulgaris</i> /Lamiacée	Parties A.	60	01:20	990	n.d	75	1	(Golmakani et Rezaei, 2008)
	<i>Saturja hortensis</i> /Lamiacée	n.d	30	01:20	220-660	n.d	120-180	3	(Rezvanpanah et al., 2008)
	<i>saturja montana</i> /Lamiacée	n.d	60	01:20	220-660	n.d	100-150	3	
	<i>Foeniculum vulgare</i> /Apiacée	Grains	25	01:02	300	n.d	25min	1	(Kapas et al., 2011)
	<i>Rosemarinus officinalis</i> /Lamiacée	Feuilles	20	01:10	700	n.d	60	1	(Liu et al., 2011)
	<i>Lavandula hybribia</i> /Lamiacée	Fleurs	250	1 :4	500	n.d	60	1	(Périno-Issartier et al., 2013)
	<i>Fructus forsythia</i> /Oléacée	Grains	5	1 :20	300-900	n.d	35	4	(Jiao et al., 2013)
	<i>Juniperus communis</i> /Cupressacée	Baies	300	1 :3	300-720	3,-9	100-220	3	(Pavicevic et al., 2016)
	<i>Magnolia sieboldii</i> /magnoliacée	Feuilles	30	01:19	550	n.d	60	1	(Chen et al., 2015)
	<i>Cymbopogon flexuosus</i> /Poacée	Feuilles	100	1 :2	850	n.d	45	1	(Desai et Parikh, 2015)
	<i>Mentha pipereta</i> /Lamiacée	Parties A.	30	1 :16.7	500	n.d	120	1	(Gavahian et al., 2015)
	<i>Citrus lemon</i> /Rutacée	Epicarpe	50	1 :9	1200	n.d	15	1	(Golmakani et Moayyedi, 2015)
	<i>Pimpinella Anisum</i> /Apiacée	Grains	40	1 :10	500	n.d	40	1	(Al-Hilphy et al., 2015)
	<i>Curium Carvi</i> /Apiacée	Grains	40	1 :10	500	n.d	40	1	
	<i>Foeniculum Vulgare</i> /Apiacée	Grains	40	1 :10	500	n.d	40	1	(Franco-Vega et al., 2016)
<i>C. sinensis Valencia</i> /Rutacée	Epicarpe	250	n.d.	540	n.d	40	4		
<i>Pogostemon cablin</i> /Lamiacée	Feuilles	n.d	1:5-1:20	400-600	n.d	60	8	(Kusuma et Mahfud, 2017c)	
<i>Pogostemon cablin</i> /Lamiacée	Feuilles	20	1 :20	600	n.d	66	1	(Kusuma et Mahfud, 2017b)	
<i>Pogostemon cablin</i> /Lamiacée	Feuilles	40	1 :10	600	n.d	120	1	(Kusuma et Mahfud, 2017a)	
<i>Viteveria zizanioides</i> /Poacée	Racines	n.d	0,3-0,5	450	n.d	180	3	(Kusuma et al., 2017)	
<i>Amorpha fruticosa</i> /Fabacée	Fruit	50	1 :12	540	n.d	60	1	(Chen et al., 2017)	
<i>Cymbopogon schoenanthus</i> L. <i>Spreng</i> / Poacée	Feuilles ^a	100	1:7.5	800	n.d	64	1	(Bellik et al., 2019)	
	Feuilles ^b	100	1:7.5	800	n.d	65.13	1		
HGAM	<i>Carum Carvi</i> L./Apiacée	Grains	200	n.d.	100	n.d	45	1	(Farhat et al., 2010)
	<i>Citrus sinensis</i> /Rutacée	Epicarpe	400	n.d.	400	n.d	50	1	(Razzaghi et al., 2019)
	<i>Mentha pulgium</i> /Lamiacée	Feuilles	500	n.d.	500	n.d	20	1	(Vian et al., 2008)
	<i>Citrus sinensis</i> /Rutacée	Epicarpe	400	n.d.	200-700	n.d	25	5	(Boukroufa et al., 2015)
	<i>Rosemarinus officinalis</i> /Lamiacée	Feuilles	500	n.d.	500	n.d	15	1	(Bousbia et al., 2009a)
EVEAM/DAM	<i>Citrus aurantifolia</i> /Rutacée	Epicarpe	500	n.d.	500	n.d	15	1	(Bousbia et al., 2009b)
	<i>Lavandula hybribia</i> /Lamiacée	Fleurs	250	n.d.	500	n.d	60	1	(Périno-Issartier et al., 2013)
	<i>Lavandula angustifolia</i> /Lamiacée	Fleurs	50	1 :4	500	n.d	15	1	(Chemat et al., 2006)
	<i>Lavandula angustifolia</i> /Lamiacée	Fleurs	20	n.d.	540	8	6	1	(Sahraoui et al., 2008)
	<i>Citrus sinensis</i> /Rutacée	Epicarpe	250	n.d.	610	25	15	1	(Farhat et al., 2011)
	<i>Citrus sinensis</i> L./Rutacée	Epicarpe	100	n.d.	200-700	n.d	20	5	(Sahraoui et al., 2011)
	<i>Lavandula hybribia</i> /Lamiacée	Fleurs	125	n.d.	500	n.d	60	1	(Périno-Issartier et al., 2013)
EVEAM/DAM	<i>Lavandula hybribia</i> L./Lamiacée	Fleurs	125	n.d.	500	n.d	45	1	(Filly et al., 2016)
	<i>Origanum glandulosum</i> /Lamiacée	Parties A.	20	n.d.	300	6	8	1	(Sahraoui et al., 2017)
	<i>Cymbopogon schoenanthus</i> L. <i>Spreng</i> / Poacée	Feuilles ^a	40	1:7.5	600	n.d	51.92	1	(Bellik et al., 2019)
		Feuilles ^b	40	1:7.5	600	n.d	52.53	1	
	<i>Lavandula angustifolia</i> /Lamiacée	Fleurs	30	n.d.	50-400	n.d	6	5	(Farhat et al., 2009)

*N : nombre de cinétiques ; n.d : non disponible ; a : broyage simple ; b : broyage cryogénique

(ANNEXE 1. Suite c.)

	Plante/ famille	Partie	Mv (g)	Ratio S/L (g/mL)	P (W)	Q (g/min)	Durée (min)	N*	Références
ESSAM	<i>Thymus vulgaris</i> /Lamiacée	Parties A.	250	n.d.	500	n.d.	30	1	(Lucchesi et al., 2004)
	<i>Citrus sinensis</i> /Rutacée	Epicarpe	400	n.d.	400	n.d.	50	1	(Razzaghi et al., 2019)
	<i>Pogostemon cablin Benth</i> /Lamiacée	Feuilles	60	n.d.	450	n.d.	180	1	(Kusuma et al., 2018)
	<i>Cinnamomum camphora</i> /Lauracée	Feuilles	200	n.d.	580	n.d.	30	1	(Liu et al., 2018)
	<i>Nigella sativa L</i> /Renonculacée	Grains	150	n.d.	850	n.d.	10	1	(Benkaci-Ali et al., 2006)
	<i>Genus origanum</i> /Lamiacée	Feuilles	50	n.d.	249-622	n.d.	60	4	(Bayramoglu et al., 2008)
	<i>Laurus nobilis</i> /Lauracée	Feuilles	150	n.d.	249-622	n.d.	140-180	2	(Bayramoglu et al., 2009)
	<i>Rosemarinus officinalis</i> /Lamiacée	Feuilles	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	15	1	(Li et al., 2013)
	<i>Cinnamomum japonicum</i> /Lauracée	Feuilles	225	n.d.	230-540	n.d.	70	3	(Zhao et al., 2018)
	<i>Rosemarinus officinalis</i> /Lamiacée	Parties A.	150	n.d.	270	n.d.	35	1	(Filly et al., 2014)
	<i>Foeniculum vulgare</i> /Apiacée	Grains	100	n.d.	300-800	n.d.	50	5	(Benmoussa et al., 2019)
	<i>Ocimum basilicum</i> /Lamiacée	Feuilles	150	n.d.	600	n.d.	30	1	(Chenni et al., 2016)
	<i>Lavandula hybrida L.</i> /Lamiacée	Fleurs	125	n.d.	500	n.d.	45	1	(Filly et al., 2016)
	<i>Citrus aurantium</i> /Rutacée	Epicarpe	40	n.d.	400	n.d.	60	1	(Kusuma et al., 2016)
	<i>Pogostemon cablin</i> /Lamiacée	Feuilles	20	n.d.	264	n.d.	66	1	(Kusuma et Mahfud, 2017b)
	<i>Citrus lemon</i> /Rutacée	Epicarpe	200	n.d.	200	n.d.	30	1	(Ferhat et al., 2007)
<i>Citrus sinensis</i> /Rutacée	Epicarpe	200	n.d.	200	n.d.	30	1	(Ferhat et al., 2006)	
<i>Myrtus communis</i> /Lamiacée	Feuilles	200	n.d.	1000	n.d.	30	1	(Berka-Zougali et al., 2012)	

*N : nombre de cinétiques ; n.d : non disponible

ANNEXE 2 : valeurs des racines β_n pour les trois géométries considérées

Plaque plane :

Solutions de $\beta \tan \beta = L$

L	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
0	0	3,1416	6,2832	9,4248	12,5664	15,708
0.01	0,0998	3,1446	6,2848	9,4258	12,5672	15,7086
0.1	0,3111	3,1731	6,2991	9,4354	12,5743	15,7143
0.2	0,4328	3,2039	6,3148	9,4459	12,5823	15,7207
0.5	0,6533	3,2923	6,3616	9,4775	12,6060	15,7397
1.0	0,8603	3,4256	6,4373	9,5293	12,6453	15,7713
2.0	1,0769	3,6436	6,5783	9,6296	12,7223	15,8336
5.0	1,3138	4,0336	6,9096	9,8928	12,9352	16,0107
10.0	1,4289	4,3058	7,2281	10,2003	13,2142	16,2594
100.0	1,5552	4,6658	7,7764	10,8871	13,9981	17,1093
∞	1,5708	4,7124	7,8540	10,9956	14,1372	17,2788

Cylindre :

Solutions de $\beta J_1(\beta) - L J_0(\beta) = 0$

L	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
0	0	3,8137	7,0156	10,1735	13,3237	16,4706
0.01	0,1412	3,8343	7,0170	10,1745	13,3244	16,4712
0.1	0,4417	3,8577	7,0298	10,1833	13,3312	16,4767
0.2	0,6170	3,8835	7,0440	10,1931	13,3387	16,4828
0.5	0,9408	3,9594	7,0864	10,2225	13,3811	16,5010
1.0	1,2558	4,0795	7,1558	10,2710	13,3984	16,5312
2.0	1,5994	4,2910	7,2884	10,3658	13,4719	16,5910
5.0	1,9898	4,7131	7,6177	10,6223	13,6786	16,7630
10.0	2,1795	5,0332	7,9569	10,9363	10,9363	17,0099
100.0	2,3809	5,4652	8,5678	11,6747	14,7834	17,8931
∞	2,4048	5,5201	8,6537	11,7915	14,9309	18,0711

Sphère :

Solutions de $\beta \cot(\beta) + L - 1 = 0$

L	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6
0	0	4,4934	7,7253	10,9041	14,0662	17,2208
0.01	0,1730	4,4956	7,7265	10,9050	14,0669	17,2213
0.1	0,5423	4,5157	7,7382	10,9133	14,0733	17,2266
0.2	0,7593	4,5379	7,7511	10,9225	14,0804	17,2324
0.5	1,1656	4,6042	7,7899	10,9499	14,1017	17,2498
1.0	1,5708	4,7124	7,8540	10,9956	14,1372	17,2788
2.0	2,0288	4,9132	7,9787	11,0856	14,2075	17,3364
5.0	2,5704	5,3540	8,3029	11,3349	14,4080	17,5034
10.0	2,8363	5,7172	8,6587	11,6532	14,6870	17,7481
100.0	3,1102	6,2204	9,3309	12,4414	15,5522	18,6633
∞	3,1416	6,2832	9,4248	12,5664	15,7080	18,8496

ANNEXE 3 : valeur des T_n et F_n pour les trois géométries considérées

Tableau 1 : Valeurs numériques des facteurs pré-exponentiels des six premiers termes de la série pour une plaque plane

L	T1	T2	T3	T4	T5	T6
0	-	0	0	0	0	0
0,01	1,001	2,0433E-06	1,282E-07	2,533E-08	8,018E-09	3,284E-09
0,1	0,999	0,000195	1,267E-05	2,520E-06	7,995E-07	3,278E-07
0,2	0,999	0,000742	5,001E-05	1,002E-05	3,187E-06	1,309E-06
0,5	0,996	0,00398	0,000300	6,146E-05	1,971E-05	8,122E-06
1	0,986	0,0124	0,00111	0,0002370	7,725E-05	3,207E-05
2	0,963	0,0313	0,00375	0,000874	0,000294	0,000124
5	0,913	0,0664	0,01347	0,00400	0,00151	0,000681
10	0,874	0,0839	0,02359	0,00898	0,00402	0,00202
100	0,819	0,0908	0,03255	0,0165	0,00991	0,00657

Tableau 2 : Valeurs numériques des facteurs pré-exponentiels des six premiers termes de la série pour un cylindre

L	T1	T2	T3	T4	T5	T6
0	-	0	0	0	0	0
0,01	1,00E+00	1,85E-06	1,65E-07	3,73E-08	1,27E-08	5,43E-09
0,1	1,00E+00	1,80E-04	1,64E-05	3,72E-06	1,27E-06	5,43E-07
0,2	9,99E-01	7,02E-04	6,49E-05	1,48E-05	5,05E-06	2,17E-06
0,5	9,95E-01	4,01E-03	3,95E-04	9,14E-05	3,11E-05	1,35E-05
1	9,84E-01	1,36E-02	1,50E-03	3,56E-04	1,23E-04	5,34E-05
2	0,95374	0,03877	0,00527	0,00134	0,00048	0,00021
5	0,87215	0,09535	0,02075	0,00643	0,00252	0,00116
10	0,80388	0,12598	0,03869	0,01523	0,01523	0,00355
100	0,70523	0,13352	0,05409	0,02895	0,01791	0,01211

Tableau 3 : Valeurs numériques des facteurs pré-exponentiels des six premiers termes de la série pour une sphère

L	T1	T2	T3	T4	T5	T6
0	0	0	0	0	0	0
0,01	1,0009	1,470E-06	1,684E-07	4,243E-08	1,532E-08	6,822E-09
0,1	0,9997	0,000145	1,676E-05	4,233E-06	1,530E-06	6,815E-07
0,2	0,9994	0,000570	6,667E-05	1,689E-05	6,111E-06	2,723E-06
0,5	0,9959	0,00338	0,000409	0,000105	3,798E-05	1,696E-05
1	0,9855	0,0122	0,00158	0,000410	0,000150	6,731E-05
2	0,9534	0,0380	0,00574	0,00156	0,000583	0,000264
5	0,8533	0,108	0,0245	0,00786	0,00317	0,00150
10	0,7607	0,150	0,0485	0,0196	0,00910	0,00470
100	0,6259	0,156	0,0690	0,0386	0,0245	0,0168

Tableau 4 : Valeurs numériques des facteurs dans l'exponentiel des six premiers termes de la série pour une plaque plane

L	F1	F2	F3	F4	F5	F6
0	0,00	9,87	39,48	88,83	157,91	246,74
0,01	0,01	9,89	39,50	88,85	157,93	246,76
0,1	0,10	10,07	39,68	89,03	158,11	246,94
0,2	0,19	10,26	39,88	89,23	158,31	247,14
0,5	0,43	10,84	40,47	89,82	158,91	247,74
1	0,74	11,73	41,44	90,81	159,90	248,73
2	1,16	13,28	43,27	92,73	161,86	250,70
5	1,73	16,27	47,74	97,87	167,32	256,34
10	2,04	18,54	52,25	104,05	174,62	264,37
100	2,42	21,77	60,47	118,53	195,95	292,73

Tableau 5 : Valeurs numériques des facteurs dans l'exponentiel des six premiers termes de la série pour un cylindre

L	F1	F2	F3	F4	F5	F6
0	0	14,54	49,22	103,50	177,52	271,28
0,01	0,0199	14,70	49,24	103,52	177,54	271,30
0,1	0,195	14,88	49,42	103,70	177,72	271,48
0,2	0,381	15,08	49,62	103,90	177,92	271,68
0,5	0,885	15,68	50,22	104,50	179,05	272,28
1	1,58	16,64	51,21	105,49	179,52	273,28
2	2,56	18,41	53,12	107,45	181,49	275,26
5	3,96	22,21	58,03	112,83	187,10	281,00
10	4,75	25,33	63,31	119,60	194,83	289,34
100	5,67	29,868	73,41	136,30	218,55	320,16

Tableau 6 : Valeurs numériques des facteurs dans l'exponentiel des six premiers termes de la série pour une sphère

L	F1	F2	F3	F4	F5	F6
0	0	20,19	59,68	118,90	197,86	296,56
0,01	0,030	20,21	59,70	118,92	197,88	296,57
0,1	0,294	20,39	59,88	119,10	198,06	296,76
0,2	0,577	20,59	60,08	119,30	198,26	296,96
0,5	1,359	21,20	60,68	119,90	198,86	297,56
1	2,467	22,21	61,69	120,90	199,86	298,56
2	4,116	24,14	63,66	122,89	201,85	300,55
5	6,607	28,67	68,94	128,48	207,59	306,37
10	8,045	32,69	74,97	135,80	215,71	315,00
100	9,673	38,69	87,07	154,79	241,87	348,32

ANNEXE 4 : valeurs des rapports T_n/T_1 et F_n/F_1 pour les trois géométries considérées

Tableau 1. Les valeurs de T_n/T_1 pour différentes valeurs de L dans le cas d'une plaque plane

L	T2/T1 (%)	T3/T1 (%)	T4/T1 (%)	T5/T1 (%)	T6/T1 (%)
0	-	-	-	-	-
0,01	0,000204	0,0000128	0,00000253	0,00000080	0,0000003
0,1	0,0195	0,00127	0,000252	0,0000800	0,0000328
0,2	0,0742	0,00500	0,00100	0,000319	0,000131
0,5	0,400	0,0301	0,00617	0,00198	0,000816
1	1,26	0,113	0,0241	0,00783	0,00325
2	3,24	0,389	0,0907	0,0306	0,0129
5	7,27	1,48	0,438	0,166	0,0746
10	9,60	2,70	1,03	0,460	0,231
100	11,1	3,98	2,02	1,21	0,803

Tableau 2. Les valeurs de T_n/T_1 pour différentes valeurs de L dans le cas d'un cylindre

L	T2/T1(%)	T3/T1(%)	T4/T1(%)	T5/T1(%)	T6/T1(%)
0	-	-	-	-	-
0,01	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1	0,0181	0,0016	0,0004	0,0001	0,0001
0,2	0,0702	0,0065	0,0015	0,0005	0,0002
0,5	0,4024	0,0396	0,0092	0,0031	0,0014
1	1,3842	0,1520	0,0362	0,0125	0,0054
2	4,07	0,55	0,14	0,05	0,02
5	10,93	2,38	0,74	0,29	0,13
10	15,67	4,81	1,89	1,89	0,44
100	18,93	7,67	4,11	2,54	1,72

Tableau 3. Les valeurs de T_n/T_1 pour différentes valeurs de L dans le cas d'une sphère

L	T2/T1(%)	T3/T1(%)	T4/T1(%)	T5/T1(%)	T6/T1(%)
0	-	-	-	-	-
0,01	0,00015	0,0000168	0,0000042	0,0000015	0,0000007
0,1	0,0145	0,00168	0,00042	0,00015	0,00007
0,2	0,0571	0,00667	0,00169	0,00061	0,00027
0,5	0,561	0,041	0,010	0,004	0,002
1	1,235	0,160	0,042	0,015	0,007
2	3,990	0,602	0,164	0,061	0,028
5	12,601	2,867	0,921	0,372	0,176
10	19,668	6,377	2,572	1,196	0,618
100	24,927	11,024	6,159	3,908	2,685

Tableau 4. Les valeurs de F_n/F_1 pour différentes valeurs de L dans le cas d'une plaque plane

L	F2/F1	F3/F1	F4/F1	F5/F1	F6/F1
0	-	-	-	-	-
0,01	992,818	3965,718	8920,216	15856,815	24775,012
0,1	104,032	409,975	919,858	1633,682	2551,468
0,2	54,800	212,885	476,335	845,173	1319,378
0,5	25,396	94,822	210,456	372,331	580,454
1	15,855	55,990	122,694	216,052	336,074
2	11,447	37,314	79,959	139,566	216,177
5	9,426	27,660	56,700	96,937	148,512
10	9,080	25,588	50,959	85,522	129,481
100	9,001	25,003	49,006	81,015	121,030

Tableau 5. Les valeurs de F_n/F_1 pour différentes valeurs de L dans le cas d'un cylindre

L	F2/F1	F3/F1	F4/F1	F5/F1	F6/F1
0	-	-	-	-	-
0,01	737,40	2469,64	5192,26	8904,84	13607,59
0,1	76,28	253,30	531,52	910,93	1391,51
0,2	39,62	130,34	272,92	467,37	713,66
0,5	17,71	56,74	118,06	202,30	307,63
1	10,55	32,47	66,89	113,83	173,29
2	7,20	20,77	42,00	70,95	107,60
5	5,61	14,66	28,50	47,26	70,97
10	5,33	13,33	25,18	41,01	60,91
100	5,27	12,95	24,04	38,55	56,48

Tableau 6. Les valeurs de F_n/F_1 pour différentes valeurs de L dans le cas d'une sphère

L	F2/F1	F3/F1	F4/F1	F5/F1	F6/F1
0	-	-	-	-	-
0,01	675,28	1 994,68	3 973,37	6 611,57	9 909,22
0,1	69,34	203,61	404,98	673,46	1 009,07
0,2	35,72	104,21	206,93	343,88	515,07
0,5	12,16	44,66	88,25	146,37	219,01
1	9,00	25,00	49,00	81,00	121,00
2	5,86	15,47	29,86	49,04	73,02
5	4,34	10,43	19,45	31,42	46,37
10	4,06	9,32	16,88	26,81	39,16
100	4,00	9,00	16,00	25,00	36,01

PUBLICATIONS

Ce travail de thèse a donné lieu à la publication de deux articles scientifiques dans des revues internationales à comité de lecture et dont les titres sont les suivants.

1- Modelling and optimization of energy consumption in essential oil extraction processes

Ait Amer Meziane, Ilhem, Maizi, Nadia, Abatzoglou, Nicola, Benyoussef, El-Hadi.

Modelling and optimization of energy consumption in essential oil extraction processes. *Food and Bioproducts Processing*, 2020, Vol 119, pp. 373–389.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.11.018>

2- The first-order model in the simulation of essential oil extraction kinetics

Ait Amer Meziane, Ilhem, Bali, Naila, Belblidia, Naila, Abatzoglou, Nicolas, Benyoussef, El-Hadi. The first-order model in the simulation of essential oil extraction kinetics. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 2019, Vol 15, pp. 100226.

doi:doi.org/10.1016/j.jarmap.2019.100226