

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

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

**Modèles de transfert de matière solide-fluide
basés sur la concentration en phase fluide.
Application à l'extraction des huiles essentielles**

Medina MEHENAOU

Nadia SEBBAGH

Sous la direction de M. El-Hadi BENYOUSSEF, Professeur

Présenté et soutenu publiquement le 20/06/2017

Composition du jury :

Président	M. A. SELATNIA,	Professeur	ENP
Rapporteur	M. E-H. BENYOUSSEF,	Professeur	ENP
Examineurs	M. T. AHMED ZAID,	Professeur	ENP
	M. R. BOUARAB,	Professeur	ENP
Invitée	M ^{elle} I. AITAMER MEZIANE,	Doctorante	ENP

ENP 2017

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

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

**Modèles de transfert de matière solide-fluide
basés sur la concentration en phase fluide.
Application à l'extraction des huiles essentielles**

Medina MEHENAOU

Nadia SEBBAGH

Sous la direction de M. El-Hadi BENYOUSSEF, Professeur

Présenté et soutenu publiquement le 20/06/2017

Composition du jury :

Président	M. A. SELATNIA,	Professeur	ENP
Rapporteur	M. E-H. BENYOUSSEF,	Professeur	ENP
Examineurs	M. T. AHMED ZAID,	Professeur	ENP
	M. R. BOUARAB,	Professeur	ENP
Invitée	M ^{elle} I. AITAMER MEZIANE,	Doctorante	ENP

ENP 2017

DEDICACE

A ma grand mère chérie,

Qui m'a accompagné par ses prières, sa douceur, puisse Dieu lui prêter longue vie et beaucoup de santé et de bonheur dans les deux vies.

A mes chers parents

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez
Je te remercie maman spécialement pour tous les sacrifices que tu avais consenti pour mon
Instruction et mon bien être.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant Formulés, le fruit de vos
innombrables sacrifices, bien que je ne vous en Acquitterai jamais assez.*

A ma tante préférée Radhia,

Pour son amour, ses conseils et son soutien qui m'ont assisté dans les moments difficiles.

A mes chers et adorables frères, Amar et Amine

Que j'aime profondément.

*En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je
vous souhaite une vie pleine de bonheur et de succès et que Dieu, le tout puissant, vous
protège et vous garde.*

A mes chers oncles, tantes, leurs époux et épouses

A mes chers cousins et cousines

***A mes amis : Nadia (ma binôme et mon amie de toujours), Amira, Yasmine, Ghizlène,
Fatima, Dahmen, Hamza, Nawel, Lydia, Nouhad, Houda, en souvenir de notre sincère et
profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble***

A tous ceux qui me sont chers et que j'ai omis de citer

M. Medina

DEDICACE

*A ma précieuse grande mère, que Dieu la préserve,
A mes chers parents qui m'ont tant donné,
A mes deux sœurs Djahida et Hayet,
A mon frère Hamid,
A mes adorables neveux Issehak et Amyl,
A toute ma famille, oncles et tantes,
A tous ceux qui me sont chers.*

En signe de reconnaissance et de profonde gratitude.

S. Nadia

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de monsieur E.H. Benyoussef, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Nous voudrions lui présenter nos remerciements. Nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour la confiance qu'il nous a témoignée, sa patience, sa disponibilité et son soutien qui nous a été précieux afin de mener notre travail à bon port. Nous lui exprimons aussi notre immense reconnaissance de nous avoir fait profiter de ses grandes compétences et ses conseils pertinents. C'est un très grand honneur pour nous de pouvoir travailler avec vous monsieur, nous vous remercions ainsi pour tout ce que vous nous avez appris jusque là.

Nous tenons à remercier monsieur A. Selatnia, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Qu'il trouve ici notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Nous sommes également reconnaissantes envers :

Monsieur T. Ahmed Zaid, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique,

Monsieur R. Bouarab, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, qui ont accepté d'examiner et de juger ce travail.

Melle I. Aitamer Meziane, doctorante à l'Ecole Nationale Polytechnique, invitée et amie, pour son aide précieuse.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui nous ont fourni les outils nécessaires à la réussite de nos études universitaires. Sans oublier de citer également Radia pour son aide et sa gentillesse.

Nous remercions nos très chers amis et camarades du Génie Chimique pour l'ambiance conviviale qu'ils nous ont apportée et pour tous les moments inoubliables que nous avons passés ensemble.

Enfin, pour leurs encouragements et leur assistance aussi bien matérielle que morale qui nous ont permis de faire cette thèse dans de bonnes conditions, nous remercions chaudement nos petites familles et tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

نماذج نقل المادة استنادا إلى تركيز المرحلة الغازية. تطبيقها لاستخراج الزيوت الأساسية

الهدف من هذا العمل هو نمذجة نقل المادة خلال استخراج الزيوت الأساسية استنادا إلى نهج جديد يتمثل في تحديد التركيز في المرحلة الغازية بواسطة الطرق التقليدية والمساندة بالأمواج الميكرومترية . في البداية، تم بناء قاعدة بيانات عن الحركيات المختلفة لاستخراج الزيوت الأساسية. وفي وقت لاحق، تم اقتراح نموذجين يعتمدان على مرحلتين مختلفتين، ثم يتم تطبيق هذه النماذج لعدة حركيات استخلاص الزيوت للتحقق من صحتها وتأكيد النهج الجديد.

الكلمات الدالة: استخراج الزيوت الأساسية، نمذجة نقل المادة، تركيز المرحلة الغازية، توازن، حركي، الأمواج الميكرومترية.

Abstract

Solid-fluid mass transfer models based on fluid phase concentration. Application to extraction of essential oils

The objective of this work is the modeling of mass transfer based on a new approach which is the fluid phase concentration during the extraction of essential oils. First, a database was constructed on the different kinetics of extraction of essential oils, where we determined the vapor phase concentration and its variation with time. Subsequently, two models with two distinct steps were proposed. A first model based on two phenomena in series, a solid-fluid equilibrium and a diffusion and a second model is defined by the combination of two parallel kinetics, one fast and the second, slow. These models are then applied to several kinetics extractions to validate them and confirm this new approach.

Keywords: Essential oils extraction, modeling of mass transfer, vapor phase concentration, solid-fluid equilibrium, kinetic, microwaves.

Résumé

Modèles de transfert de matière solide-fluide basés sur la concentration en phase fluide. Application à l'extraction des huiles essentielles

L'objectif de ce travail est la modélisation du transfert de matière basée sur une nouvelle approche qui est la concentration en phase fluide lors de l'extraction des huiles essentielles. Dans un premier temps, une base de données a été construite sur les différentes cinétiques d'extraction des huiles essentielles où nous avons déterminé la concentration en phase vapeur et sa variation avec le temps. Par la suite, deux modèles considérant deux étapes distinctes, ont été proposés. Un premier modèle basé sur deux phénomènes en série, un équilibre solide-fluide et une diffusion et un modèle défini par la combinaison de deux cinétiques parallèles, rapide et lente. Ces modèles sont ensuite appliqués sur plusieurs cinétiques d'extractions pour les valider et confirmer cette nouvelle approche.

Mots clés: extraction des huiles essentielles, modélisation du transfert de matière, concentration en phase vapeur, équilibre solide-fluide, cinétique, micro-ondes.

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des sigles et abréviations

Introduction générale.....19

Chapitre 1 Généralités sur les huiles essentielles 20

1.1 Introduction	21
1.2 Les huiles essentielles.....	21
1.2.1 Définition	21
1.2.2 Localisation de l'huile essentielle au sein de la plante.....	21
1.2.3 Propriétés physiques.....	22
1.3 Les techniques d'extraction des huiles essentielles.....	22
1.3.1 Entraînement à la vapeur d'eau	22
1.3.2 L'hydrodiffusion	23
1.3.3 Hydrodistillation.....	24
1.3.4 La turbodistillation	25
1.3.5 Distillation « sèche »	25
1.3.6 Expression à froid.....	25
1.3.7 L'extraction par solvants.....	26
1.3.8 L'extraction assistée par chauffage micro-ondes	26
1.3.9 L'extraction au CO ₂ supercritique	30
1.4 Composition chimique.....	31
1.5 Les utilisations des huiles essentielles.....	32
1.5.1 Industrie pharmaceutiques et cosmétiques	32
1.5.2 L'industrie agro-alimentaire.....	33
1.5.3 Industries chimiques.....	33
1.6 Conclusion.....	33

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles.. 34

2.1 Introduction	35
2.2 Généralité sur le transfert de matière.....	35
2.2.1 Transfert de matière	35

2.2.2	Transfert de matière à travers une interface	35
2.2.3	Lois de Fick.....	36
2.2.4	Solutions analytiques des équations de transfert.....	38
2.3	Modèles mathématiques de transfert de matière	40
2.3.1	Modèles à une constante de temps	40
2.3.2	Les modèles à plus d'une constante de temps.....	44
2.3.3	Modèles tenant compte de la résistance au transfert de matières.....	52
2.3.4	Modèle basé sur les phénomènes de surface	54
2.3.5	Avantages et inconvénients des modèles de transfert de matière	56
2.4	Conclusion.....	58
Chapitre 3 Constitution d'une banque de données des cinétiques d'extraction des huiles essentielles		59
3.1	Introduction	60
3.2	Détermination de la concentration en phase vapeur.....	60
3.3	Hydrodistillation.....	62
3.4	Entrainement à la vapeur d'eau	68
3.5	Procédés assistés par micro-ondes.....	80
3.5.1	Hydrodistillation assistée par micro-ondes	80
3.5.2	Entrainement à la vapeur assistée par micro-ondes	86
3.6	Conclusion.....	94
Chapitre 4 Proposition de modèles de transfert de matière.....		96
4.1	Introduction	97
4.2	Développement des modèles	97
4.2.1	Modèle 1.....	97
4.2.2	Modèle 2.....	99
4.3	Validation des modèles.....	101
4.3.1	Hydrodistillation.....	101
4.3.2	Entrainement à la vapeur d'eau	111
4.3.3	Procédés assistés par micro-ondes	128
4.4	Conclusion.....	146
Conclusion générale.....		148
Bibliographie.....		149

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2. 1 : Avantages et inconvénients de quelques modèles de transfert de matière.....	56
Tableau 3. 1 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur de l'HE de genévrier (Milojevic et al, 2008).....	63
Tableau 3. 2 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulés pour la variation de la concentration en phase vapeur d'HE de genévrier (Milojevic et al, 2008).....	63
Tableau 3. 3 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de genièvre (Pavicevic et al, 2015).....	66
Tableau 3. 4 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de genièvre (Pavicevic et al, 2015).....	66
Tableau 3. 5 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de rhizome (Peng et al, 2012).....	67
Tableau 3. 6 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur HE de rhizome (Peng et al, 2012).....	67
Tableau 3. 7 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur HE de lavande (Cerpa et al, 2008).....	70
Tableau 3. 8 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur de HE de lavande (Cerpa et al, 2008).....	70
Tableau 3. 9 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur de l'HE d'artimisia (Masango, 2005).....	72
Tableau 3. 10 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE d'artimisia (Masango, 2005).....	72
Tableau 3. 11 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de romarin (Malekydozzadeh et al, 2012).....	74
Tableau 3. 12 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de romarin (Malekydozzadeh et al, 2012).....	74
Tableau 3. 13 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de la valeriane (Malekydozzadeh et al, 2013).....	76
Tableau 3. 14 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de la valeriane (Malekydozzadeh et al, 2013).....	77
Tableau 3. 15 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Sahraoui et al, 2012).....	79
Tableau 3. 16 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la vitesse d'extraction (Golmakani et Rezaei, 2008).....	81
Tableau 3. 17 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la vitesse d'extraction (Golmakani et Rezaei, 2008).....	81
Tableau 3. 18 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de la concentration en phase vapeur d'HE de genièvre par MAHD (Pavicevic et al, 2015).....	83
Tableau 3. 19 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de la concentration en phase vapeur d'HE de genièvre par MAHD.....	83
Tableau 3. 20 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de la vitesse d'extraction d'HE de Magnolia sieboldii (Chen et al, 2015).....	85

Tableau 3. 21 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de la vitesse d'extraction de HE de <i>Magnolia sieboldii</i> (Chen et al, 2015).....	86
Tableau 3. 22 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Chemat et al, 2006).....	87
Tableau 3. 23 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Chemat et al, 2006).....	88
Tableau 3. 24 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Chemat et al, 2013).....	89
Tableau 3. 25 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de la concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Chemat et al, 2013).....	90
Tableau 3.26: Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE d'orange (Farhat et al, 2011).....	91
Tableau 3.27 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de la concentration en phase vapeur d'HE d'orange (A.Farhat et al, 2011).....	92
Tableau 3.28 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Sahraoui et al, 2012).....	93
Tableau 3.29 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Sahraoui et al, 2012).....	94
Tableau 4. 2 : Paramètres du modèle 2 simulé pour la cinétique d'extraction de HE du genièvre par hydrodistillation (milojevic et al ,2008).	105
Tableau 4.3 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE du genièvre par hydrodistillation (Pavicevic et al, 2015).....	107
Tableau 4.4 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE du genièvre par hydrodistillation (Pavicevic et al, 2015).....	108
Tableau 4.5 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE de rhizome par hydrodistillation (Peng et al, 2012).....	110
Tableau 4.6 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de rhizome par hydrodistillation (Peng et al, 2012).....	111
Tableau 4.7 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Cerpa et al, 2008).....	113
Tableau 4.8 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Cerpa et al, 2008).	114
Tableau 4.9 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Masango, 2005).....	116
Tableau 4.10 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Masango, 2005).....	117
Tableau 4.11 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE de romarin par entrainement à la vapeur d'eau (Malekydozzadeh et al, 2012).....	119
Tableau 4.12 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de romarin par entrainement à la vapeur d'eau (Malekydozzadeh et al, 2012).....	120
Tableau 4.13 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de la valériane par entrainement à la vapeur d'eau (Malekydozzadehet al, 2013).....	122
Tableau 4.14: Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de la valériane par entrainement à la vapeur d'eau (Malekydozzadehet al, 2013).....	123

Tableau 4.15 : Paramètres des modèles simulé pour les cinétiques d'extraction de la lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Sahraoui et al, 2012).....	126
Tableau 4.16 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de la lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Sahraoui et al, 2012).....	127
Tableau 4.17 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction du thym par HD et MAHD.....	129
Tableau 18 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction du thym par HD et MAHD.....	130
Tableau 4.19 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction du genièvre par hydrodistillation assistée par micro-onde (Pavicevic et al, 2015).....	132
Tableau 4.20 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction du genièvre par hydrodistillation assistée par micro-onde (Pavicevic et al, 2015).....	133
Tableau 4.21 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction d'HE de Mangnolia Sieblodii par HD et MAHD.	134
Tableau 4.22 : Paramètres du modèle simulé pour les cinétiques d'extraction d'HE de Mangnolia Sieblodii par HD et MAHD.	135
Tableau 4.23 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Chemat et al, 2006).....	137
Tableau 4.24 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Chemat et al, 2006).....	138
Tableau 4.25 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Chemat et al, 2013).....	139
Tableau 4.26 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Chemat et al, 2013).....	140
Tableau 4.27 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE d'orange par SDF et MSDF (Farhat et al, 2011).....	142
Tableau 4.28 : Paramètres du modèle 2 simulé pour la cinétique d'extraction de HE d'orange par SDF et MSDF (Farhat et al, 2011).....	142
Tableau 4.29 : Paramètres des modèles simulés pour la cinétique d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Sahraoui et al, 2012).....	144
Tableau 4.30 : Paramètres des modèles simulés pour la cinétique d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Sahraoui et al, 2012).....	145

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1 : Schéma d'une installation d'entraînement à la vapeur (Sahraoui, 2012)	23
Figure 1. 2 : Schéma d'une installation d'hydrodiffusion (Sahraoui, 2012).....	23
Figure 1. 3 : Schéma d'une installation d'hydrodistillation (Kusuma et al, 2015)	24
Figure 1. 4 : Schéma de principe de la turbodistillation (Chemat et al, 2013).....	25
Figure 1. 5 : Appareil d'expression à froid (Farhat et al, 2007)	26
Figure 1. 6 : Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage (Lucchesi, 2005).....	27
Figure 1. 7 : Un pilote d'extraction des épices et aromates par la technique MAP.....	27
Figure 1. 8 : Schéma d'une installation d'entraînement à l'air assisté par micro-ondes (Lucchesi, 2005).....	28
Figure 1. 9 : Schéma d'une installation d'hydrodistillation assisté par micro-ondes (Golmakani, 2008)	28
Figure 1. 10 : Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes (Sahraoui, 2012).....	29
Figure 1. 11 : Schéma de principe du procédé d'extraction sans solvant assisté par micro- ondes (Chemat et al, 2004).....	30
Figure 1. 12 : Principe d'extraction au CO ₂ supercritique	31
Figure 3. 1 : Le rendement en huile d'artémisie en fonction du numéro d'échantillon à différents débits de vapeur (Masango, 2005).....	60
Figure 3. 2 : Variation de la dérivée première du rendement en fonction du temps d'extraction	61
Figure 3. 3 : Variation de la concentration de l'huile essentielle de genièvre en phase fluide en fonction du temps d'extraction.....	62
Figure 3. 4 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de genévrier par hydrodistillation (Milojevic et al, 2008).....	62
Figure 3. 5 : Simulation de la variation de concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Milojevic et al, 2008).	63
Figure 3. 6 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur : (a) la constante de vitesse de transfert de matière (b) le rendement en huile à l'équilibre. (Milojevic et al, 2008)	64
Figure 3. 7 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle des baies de genièvre par hydrodistillation (Pavicevic et al, 2015)	65
Figure 3. 8 : Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Pavicevic et al, 2015).....	65
Figure 3. 9 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de rhizome par hydrodistillation (Peng et al, 2012).	66
Figure 3. 10 : Simulation de la variation de concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Peng et al, 2012).....	67

Figure 3. 11 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière. (b) le rendement à l'équilibre (Peng et al, 2012).	68
Figure 3. 12 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Cerpa et al, 2008).....	69
Figure 3. 13 : Simulation de la variation de concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Cerpa et al, 2008) ...	69
Figure 3. 14 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière. (b) le rendement à l'équilibre (Cerpa et al, 2008).....	71
Figure 3. 15 :Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Masango, 2005).	71
Figure 3. 16 : Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Masango, 2005).....	72
Figure 3. 17 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de romarin par entrainement à la vapeur d'eau (Malekydozzadeh et al, 2012).	73
Figure 3. 18 : Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Malekydozzadeh et al, 2012).	74
Figure 3. 19 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière. (b) le rendement à l'équilibre (Malekydozzadeh et al, 2012)	75
Figure 3. 20 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de romarin par entrainement à la vapeur d'eau (Malekydozzadeh et al, 2013)	76
Figure 3. 21 : Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Malekydozzadeh et al, 2013)	76
Figure 3. 22 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière. (b) le rendement à l'équilibre (Malekydozzadeh et al,2013)	77
Figure 3. 23 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Sahraoui et al, 2012)	78
Figure 3. 24 : Simulation de la concentration en phase vapeur par le modèle du pseudo 1er ordre en fonction du temps (Sahraoui et al, 2012)	78
Figure 3. 25 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière (b) le rendement à l'équilibre d'eau (Sahraoui et al, 2012).....	79
Figure 3. 26 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle à partir du thym par HD et MAHD (Golmakani et Rezaei, 2008).....	80
Figure 3. 27 : Simulation de la variation de la vitesse d'extraction par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps. (Golmakani et Rezaei, 2008).....	81
Figure 3. 28 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle des baies de genièvre par hydrodistillation et hydrodistillation assistée par micro-ondes (Pavicevic et al, 2015).....	82

Figure 3. 29 :Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Pavicevic et al, 2015).....	83
Figure 3. 30 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière. (b) le rendement à l'équilibre .	84
Figure 3. 31 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de Magnolia sieboldii (Chen et al, 2015).....	85
Figure 3. 32 : Simulation de la variation de la vitesse d'extraction par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Chen et al, 2015).....	85
Figure 3. 33 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de lavande (Chemat et al, 2006) .	87
Figure 3. 34 : Simulation de la variation de vitesse d'extraction par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Chemat et al, 2006).....	87
Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (3.35).....	88
Figure 3. 36 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de lavande (Chemat et al, 2013) .	89
Figure 3. 37 : Simulation de la variation de concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Chemat et al, 2013)	89
Figure 3. 38 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle d'orange (Farhat et al, 2011)	91
Figure 3.39 : Simulation de la variation de concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Farhat et al, 2011) ..	91
Figure 3.40 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de lavande par MSD et SD (Sahraoui et al, 2012)	93
Figure 3.41 : Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Sahraoui et al, 2012)	93
Figure 4.1 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Milojevic et al, 2008).....	102
Figure 4.2 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Milojevic et al, 2008).....	102
Figure 4.3: Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Milojevic et al ,2008)..	103
Figure 4.4 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Milojevic et al, 2008).....	104
Figure 4.5 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Pavicevic et al, 2015).....	105
Figure 4.6: Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Pavicevic et al, 2015).....	106
Figure 4.7 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Pavicevic et al, 2015).....	106
Figure 4.8 : Paramètres des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Pavicevic et al, 2015).	106
Figure 4.9 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Pavicevic et al, 2015).	107
Figure 4.10 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Peng et al, 2012)	108
Figure 4.11 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Peng et al, 2012)	109

Figure 4.12 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à 2 constantes de temps (Peng et al, 2012).	109
Figure 4.13 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Peng et al, 2012)	109
Figure 4.14 : Simulation de la cinétique d'extraction par le modèle 2 (Peng et al, 2012)	110
Figure 4.15 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Cerpa et al, 2008).....	111
Figure 4.16 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Cerpa et al, 2008)	112
Figure 4.17 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Cerpa et al, 2008).....	112
Figure 4.18 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Cerpa et al, 2008).....	112
Figure 4.19 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Cerpa et al, 2008).....	113
Figure 4.20 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Masango, 2005).....	114
Figure 4.21 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Masango, 2005).	115
Figure 4.22 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Masango, 2005).....	115
Figure 4.23 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Masango, 2005).	115
Figure 4.24 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Masango, 2005).	116
Figure 4.25 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Malekydozzadehet al, 2012)	117
Figure 4.26 : Simulation de la cinétique d'extraction par le modèle de Babu (Malekydozzadeh et al, 2012)	118
Figure 4.27 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Malekydozzadeh et al, 2012)	118
Figure 4.28 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Malekydozzadeh et al, 2012).....	118
Figure 4.29 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Malekydozzadeh et al, 2012).....	119
Figure 4.30 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Malekydozzadeh et al, 2013)	120
Figure 4.31 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Malekydozzadeh et al, 2013)	121
Figure 4.32 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Malekydozzadeh et al, 2013)	121
Figure 4.33 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Malekydozzadeh et al, 2013).....	121
Figure 3.34 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Malekydozzadeh et al, 2013).....	123
Figure 4.35 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Sahraoui et al, 2012)	124
Figure 4.36 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Sahraoui et al, 2012)	124
Figure 4.37 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Sahraoui et al, 2012).....	125

Figure 4.38 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Sahraoui et al, 2012)	125
Figure 4.39 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Sahraoui et al, 2012)	127
Figure 4.40 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MAHD (Golmakani et Rezaei, 2008).....	128
Figure 4.41 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la HD (Golmakani et Rezaei, 2008)	128
Figure 4.42 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la HD et MAHD par le modèle 2 (Golmakani et Rezaei, 2008).....	129
Figure 4.43 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Pavicevic et al, 2015).....	130
Figure 4.44 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu(Pavicevic et al,2015).....	131
Figure 4.45 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Pavicevic et al, 2015).....	131
Figure 4.46 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Pavicevic et al, 2015).	131
Figure 4.47 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Pavicevic et al, 2015)	133
Figure 4.48 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MAHD (Chen et al, 2015)	134
Figure 4.49 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la HD (Chen et al, 2015).....	134
Figure 4.50 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Chen et al, 2015).....	135
Figure 4.51 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MASD (Chemat et al, 2006)...	136
Figure 4.52 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la SD (Chemat et al, 2006).	137
Figure 5.53 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Chemat et al, 2006)..	138
Figure 4.54 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MASD (Chemat et al, 2013)...	139
Figure 4.55 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la SD (Chemat et al, 2013).	139
Figure 4.56 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Chemat et al, 2013)..	140
Figure 4.57 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MSDF (Farhat et al, 2011).....	141
Figure 4.58 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la SDF (Farhat et al, 2011)	141
Figure 4.59 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Farhat et al, 2011). ...	143
Figure 4.60 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MASD (Sahraoui et al, 2012). .	143
Figure 4.61 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MASD (Sahraoui et al, 2012). .	144
Figure 4.62 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MASD (Sahraoui et al, 2012). .	145
Figure 4. 63 : Structure d'une fleur de lavande observée au microscope électronique avant extraction (Sahraoui et al, 2012)	146
Figure 4. 64 : Structure d'une fleur de lavande observée au microscope électronique après extraction (a) SD, (b) MASD (Sahraoui, 2012)	146

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

<i>A</i>	Aire d'échange de la phase solide, [m ²] (modèle de Mafarat et Beliard)
<i>a</i>₀	La surface spécifique du lit [m ² / m ³] (modèle de Xavier, 2011)
<i>b</i>	Paramètre du modèle de (Milojevic et al, 2008)
<i>b</i>	Le facteur pré-exponentiel (modèle de Benyoussef, 2015)
<i>C</i>*	La concentration massique dans la phase vapeur à l'interface huile-vapeur [mg/L]
<i>C</i>₀	La concentration du soluté dans la phase liquide qui entoure la particule solide [mg/L]
<i>C</i>_j	Concentration du constituant j [mg/L]
<i>C</i>_s	Concentration de la phase solide en soluté [kg/kg] (modèle de Mafarat et Beliard)
<i>C</i>_l	Concentration de la phase liquide en soluté [kg/kg] (modèle de Mafarat et Beliard)
<i>C</i>_s	La concentration du soluté la surface de la plaque [mg/L]
<i>C</i>_f	La concentration de l'huile en phase vapeur [kg d'huile /kg de vapeur]
<i>C</i>_e	La concentration de l'huile dans l'eau [kg d'huile /kg d'eau]
<i>C</i>_c	La concentration de l'huile à la surface de la matière végétale [kg d'huile /kg de MV]
<i>Da</i>	Coefficient de diffusion apparent [cm ² /s]
<i>D</i>_{jk}	Coefficient de diffusion de j dans k [cm ² /min]
<i>D</i>_{sp}	Débit spécifique [kg/kg]
<i>F</i>	Fraction de l'huile essentielle dans les cellules externes
<i>G</i>	la fraction initiale de l'extrait dans les cellules ouvertes
<i>GW</i>	Masse de l'huile à l'intérieur des trichomes [g] (modèle de Cerpa et al, 2008)
<i>J</i>_j	Flux diffusionnel du composant j [mol/cm ² .s]
<i>K</i>	Coefficient de transfert de matière coté fluide [cm/min]
<i>k</i>	Paramètre du modèle de Koul (2004) [s ⁻¹]
<i>k</i>_s	Coefficient de transfert dans la phase solide [m/s] (modèle de Xavier, 2011)
<i>K</i>_g	Le coefficient de transfert de matière [cm/min]

K_{tr}	constante cinétique d'exsudation [min^{-1}] (modèle de Cerpa et al, 2008)
L	L'épaisseur de la plaque [cm]
m	constante d'équilibre (modèle de Benyoussef et al, 2002)
m	La quantité de l'huile essentielle résiduelle [kg] (modèle de Koul, 2004)
m_0	Quantité initiale de l'huile essentielle dans le solide [kg] (modèle de Koul, 2004)
\dot{m}	Débit massique de transfert du soluté [kg/kg.s] (modèle de Mafarat et Beliard)
M_w	La masse molaire moyenne de l'huile essentielle [g/mol] (modèle de Cerpa et al, 2008)
$m_A(t)$	La masse d'huile extraite à un instant t [g] (modèle de Cassel, 2008)
$m_i^{os \rightarrow vp}$	Le flux de matière de l'interface vers la vapeur pour le composé i [g/min]
N_j	Densité de flux de matière [$\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$]
N	Masse de la matière végétale [kg] (modèle de Sovova et Aleksovski, 2006)
$P^{0,os}$	Pression de vapeur totale [kPa]
P_i^0	Pression de vapeur du composé i [kPa]
P	Coefficient de partage entre la phase solide et la phase liquide
Q	Débit de vapeur [kg/s]
q_∞	Masse totale de soluté diffusé [g]
q_∞	Le rendement en huile à l'équilibre [g/g]
q_0	La concentration initiale moyenne de l'huile essentielle présente dans les baies [g/g]
q_p	La concentration massique de l'huile dans la particule [g/g]
q_w	La quantité d'huile superficielle [g/g] (modèle de Milojevic et al, 2008)
q'	le débit spécifique [g/g de solvant] (modèle de Barros et al, 2016)
$q(t)$	Masse de soluté diffusé à l'instant t
r_j	Vitesse de création de l'espèce j dans le bilan de matière
S^{os}	La surface d'échange [cm^2]
t_0	Temps pour lequel le rendement est de 50 % [min]
t_r	Le temps de séjour [s]

t_f	temps caractéristique du transfert de masse de la phase fluide [s]
\vec{T}_j	Flux de transport [mol/cm ² .s]
X_f	Concentration du soluté lié chimiquement, % de matière végétale sèche (modèle de Benyoussef et al, 2002)
X_l	Concentration du soluté libre, % de matière végétale sèche
x_i	Concentration de l'huile dans les cellules intactes [g d'huile/ kg de matière végétale]
x_b	Concentration de l'huile dans les cellules cassées [g d'huile/ kg de matière végétale] [g d'huile/ kg d'eau]
x_s	Concentration de l'huile essentielle dans le courant liquide de recyclage
x_u	Concentration de l'huile dans le solide avant traitement [g d'huile/ kg de matière végétale]
x_v	Concentration de l'huile dans la phase vapeur [g d'huile/ kg d'eau]
x_w	Concentration de l'huile dans l'eau bouillante [g d'huile/ kg d'eau]
x_μ	le rendement d'extraction asymptotique (%)
Y^*	La fraction massique du soluté à l'équilibre
y_∞	Rendement en huile essentielle à l'équilibre
y_{sat}	la solubilité (modèle de Barros et al, 2016)
$y(t)$	Rendement en huile essentielle à l'instant t
β_n	Les paramètres adimensionnels des équations de Crank
ε	La porosité du lit de particules
λ	Le rapport volume sur surface [m] (modèle de Sovova et Aleksovski, 2006)
HE	Huile essentielle
HD	Hydrodistillation
MAHD	Hydrodistillation assistée par micro-ondes
SD	Entrainement à la vapeur d'eau
MASD	Entrainement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes
SDF	hydrodiffusion
MSDF	hydrodiffusion assistée par micro-ondes

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières années, le secteur des huiles essentielles a bénéficié d'une croissance rapide, soutenu en particulier par l'étendue et la diversité des secteurs d'application de ces extraits naturels.

En vue de cette croissance, la mise en œuvre industrielle de procédé plus préformant devient une nécessité, d'où l'intérêt de connaître les processus de transfert de matière qui se déroulent lors de l'extraction. La compréhension de ce mécanisme ne peut se faire que par le biais d'une modélisation permettant d'exprimer l'évolution du rendement en fonction de divers paramètres aussi bien liés au substrat végétal lui-même qu'au procédé.

La plupart des modèles rapportés dans la littérature décrivant la cinétique d'extraction suggèrent que l'extraction des huiles essentielles est gouvernée par des phénomènes de diffusion. Cependant, d'autres travaux plus récents supposent l'existence d'un phénomène de surface parallèle au phénomène de diffusion.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'influence du débit de vapeur sur les cinétiques d'extraction des huiles essentielles par divers techniques conventionnelles et assistées par micro-ondes.

Le présent travail propose une nouvelle approche de modélisation du transfert de matière basée sur la variation de la concentration en phase vapeur, la démarche adoptée consiste à rassembler les cinétiques d'extraction des huiles essentielles de différentes plantes dans une base de données pour pouvoir déterminer cette concentration.

Cette approche a permis l'établissement de modèles capable de simuler les cinétiques d'extraction solide-liquide.

Ainsi, notre travail est structuré en quatre chapitres:

Le premier chapitre, est consacré principalement aux huiles essentielles et leurs méthodes d'extraction.

Dans le deuxième chapitre, des rappels théoriques sur le transfert de matière et quelques travaux modélisant l'extraction solide-liquide ont été présentés.

La constitution d'une base de données des cinétiques d'extraction des essences végétales a fait l'objet du troisième chapitre.

Enfin le dernier chapitre, nous l'avons dédié à la proposition et à l'application de modèles de transfert de matière permettant de mettre en évidence les étapes du mécanisme de transfert lors de l'extraction des huiles essentielles.

Chapitre 1

Généralités sur les huiles essentielles

1.1 Introduction

Les huiles essentielles sont de plus en plus reconnues pour leurs bienfaits sur le bien-être et la santé. Utilisées à des fins multiples, depuis la plus haute antiquité, ces substances offrent de nombreux avantages, en termes de qualité et d'impact environnemental.

Le présent chapitre est consacré aux huiles essentielles (définition, composition chimique,...), procédés d'extraction traditionnels et innovants ainsi qu'aux principales utilisations des huiles essentielles.

1.2 Les huiles essentielles

1.2.1 Définition

L'Association Française de Normalisation (AFNOR, 2000), a défini les huiles essentielles comme étant des produits obtenus soit à partir de matières premières naturelles par distillation à l'eau ou à la vapeur d'eau, soit à partir des fruits de Citrus par des procédés mécaniques et qui sont séparés de la phase aqueuse par des procédés physiques.

L'Encyclopédie Funk et Wagnalls (Funk et Wagnalls, 2004) décrit les huiles essentielles comme des liquides volatils, la plupart du temps insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles végétales et minérales. Elles sont habituellement non huileuses au contact de la peau. Leurs composants peuvent être regroupés en six classes selon leur structure chimique :

- Les hydrocarbures, tel que le limonène dans l'huile de citron;
- Les alcools, tel que le bornéol dans le camphrier de Bornéo;
- Les esters, tel que le salicylate de méthyle dans l'huile de wintergreen;
- Les aldéhydes, tel que l'aldéhyde benzoïque dans l'huile d'amandes amères;
- Les cétones, telle que la menthone dans l'huile de menthe poivrée;
- Les lactones et oxydes, telle que la coumarine des haricots de Tonka. »

1.2.2 Localisation de l'huile essentielle au sein de la plante

Toutes les parties des plantes aromatiques, tous leurs organes végétaux, peuvent contenir de l'huile essentielle (Bruneton, 1993).

- les fleurs par exemples: oranger, rose, lavande ; le bouton floral (girofle) ou les bractées (ylang-ylang)
- les feuilles, exemples : eucalyptus, menthe, thym, laurier, sarriette, sauge, aiguilles de pin et sapin
- les organes souterrains, exemples : racines (vétiver), rhizomes (gingembre, acore)
- les fruits, exemples : fenouil, anis, épicarpes des Citrus
- les graines : noix de muscade
- le bois et les écorces, exemples : cannelle, santal, bois de rose

Les huiles essentielles sont synthétisées dans le cytoplasme des cellules végétales spécialisées. Elles s'accumulent en général dans des structures glandulaires variables suivant les familles botaniques. Elles sont localisées en surface sous la cuticule pour une sécrétion exogène ou en profondeur dans les tissus parenchymateux pour une sécrétion endogène (Guenther, 1948).

Ces structures peuvent être des cellules sécrétrices (Lauraceae, Magnoliaceae, Zingiberaceae), des poils sécréteurs (Labiaceae et Geraniaceae), des poches sécrétrices (Myrtaceae et Rutaceae) ou des canaux sécréteurs (Ombeliffereae et Conifereae) (Gilly, 2005).

La teneur des plantes en huiles essentielles est faible ; elle est de l'ordre de 1 à 3 % à l'exception du clou de Girofle (14 à 19 %), du Macis (10 à 13 %), de la noix de muscade (8 à 9 %) et de la Cardamome (4 à 10 %)

Parmi les familles végétales les plus productrices d'huiles essentielles, on distingue les Labiaceae (famille du thym, de la lavande, de la menthe, du basilic etc..), les Asteraceae (camomille, absinthe...), les Myrtaceae (eucalyptus, melaleuca, myrte, girofle...), les Lauraceae (cannelle, laurier...).

1.2.3 Propriétés physiques

Les huiles essentielles sont généralement liquides à température ordinaire. Elles sont incolores ou jaune pâle, volatiles, odorantes et inflammables (Wichtk, 1999). Leurs densités sont inférieures à « 1 » sauf exceptions (huiles essentielles de Cannelle, girofle en particulier). Elles ne sont pas solubles dans l'eau mais en revanche elles le sont dans les solvants organiques et huiles végétales (Bruneton, 1995).

L'indice de réfraction des huiles essentielles est souvent utilisé pour l'identification et comme critère de pureté des huiles essentielles et de composés liquides divers. Chaque substance a son indice de réfraction spécifique.

1.3 Les techniques d'extraction des huiles essentielles

1.3.1 Entraînement à la vapeur d'eau

Datant de plus d'un millénaire, il s'agit de la méthode la plus ancienne et la plus utilisée pour obtenir une huile essentielle de qualité (Likens, 1964). Elle consiste à faire passer un courant de vapeur d'eau dans une cuve contenant les plantes. Sous l'action de l'humidité et de la chaleur les huiles essentielles volatiles se libèrent. Ensuite cette vapeur d'eau et d'huile essentielle passe dans un serpentín refroidi par de l'eau. La vapeur se condense alors dans le serpentín, et retourne à l'état liquide. Ce liquide, mélange d'eau et d'huile essentielle est recueilli dans un essencier qui sépare les deux éléments. En effet, l'huile essentielle est non miscible à l'eau et plus légère donc elle se retrouve dans la partie supérieure de l'essencier (Crouzet, 1996).

L'ensemble du dispositif utilisé pour l'entraînement à la vapeur d'eau est nommé l'alambic. Ce dispositif est composé d'une cuve dans laquelle on place les plantes à distiller. Les plantes sont dissociées de l'eau dans la même cuve. La cuve est chauffée et recouverte par un chapiteau qui est prolongé par un col de cygne, celui-ci est raccordé à un serpentin de refroidissement. Pour cela, celui-ci est plongé dans une cuve d'eau froide. Le serpentin débouche sur l'essencier, muni de deux robinets. Celui du bas permet de recueillir l'hydrolat ou eau florale et celui du haut l'huile essentielle.

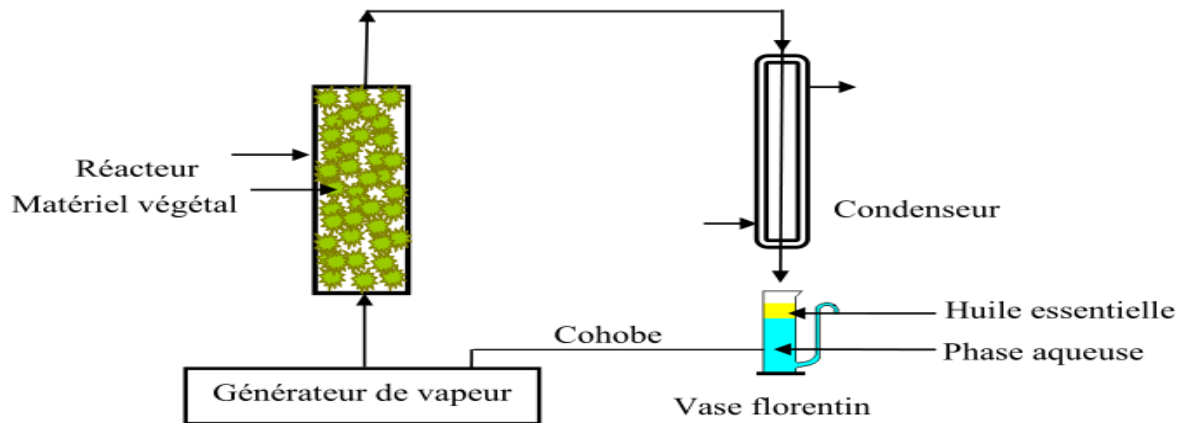


Figure 1. 1 : Schéma d'une installation d'entraînement à la vapeur (Sahraoui, 2012)

1.3.2 L'hydrodiffusion

Ce procédé a été breveté par SCHMIDT SA (Schmidt, 1981). Le principe de l'hydrodiffusion est similaire à celui de l'entraînement seulement dans le cas de l'hydrodiffusion, le flux de vapeur n'est pas ascendant mais descendant.

Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodiffusion présente l'avantage de ne pas mettre en contact le matériel végétal et l'eau. De plus, l'hydrodiffusion permet une économie d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation et donc à la réduction de la consommation de vapeur.

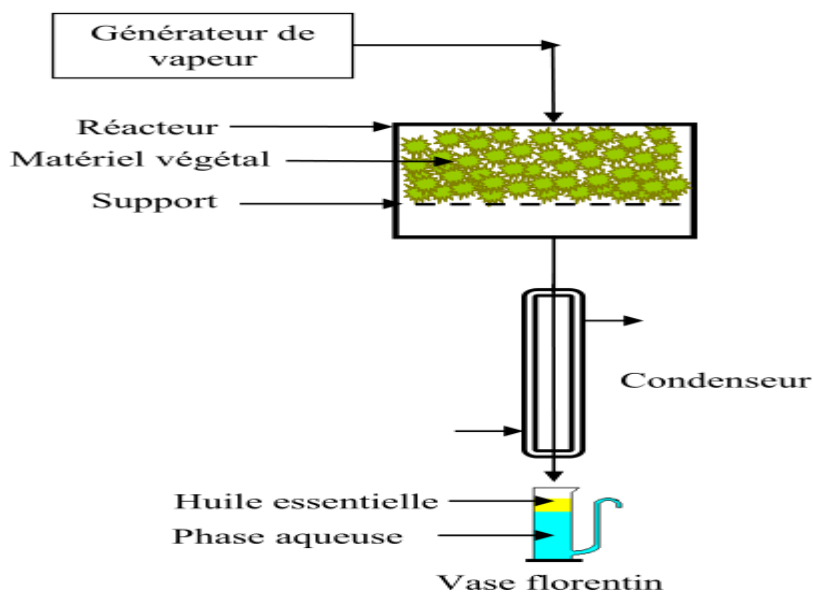


Figure 1. 2 : Schéma d'une installation d'hydrodiffusion (Sahraoui, 2012)

1.3.3 Hydrodistillation

L'hydrodistillation proprement dite, est la méthode normée pour l'extraction d'une huile essentielle, ainsi que pour le contrôle de qualité. Le principe de l'hydrodistillation correspond à une distillation hétérogène. Le procédé consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau. L'ensemble est ensuite porté à ébullition généralement à pression atmosphérique (Fernandez et Casale, 2015). Ainsi, à pression atmosphérique, le mélange «eau-huile » distille à 100 °C.

La chaleur permet l'éclatement et la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales. Ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau, un mélange azéotropique.

La distillation peut s'effectuer avec ou sans recyclage (cohobage) de la phase aqueuse obtenue lors de la décantation. Et la durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre plusieurs heures selon le matériel utilisé et la matière végétale à traiter.

Afin de traiter certaines matières premières dont les constituants ne peuvent être entraînés par la vapeur à pression atmosphérique du fait de leur masse moléculaire élevée, par exemple le santal, le girofle, les rhizomes de vétiver, de gingembre ou d'iris, et pour lesquelles, il est difficile d'extraire l'huile essentielle (Bocchio, 1985), l'hydrodistillation à pression réduite représente une bonne alternative.

Bien que le procédé sous pression conduise à une amélioration du rapport d'entraînement donc à des économies d'énergie, l'influence d'une température élevée (supérieure à 100°C) sur la qualité de l'huile essentielle donne lieu à certains artéfacts. D'autre part, le prix et les contraintes des équipements nécessaires contribuent à freiner l'utilisation du procédé (Tournalre, 1980).

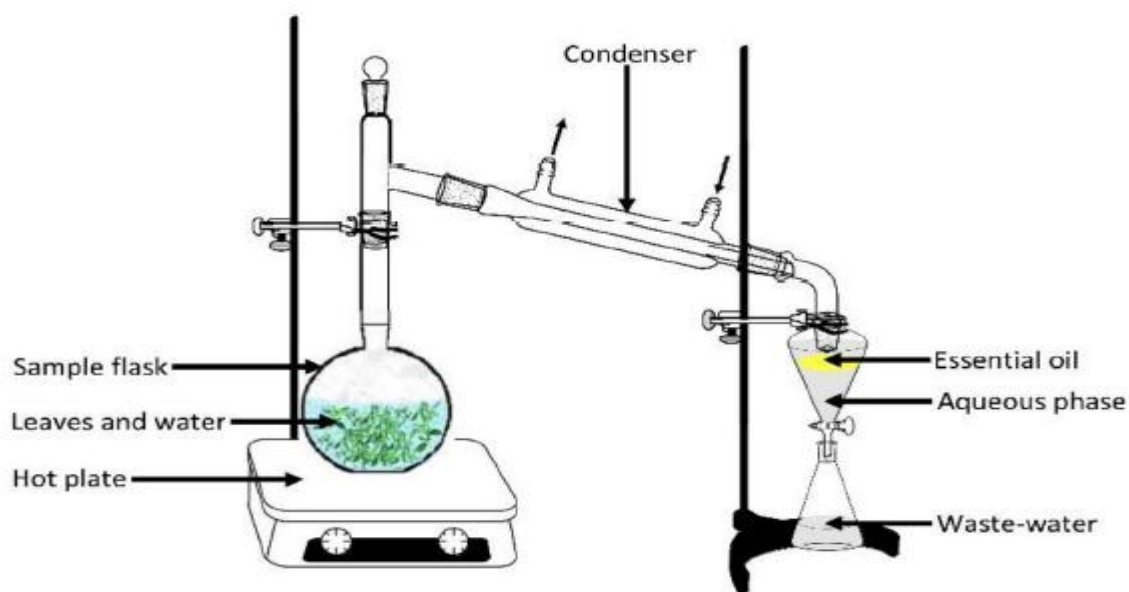


Figure 1. 3 : Schéma d'une installation d'hydrodistillation (Kusuma et al, 2015)

1.3.4 La turbodistillation

L'hydrodistillation accélérée en discontinu a été développée en France par la Société DCF-AROMAPROCESS (Martel, 1977). Son objectif est de limiter les inconvénients d'une longue durée d'extraction ou d'une surpression.

Pour activer la distillation à pression atmosphérique, l'alambic est équipé d'une turbine qui permet d'une part, la dilacération des matières végétales, d'autre part une agitation turbulente, d'où un meilleur coefficient de transfert thermique et une augmentation de la surface de vaporisation. Cette technique est prédestinée aux matières premières végétales difficiles à traiter (les racines, les ligneux ou les graines, exemple : badiane de Chine ou les graines de céleri).

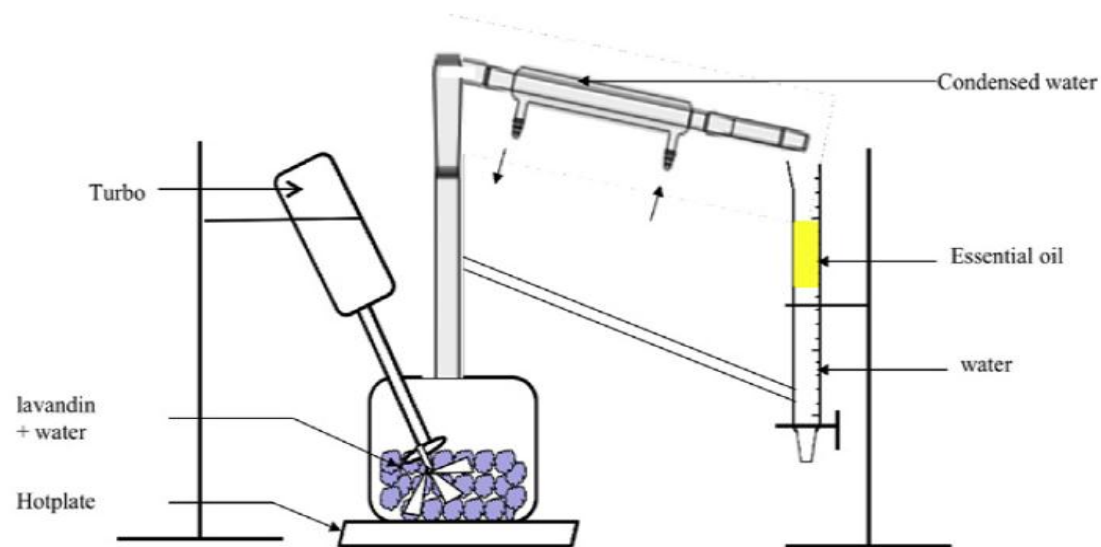


Figure 1. 4 : Schéma de principe de la turbodistillation (Chemat et al, 2013)

1.3.5 Distillation « sèche »

La distillation « sèche », aussi appelée distillation destructive, est utilisée pour la séparation des produits chimiques liquides contenus dans des matériaux solides. On peut ainsi obtenir, à partir du bois, par calcination, de la créosote (mélange de phénols), de l'alcool méthylique et de nombreux autres produits. Un avantage certain au niveau de la qualité, Les rendements extrêmement faibles.

1.3.6 Expression à froid

Cette technique s'applique aux huiles citronnées et agrumes (comme le citron, l'orange, la mandarine). Les écorces ou les zestes sont pressés par une machine ou à la main pour en recueillir les huiles. L'extrait alors recueilli se nomme « essence aromatique » et non « huile essentielle » car il n'y a aucune modification chimique.

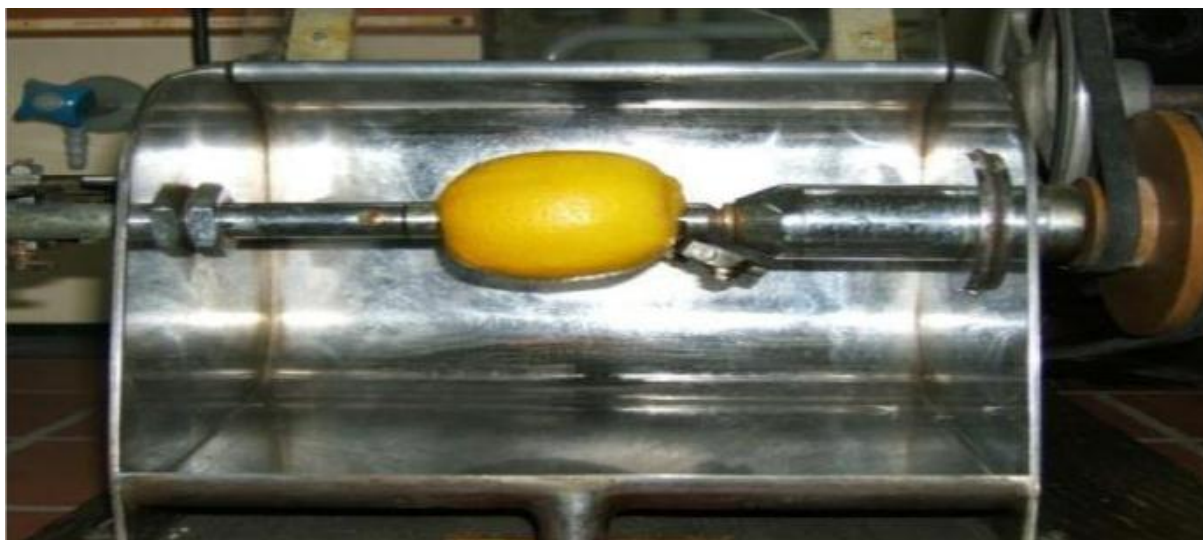


Figure 1. 5 : Appareil d'expression à froid (Farhat et al, 2007)

1.3.7 L'extraction par solvants

La technique d'extraction par solvant, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. Le produit ainsi obtenu est appelé « concrète ». 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, on obtient une « absolue ».

L'extraction par solvant organique volatil reste très pratiquée. Les solvants les plus utilisés à l'heure actuelle sont l'hexane, cyclohexane, l'éthanol moins fréquemment le dichlorométhane et l'acétone. Les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation. Cette technique d'extraction a été récemment combinée aux micro-ondes et aux ultra-sons.

1.3.8 L'extraction assistée par chauffage micro-ondes

L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée de distillation (ramenée à quelques minutes) et incrémente le rendement d'extrait. Cependant l'irradiation d'un volume important pose des problèmes techniques.

1.3.8.1 Le chauffage micro-ondes

Le transfert de chaleur sous chauffage micro-ondes est complètement inversé par rapport au chauffage conventionnel. Le transfert de chaleur classique se transmet de l'extérieur vers l'intérieur du récipient. Sous chauffage micro-ondes, le volume traité devient lui même source de chaleur. On parle de dégagement de la chaleur de l'intérieur vers l'extérieur du récipient.

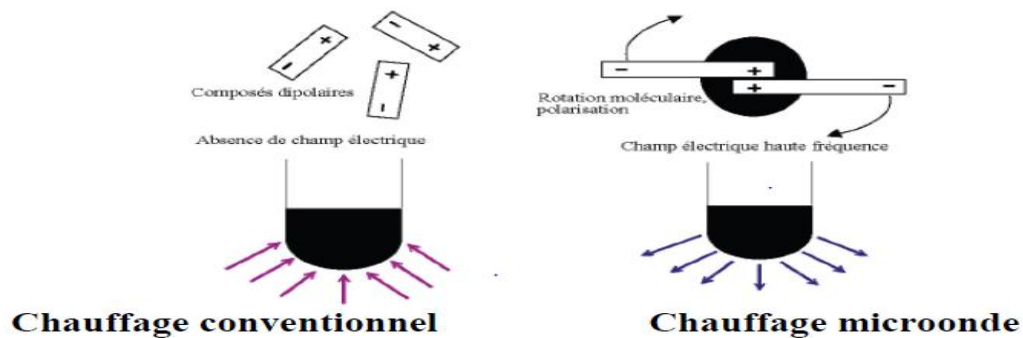


Figure 1. 6 : Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage (Lucchesi, 2005)

1.3.8.2 Extraction par solvant assistée par micro-ondes

La méthode d'extraction par solvant assistée par micro-ondes a été mise au point par l'équipe canadienne de Paré et ses collaborateurs (Paré et al, 1990). Celle-ci a déposé le premier brevet européen sur l'extraction de produits naturels assistée par micro-ondes. Ces auteurs proposaient de traiter sous micro-ondes un solide, sec ou humide, en contact avec un solvant partiellement ou totalement transparent aux micro-ondes qui permettent d'accélérer la cinétique d'extraction et de réduire le rapport solvant/charge.

Des essais effectués par cette nouvelle technique notamment sur la menthe, ont souligné le gain de temps ainsi que la similitude de la qualité des produits à ceux obtenus par entraînement à la vapeur classique. De nombreux brevets seront déposés alors par Paré et son équipe tant au niveau américain qu'au niveau européen (Paré et al, 1990 ; Paré et al, 1991 ; Paré, 1994). Le procédé original sera par la suite quelque peu modifié et enrichi et sera dénommé : MAP (Microwave Assisted Process). Il a pour vocation d'être une méthode d'extraction utilisable pour un grand nombre de matrices solides ou liquides telles que les végétaux mais aussi les tissus animaux, les sols, les cosmétiques ou les eaux polluées.

Actuellement l'extraction assistée par micro-ondes (MAE : Microwave Assisted Extraction) est actuellement très généralement citée dans la littérature (Eskilsson et Bjorklund, 2000). En réalité, la MAE et MAP sont toutes les deux des techniques d'extraction par solvant assistée par micro-ondes. A titre d'exemple, un pilote d'extraction des épices et aromates par la technique MAP est présenté dans la figure (1.7) suivante:

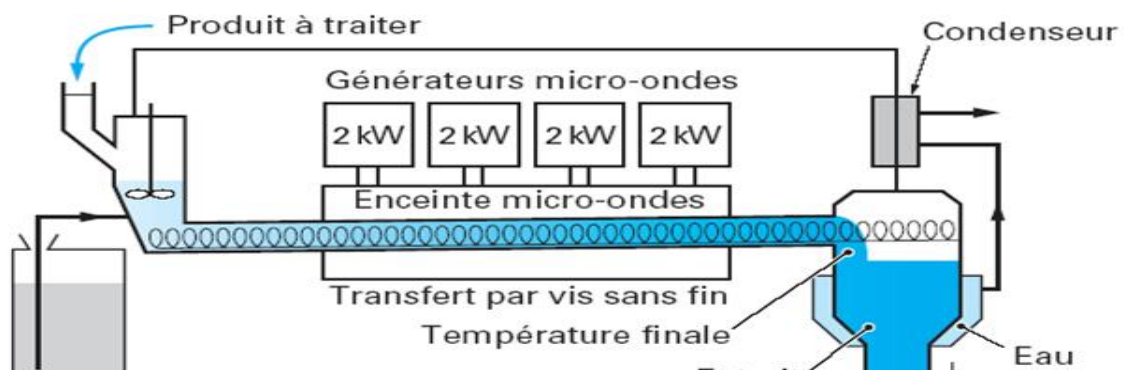


Figure 1. 7 : Un pilote d'extraction des épices et aromates par la technique MAP

1.3.8.3 Entraînement à l'air assisté par micro-ondes

En 1989, Craveiro et ses collaborateurs (Craveiro et al, 1989), ont proposé une technique originale d'extraction de l'huile essentielle de *Lippiasidoides* par chauffage micro-ondes sans solvant en utilisant un compresseur à air. L'huile essentielle extraite en 5 minutes sous chauffage micro-ondes était présentée comme qualitativement identique à celle obtenue en 90 minutes par entraînement à la vapeur. Le système proposé est inspiré du procédé d'entraînement à la vapeur d'eau classique. Il se compose en fait de trois parties : un compresseur envoyant de l'air dans le ballon où se trouve la matière végétale placée dans un four micro-ondes domestique, comme la montre la figure ci-dessous :

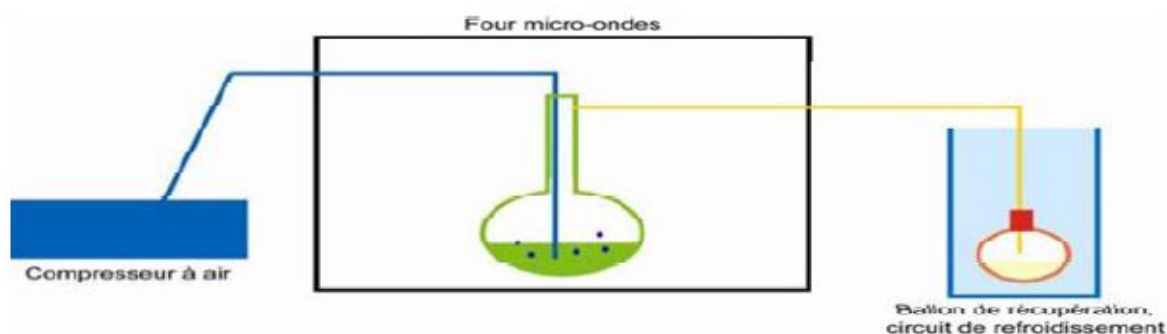


Figure 1. 8 : Schéma d'une installation d'entraînement à l'air assisté par micro-ondes (Lucchesi, 2005)

1.3.8.4 Hydrodistillation assistée par micro-ondes

Récemment, Stashenko et ses collaborateurs (Stashenko et al, 2004), utilisent un procédé d'hydrodistillation par micro-ondes. Ce procédé basé entièrement sur le principe de l'hydrodistillation classique consiste à placer une partie du montage d'hydrodistillation dans le four à micro-ondes (Figure 1.9). Le matériel végétal est donc placé en présence d'une quantité d'eau suffisante dans un ballon disposé dans l'enceinte du four à micro-ondes. Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération des essences sont situés à l'extérieur du four. Les avantages cités par ces auteurs sont la rapidité et la similitude de la composition de l'huile par rapport à une hydrodistillation classique.

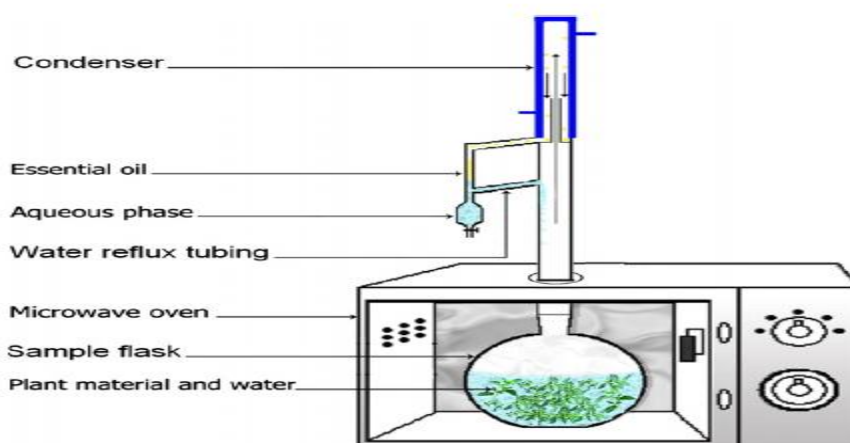


Figure 1. 9 : Schéma d'une installation d'hydrodistillation assistée par micro-ondes (Golmakani, 2008)

1.3.8.5 Entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes (MASD)

L'entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes (MASD) a été développé par Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al, 2008). Le 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.

Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération de l'huile essentielle sont placés à l'extérieur du four micro-ondes.

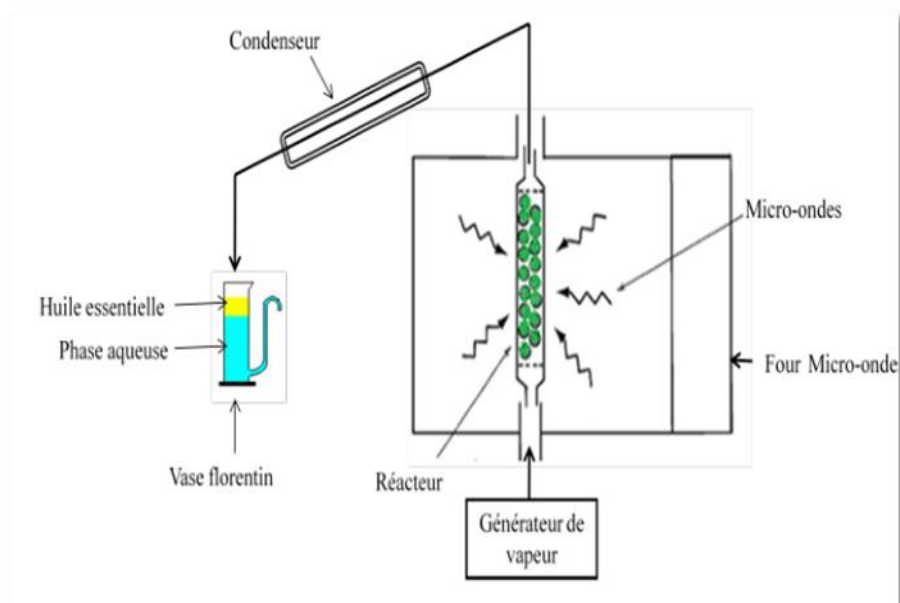


Figure 1. 10 : Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes (Sahraoui, 2012)

1.3.8.6 Procédé d'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (ESSAM)

En 2004, une méthode originale d'extraction des produits naturels assistée par micro-ondes à pression atmosphérique, sans solvant et sans eau a été développée et brevetée par Chemat et ses collaborateurs (Chemat et al, 2004), basée sur un principe relativement simple.

Cette méthode décrit une distillation sèche assistée par micro-ondes qui consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes sans ajouter ni eau ni solvant organique. Le chauffage de l'eau contenue dans la plante permet la rupture des glandes contenant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite à partir de l'eau de la matière végétale. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation de façon continue du distillat, composé d'eau et d'huile essentielle, et le retour de l'excès d'eau à l'intérieur du ballon afin de maintenir le taux d'humidité propre au matériel végétal (Figure 1.11).

La distillation sèche assistée par micro-ondes, a été appliquée à deux types de plantes, les épices et les herbes aromatiques par l'équipe de Lucchesi et ses collaborateurs (Lucchesi et al, 2005).

Pour les plantes aromatiques, après seulement 30 minutes d'extraction les rendements en huiles essentielles obtenus par ESSAM sont identiques à ceux obtenus après 6 heures d'hydrodistillation. D'un point de vue qualitatif, on retrouve dans les huiles essentielles obtenues par ESSAM une proportion plus importante de composés oxygénés, les plus valorisables sur le plan olfactif.

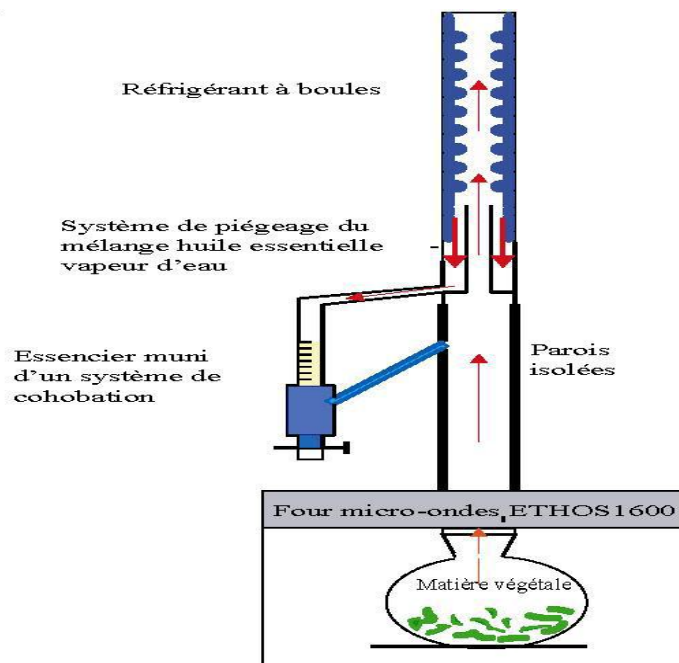


Figure 1. 11 : Schéma de principe du procédé d'extraction sans solvant assisté par micro-ondes (Chemat et al, 2004)

1.3.9 L'extraction au CO₂ supercritique

La technique d'extraction au CO₂ supercritique est tout simplement la technique d'extraction par solvant, mais utilisant le dioxyde de carbone à l'état supercritique comme solvant. N'importe quel fluide supercritique peut être utilisé comme solvant, mais sa faible température critique (31°C) fait du CO₂ un solvant facile à obtenir.

Au départ de l'extraction au CO₂ supercritique, les végétaux broyés sont placés dans des paniers cylindriques équipés de filtres aux deux extrémités. Les paniers sont ensuite placés dans l'extracteur, où une pompe assure la circulation du CO₂ à l'état supercritique. L'huile essentielle est alors dissoute dans le CO₂ sous forme de fluide. Celui-ci est ensuite rendu à l'état gazeux et se sépare du composé extrait, avant d'être envoyé dans le liquéfacteur pour être réutilisé.

L'avantage de travailler avec un fluide supercritique est que sa solubilité change selon sa température et sa pression. En réglant ces deux paramètres, on peut en faire d'un instant à l'autre un solvant pour deux espèces chimiques totalement différentes (Herrero, 2010).

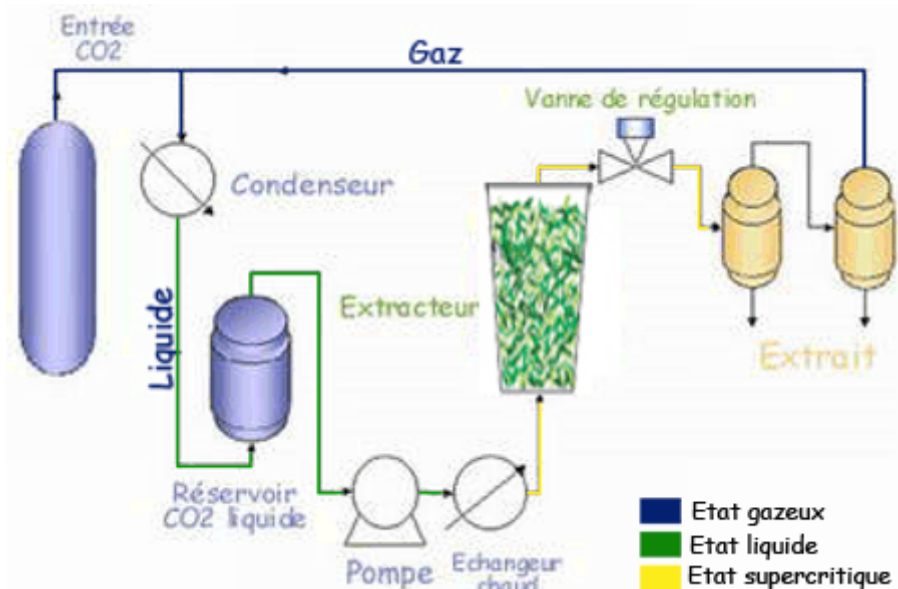


Figure 1. 12 : Principe d'extraction au CO₂ supercritique

1.4 Composition chimique

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes de différents constituants chimiques. Cependant, ces constituants peuvent être regroupés en deux grands groupes chimiques en fonction de leurs origines biogénétiques bien distinctes, il y a le groupe des terpénoïdes et des composés aromatiques (Teisseire, 1991).

Dans les huiles essentielles nous ne pouvons rencontrer que les terpènes (hydrocarbure de formule brute C₅H₈ produit par le métabolisme secondaire des plantes) les plus volatils. C'est à dire les terpènes dont la masse moléculaire n'est pas trop élevée (lamarti et al, 1994) comme :

- Les terpénoïdes sont en général très nettement dominants : monoterpènes et sesquiterpènes. Ils se présentent sous forme de carbures (myrcène, ocimène, bisabolène, caryophyllène...), d'alcools (géraniol, menthol, terpinéol...), d'aldéhydes (géraniol, santalal, citronellal...), de phénols (thymol, carvacrol...), de cétones (menthone, thuyone, pulégone, vétivone...), d'esters (acétate de linalyle, de menthyle, de cédryle ...), d'éther (cinéole) (Teisseire, 1991).

Ces terpénoïdes ont une structure acyclique ou cyclisée ; plus la chaîne carbonée est longue plus les cyclisations sont possibles.

- Les composés aromatiques sont moins fréquents mais néanmoins très importants : eugénol, anéthole, safrole, asarone, fenchone, myristicine, apiole (Teisseire, 1991).

Cependant la composition chimique d'une huile essentielle peut varier considérablement :

- dans une même plante selon les organes (feuille, fleur, fruit, bois)
- dans l'année selon la saison pour une même plante,

- selon les conditions de culture pour une même souche végétale (ensoleillement, humidité, longueur du jour, fertilité du sol),
- selon les races chimiques (ou chimiotypes) pour une même espèce (l'exemple classique est le thym avec 7 races chimiques).

Connaître avec exactitude les constituants d'une huile essentielle est fondamental, à la fois pour vérifier sa qualité, expliquer ses propriétés et prévoir sa toxicité potentielle.

1.5 Les utilisations des huiles essentielles

Il existe une grande variété d'huiles essentielles connues dans le monde et plusieurs milliers d'entre elles ont été caractérisées. Cependant, de ce nombre, une faible proportion seulement présente un intérêt commercial. Cela s'explique par la composition chimique des huiles, les différentes utilisations possibles et leur coût de production. On évalue qu'environ 300 produits naturels servent de matières premières pour l'industrie des parfums et des arômes (Bakkali et al, 2008).

Les huiles essentielles constituent une matière première destinée à divers secteurs d'activités (Balandrin, 1985) tels que la parfumerie, la cosmétologie, l'agro-alimentaire et l'industrie chimique. Deux industries se partagent le marché mondial florissant des huiles ; il s'agit de l'industrie agroalimentaire et la parfumerie.

1.5.1 Industrie pharmaceutiques et cosmétiques

Plus génériquement, la phytothérapie, ou l'art d'utiliser des substances issues des plantes dans la médecine, est connue de tous temps et de toutes civilisations tandis que la naissance de l'aromathérapie moderne (l'utilisation médicale des extraits aromatiques de plantes, et non d'éléments complets d'une plante) est attribuée au chimiste René Maurice Gattefossé, dans les années 1920.

Au niveau des effets et des utilisations dans les domaines pharmaceutiques et/ou cosmétiques, ils sont variés. Les huiles essentielles sont utilisées pour leurs différentes propriétés et effets thérapeutiques divers (Franchomme, 1990).

- les effets anti-infectieux; notamment sur les souches résistant à des antibiotiques récents. Parmi ces molécules antibactériennes les plus puissantes, nous pouvons citer: le Carvacrol, le Thymol et l'Eugénol, le Géraniol, le Linalol, Térpineol menthol, etc. Cette activité antivirale se retrouve surtout dans les huiles essentielles contenant des cétones, des monoterpénols ou certains aldéhydes ;
- des effets calmants et antispasmodiques; les aldéhydes (citral de la verveine,...), les esters (salicylate de méthyle,...) ;
- des effets antiparasitaires; surtout les phénols ;

- des effets anti-inflammatoires; selon le type de douleurs, on peut utiliser les esters, des alcools (menthol) ou des aldéhydes (cuminal).

1.5.2 L'industrie agro-alimentaire

L'industrie alimentaire utilise les huiles essentielles pour rehausser le goût des aliments, pour parfumer et colorer (Heath, 1981). Le secteur des boissons gazeuses s'avère un gros consommateur d'huiles. Aussi, les fabricants d'aliments préparés en effet l'utilisation des huiles essentielles dans les arômes alimentaires est en train de se développer énormément vu l'omniprésence des arômes. De nos jours, ils sont utilisés comme « rehausseurs » de goût dans divers produits comme les cafés, tabacs, thés, vins, yaourts...

Dans ce secteur, les volumes d'huiles essentielles peuvent être très importants. L'huile la plus utilisée dans le monde est l'huile essentielle d'orange.

1.5.3 Industries chimiques

Les industries chimiques utilisent les huiles essentielles comme matières premières pour la synthèse de principes actifs médicamenteux, de vitamines, de substances odorantes, et (Bruneton, 1993).

Les huiles essentielles entrent dans la composition des produits d'entretien et de dégraissage. Le d-limonène employé depuis cinquante ans comme arôme, est de plus en plus utilisé ces dernières années comme nettoyant et dégraissant. On le retrouve dans l'entretien mécanique, la fabrication de produits métalliques, le nettoyage du fuselage des avions et le nettoyage des modules de circuits imprimés (Dubey, 2008).

1.6 Conclusion

La composition chimique d'une huile essentielle est très complexe et soumise à de très nombreuses variables. Connaître avec exactitude les constituants d'une huile essentielle est fondamental, à la fois pour vérifier sa qualité, expliquer ses propriétés et prévoir sa toxicité potentielle.

En pratique il existe plusieurs méthodes d'extraction des huiles essentielles, cependant les plus courantes sont l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur et l'expression à froid dans le cas des agrumes. Le développement des nouvelles technologies telles que les microondes ont permis de minimiser considérablement le temps d'extraction.

Les industries, qu'elles soient cosmétiques, pharmaceutiques ou aromatiques sont très friandes d'huiles essentielles car ceux sont les produits les plus susceptibles pour ajouter des odeurs. Ceci s'explique par le fait qu'elles ont une forte volatilité, et qu'elles ne laissent aucune trace grasse. Dès lors, l'industrie agro-alimentaire s'en sert également afin d'incorporer des saveurs aux aliments.

Chapitre 2

Modèles de transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles

2.1 Introduction

La modélisation mathématique des cinétiques d'extraction permet de décrire les problèmes de transfert de matière qui sont généralement complexes par l'établissement de modèles à paramètres significatifs, permettant ainsi une meilleure compréhension du phénomène, une meilleure description de l'évolution du rendement d'extraction mais aussi l'optimisation des techniques utilisées.

L'objectif principal de ce deuxième chapitre, est de rapporter les travaux effectués par les différents auteurs qui se sont intéressés à la modélisation du transfert de matière entre phases lors de l'extraction des essences végétales et d'expliquer leurs approches du phénomène.

2.2 Généralité sur le transfert de matière

2.2.1 Transfert de matière

Le transfert de matières désigne le passage de toute espèce moléculaire d'une phase à une autre tendant à amener le système à l'équilibre thermodynamique. Si, par conséquent, un constituant prend naissance ou disparaît localement dans le mélange, il se produira un transfert de ce constituant de la partie la plus concentrée vers la partie la moins concentrée (Moulin, 1998).

L'émission où la disparition d'un ou plusieurs constituants peut être due, soit à une réaction chimique, soit à un phénomène physique du type dissolution. Dans les deux cas, il est important alors de connaître la vitesse à laquelle s'effectue le transfert de matière.

Cette vitesse de transfert est mesurée par le flux de matières transférées par unité de temps et par unité de surface d'interface. Elle dépend directement des écarts à l'équilibre, appelés potentiels de transfert globaux ou potentiels d'échange. Le potentiel de transfert particulier dans chaque phase s'exprime par la différence positive entre la concentration moyenne du soluté dans la phase et sa concentration à l'interface.

Toutefois, pour chaque expression définissant le potentiel d'échange correspond un coefficient de transfert, qui dépend essentiellement des propriétés physico-chimiques du système et des conditions hydrodynamiques.

2.2.2 Transfert de matière à travers une interface

Dans cette approche, la résistance au transfert de matière est considérée seulement dans les deux couches limites se trouvant de chaque côté de l'interface. Plusieurs modèles se basant sur cette approche ont été développés afin d'émettre une loi phénoménologique du transfert et relier le coefficient de transfert aux caractéristiques physico-chimiques des phases en présence et aux conditions hydrodynamiques de leur écoulement (Leybros, 1990).

Les plus connus sont :

- le modèle du double film, dû à Lewis et Withman (1924), suppose que le transfert de matière a lieu par diffusion moléculaire à travers un film stagnant ou par écoulement laminaire de chaque côté de l'interface. Au-delà, l'écoulement est turbulent, le gradient de concentration est donc linéaire dans les films et nul par ailleurs. L'interface ne présente pas de résistance au transfert de matière qui est en régime stationnaire ;
- le modèle de pénétration, proposé par Higbie (1935), suppose que le transfert de matière a lieu sur un court instant. Cette théorie fait appel à une diffusion en régime transitoire, l'interface est constituée par des éléments de liquide qui sont continuellement remplacés par d'autres éléments provenant du cœur du liquide ;
- le modèle du renouvellement de la surface, de Danckwerts (1951), fait également appel à la diffusion moléculaire en régime transitoire. Cependant, il considère que les éléments liquides ne séjournent pas tous pendant la même durée à l'interface et que la probabilité pour qu'un élément quitte l'interface ne dépend pas du temps pendant lequel il y a séjourné.

2.2.3 Lois de Fick

La diffusion moléculaire est souvent régie par les deux lois de Fick. La première qui exprime en régime permanent l'évolution d'un ensemble hétérogène d'atomes mal répartis dans l'espace vers un état d'équilibre plus stable. Et la seconde loi en régime transitoire, qui exprime quant à elle la variation de la concentration en fonction du temps.

- **Densité de flux de matière**

La première loi de Fick énonce que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration. Les idées de bases de cette loi ont d'abord concerné les liquides avant d'être généralisées pour les gaz et les solides. Ainsi, à température et pression constantes, la densité de flux de transfert s'exprime comme suit :

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

J : Densité de flux de transfert ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou bien $\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

C : Concentration de l'espèce diffusante ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ou $\text{mole} \cdot \text{m}^{-3}$).

Le coefficient de diffusion D exprime le rapport du flux de transfert des particules diffusantes, perpendiculairement à l'unité de surface, et le gradient de concentration.

Généralement, la première loi s'écrit :

$$J = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(C) \quad (2.2)$$

- **L'équation de conservation de masse**

Afin d'atteindre la diffusion à l'intérieur d'une matrice solide, tout d'abord 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 matière sur ce volume est :

$$\text{Entrée} - \text{Sortie} \pm \text{Création} = \text{Accumulation} \quad (2.3)$$

$$E - S = - \int_S \vec{n} * (C_j * \vec{v}_j) * dS \quad (2.4)$$

En appliquant le théorème de Green-Ostrogradsky l'équation (2.4) devient :

$$E - S = - \int \text{div}(C_j * v_j) dV \quad (2.5)$$

Notant que le taux de production de l'espèce chimique est donné comme suit :

$$R = \pm \int r_j dv \quad (2.6)$$

La variation de la concentration de l'espèce j avec le temps est représentée par l'intégrale suivante: $\int \frac{\partial C_j}{\partial t} dV$

L'équation (2.3) devient :

$$- \int \text{div}(C_j * v_j) dV \pm \int r_j dV = \int \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (2.7)$$

$$- \text{div} N_j \pm r_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (2.8)$$

Comme le transfert se fait selon deux mécanismes : la diffusion et le transport. La densité de flux de matière est donnée par l'équation (2.7)

$$\vec{N}_j = \vec{J}_j + \vec{T}_j \quad (2.9)$$

Où :

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

Selon la première loi de Fick, l'équation (2.7) devient :

$$N_j = -D \overrightarrow{\text{grad}}(C_j) + C_j * v \quad (2.10)$$

Dans le cas d'un milieu au repos, le transfert par transport est négligeable. L'équation (2.6) devient

$$-\text{div}(-D_{jk}\overrightarrow{\text{grad}}C_j) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \pm r_j \quad (2.11)$$

En absence de réaction chimique

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(-D_{jk}\overrightarrow{\text{grad}}C_j) \quad (2.12)$$

Cette dernière équation est appelé l'équation de conservation ou la deuxième loi de Fick, elle est valide pour la diffusion d'un soluté dans un corps poreux rigide sous la condition que la structure du solide soit considérée comme quasi homogène et macroscopiquement isotrope. Dans le cas de la matière végétale, le coefficient de diffusion moléculaire doit être un coefficient de diffusion apparent qui tient compte de la porosité et de la tortuosité de la matrice solide.

2.2.4 Solutions analytiques des équations de transfert

Partant de la deuxième loi de Fick, Crank (Crank, 1975) a rapporté dans son ouvrage les solutions du système d'équations développé pour différentes conditions initiales et conditions aux limites. Ces solutions dépendent de la forme géométrique du solide.

L'adaptation de ces solutions à l'extraction des essences végétales en général et aux huiles essentielles en particulier, nécessite plusieurs hypothèses simplificatrices, à savoir :

- les particules sont homogènes et peuvent être assimilées à trois formes possibles (plaque plane, cylindrique ou sphérique) ;
- l'extrait est considéré comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes ;
- le coefficient de diffusion est constant au cours de l'expérience. La concentration du soluté dans le solide ne dépend que de la position et du temps ;
- à l'interface, l'équilibre thermodynamique est atteint quasi-instantanément ;
- le solvant est suffisamment agité pour que la résistance au transfert dans la phase liquide soit négligeable. La concentration du soluté en phase liquide ne dépend que du temps ;
- absence de réaction chimique.

Les solutions analytiques pour les trois géométries différentes soit : la plaque plane, la sphère et le cylindre considèrent les systèmes suivants pour chaque cas :

1. concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante ;
2. diffusion dans un solide plongé dans une solution parfaitement agitée ;
3. diffusion dans un solide avec transfert de matière par convection à la surface.

Nous nous sommes intéressés au troisième cas rapporté par Crank où il y a diffusion dans un solide avec transfert de matière par convection à la surface car c'est le cas le plus proche de la réalité.

- **Diffusion dans une plaque plane avec transfert de matière par convection à la surface**

On considérant la diffusion à travers une plaque et une concentration surfacique constante et uniforme C_0 .

Avec comme conditions aux limites : Au niveau des deux surfaces de la plaque, un équilibre Solide-Fluide s'effectue et la substance diffusante s'évapore dans ce dernier. L'équation (2.11) devient :

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = K(C_0 - C_S) \quad (2.13)$$

Et la solution analytique s'écrit

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2}{(\beta_n^2 + L^2 + L)\beta_n^2} \exp -\beta_n^2 Dt / L^2 \quad (2.14)$$

Où

$$\beta \tan \beta = L \quad (2.15)$$

$$L = lK/D \quad (2.16)$$

- **Diffusion dans un cylindre avec transfert de matière par convection à la surface**

Dans le cas d'un cylindre initialement à une concentration uniforme $C_s(0)$, la solution est présentée sous la forme suivante :

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2)} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{R^2}\right) \quad (2.17)$$

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

$$\begin{cases} \beta J_1(\beta) - LJ_0(\beta) = 0 \\ L = RK/D \end{cases} \quad (2.18)$$

- **Diffusion dans une sphère avec transfert de matière par convection à la surface**

Pour une sphère avec une concentration uniforme $C_s(0)$, la solution est

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L(L-1))} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{R^2}\right) \quad (2.19)$$

Les valeurs de β_n vérifient l'équation

$$\beta \cos(\beta) + L - 1 = 0 \quad (2.20)$$

$$L = \frac{aK}{D} \quad (2.21)$$

2.3 Modèles mathématiques de transfert de matière

2.3.1 Modèles à une constante de temps

2.3.1.1 Modèle de Mafarat et Beliard

Mafarat et Beliard (Mafarat et Biliard, 1992), ont développé un modèle qui se base sur le fait que le phénomène de transfert de matière s'effectue par convection dans la phase liquide régie par les mouvements d'agitation. Ils ont considéré comme hypothèses simplificatrices pour le développement du modèle que :

- le processus régit est la diffusion et non celui de solubilisation ;
- le coefficient de partage du soluté entre les deux phases est égal à l'unité ;
- la perte de masse de la phase solide consécutive à la diffusion de matière sèche est compensée par un gain de masse équivalente de solvant migrant dans la phase solide ;
- la phase solide est suffisamment divisée pour que l'on puisse négliger les gradients internes de concentrations en soluté.

Le bilan de matière sur le soluté s'écrit :

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = -kA(C_s(t) - C_l(t)) \quad (2.22)$$

Tels que

\dot{m} : Débit massique de transfert du soluté (kg/kg s)

A : Aire d'échange de la phase solide, (m²)

$C_s(t)$: Concentration de la phase solide en soluté (kg/kg)

$C_l(t)$: Concentration de la phase liquide en soluté (kg/kg)

k : Coefficient de transfert de matière. (s⁻¹m⁻²)

Ces auteurs, admettent que le volume de la phase solide est maintenu constant, alors que la concentration de celle-ci en soluté varie proportionnellement avec sa masse, donc :

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -kA(C_s(t) - C_l(t)) \quad (2.23)$$

En pratique, il est impossible de déterminer séparément les constantes. k et A . il est ainsi recommandé de les rassembler en une seule constante $K = kA$

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -K(C_s(t) - C_l(t)) \quad (2.24)$$

Par ailleurs, si on note M la masse totale de la suspension (solide plus solvant), s la masse de la phase solide rapportée à la masse totale de la suspension et $C_s(0)$ la teneur initiale du soluté dans la phase solide, alors le bilan sur le soluté peut s'écrire comme suite

$$sMC_s(0) = sMC_s(t) + (1 - s)MC_l(t) \quad (2.25)$$

$$C_l(t) = \frac{sC_s(0) - sC_s(t)}{1 - s} \quad (2.26)$$

$$dC_s(t) = -K(C_s(t) - C_l(t))dt = -\frac{K}{1-s} [C_s(t) - sC_s(0)]dt \quad (2.27)$$

Après intégration

$$sC_s(t) = sC_s(0) + (1 - s)C_s(0) \exp\left(-\frac{K}{1-s}t\right) \quad (2.28)$$

En remplaçant $C_s(t)$ dans l'équation (2.26)

$$C_l(t) = sC_s(0) \left[1 - \exp\left(-\frac{K}{1-s}t\right)\right] \quad (2.29)$$

Cette dernière équation peut s'écrire sous la forme équivalente

$$C_l(t) = C_s(\infty)[1 - \exp(-\lambda t)] \quad (2.30)$$

Où $C_l(\infty) = sC_s(0)$ et $\lambda = \frac{K}{1-s}$

Ce modèle, est décrit par une équation différentielle qui peut être facilement intégrable donnant ainsi accès au coefficient de transfert de matière.

Cependant, plusieurs études ont montré que le modèle de Mafarat et Béliard (Mafarat et Biliard, 1992) tel qu'il a été développé par ses auteurs ne représente pas de façon satisfaisante la cinétique d'extraction lorsque le temps de l'opération est court devant le temps dit infini, c'est-à-dire lorsqu'on est loin de l'équilibre.

Par ailleurs, et afin d'améliorer et en vue de généraliser ce modèle de Mebrouk (Mebrouk, 2009) a considéré un coefficient de partage P différent de l'unité. Dans ce cas, le bilan de matière devient :

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = -K(C_s(t) - PC_l(t)) \quad (2.31)$$

Et à partir de ce bilan de matière, elle a pu aboutir à un modèle de forme similaire à celle de Mafarat et Béliard avec des constantes différentes

$$C_l(t) = C_l(\infty)[1 - \exp(-\lambda t)] \quad (2.32)$$

Tel que : $C_l(\infty) = \frac{sC_s(0)}{(1-s)+sP}$ et $\lambda = K \left(1 + \frac{Ps}{1-s}\right)$

2.3.1.2 Modèle de Koul et al (2004) ou modèle pseudo 1^{er} ordre

Koul et ses collaborateurs (Koul et al, 2004) ont proposé un modèle du pseudo premier ordre pour décrire l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de citron. Selon ces auteurs, la quantité d'huile extraite par unité de temps est proportionnelle à la quantité d'huile restante. Ainsi

$$-\frac{dm}{dt} = km \quad (2.33)$$

Après intégration, on obtient

$$\ln \frac{m_0}{m} = kt \quad (2.34)$$

Le modèle de premier ordre s'écrit donc sous la forme

$$m = m_0(1 - e^{-kt}) \quad (2.35)$$

Où :

m : la quantité de l'huile essentielle résiduelle dans le solide.

m_0 : quantité initiale de l'huile essentielle dans le solide.

k : paramètre du modèle.

Ces auteurs ont aussi montré que l'augmentation du débit de vapeur ainsi que le broyage de la matière végétale favorisent l'augmentation du rendement en huile essentielle.

2.3.1.3 Modèle de Milojević et al (2008)

Milojević et ses collaborateurs (Milojevic et al, 2008) ont proposé un modèle décrivant les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle des baies de genévrier. Le développement mathématique de ce modèle décrivant la cinétique d'extraction de l'huile essentielle à partir des baies de genévrier été basé sur un mécanisme similaire à celui de l'extraction par solvant. Selon ce mécanisme, la distillation de l'huile de genévrier est constituée de deux étapes successives :

a) Lavage rapide de l'huile superficielle : Dans cette étape l'huile essentielle est lavée depuis les surfaces externes des particules végétales durant une courte période d'hydrodistillation (théoriquement à $t=0$);

b) Diffusion lente de l'huile interne: Dans cette étape l'huile essentielle diffuse lentement depuis l'intérieur des particules végétales vers leurs surfaces externes.

Sur la base de ce mécanisme, les cinétiques d'extraction de l'huile de genévrier ont pu être décrites à l'aide d'un modèle à deux paramètres de diffusion b et k .

Afin de développer leur modèle, Milojević et ses collaborateurs (Milojevic et al, 2008) ont émis des hypothèses simplificatrices permettant la résolution de la seconde loi de Fick.

- Les particules végétales sont isotropes, de même taille et forme et contiennent la même quantité d'huile essentielle initialement;
- L'huile essentielle est considérée comme étant un pseudo composé;
- Une partie de l'huile essentielle est localisée sur la surface externe des baies cassées et le reste est uniformément distribué dans les particules végétales ;
- Le coefficient de diffusion effectif est constant;
- La concentration d'huile essentielle présente sur la surface des baies est nulle en tout moment du processus de distillation à cause de son lavage instantané de la surface ;
- Absence de résistance au transfert de matière depuis les surfaces externes des particules végétales.

En absence de réaction chimique, le processus de transfert de matière peut être décrit par la seconde loi de Fick comme suit :

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 q_p}{\partial z^2} \quad (2.36)$$

Où

q_p : étant la concentration moyenne de l'huile essentielle dans les particules végétales à un temps t ,

x : la distance le long de la direction de diffusion,

D_{eff} : Le coefficient de diffusion effectif.

L'intégration de l'équation précédente donne en prenant en compte les conditions aux limites : $t = 0 \rightarrow q = q_w$ où q_w représente la quantité d'huile superficielle, donne :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b)e^{-kt} \quad (2.37)$$

Où :

q : le rendement en huile à un temps t ,

q_0 : la concentration initiale moyenne de l'huile essentielle présente dans les baies ;

b : constante ;

k : constante cinétique comprenant le coefficient de diffusion effectif.

Avec

$$b = \frac{q_w}{q_0} \quad (2.38)$$

Les 2 paramètres de la cinétique (b , k) dépendent du débit de vapeur et du rapport (masse baies/masse eau).

2.3.2 Les modèles à plus d'une constante de temps

2.3.2.1 Benyoussef et al (2002)

Benyoussef et ses collaborateurs (Benyoussef et al, 2002), ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de coriandre par hydrodistillation et ont proposé deux modèles de transfert de matière : un diffusionnel qui prend en considération uniquement la diffusion à travers le solide et un second dit cinétique qui tient compte à la fois de l'étape de libération du soluté liée chimiquement au solide et de sa diffusion. Le modèle se présente sous forme d'un système d'équations aux dérivées partielles intégrables numériquement.

Afin de décrire le processus de transfert de matière, ces auteurs ont utilisé plusieurs hypothèses simplificatrices

- L'entraînement des constituants volatils, d'un substrat végétal, par la vapeur d'eau est un processus de transfert entre la particule solide et la phase fluide.
- Le système se comporte comme un lit fluidisé.
- Les particules solides sont assimilées à des formes géométriques simples de distance radiale caractéristique R .
- L'huile essentielle est considérée comme étant un pseudo-composant.
- La répartition initiale du soluté est considérée comme étant homogène.
- En prenant en considération la symétrie du problème, les concentrations du soluté à l'état libre et lié, X_l et X_f respectivement ne dépendent que de la variable spatiale (r) et du temps (t).
- La diffusion du solvant est négligeable devant les autres étapes du processus, et la vitesse de réaction est décrite par l'équation suivante :

$$V_c = K_c * X_f \quad (2.39)$$

K_c : la pseudo-constante de vitesse

X_f : concentration du soluté lié.

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

$$q(t) = m * X_l \quad (2.40)$$

$q(t)$: masse relative de soluté dans la phase vapeur

X_l : concentration du soluté libre.

m : constante d'équilibre

Le modèle proposé par Benyoussef et ses collaborateurs (Benyoussef et al, 2002), est sous la forme d'un système d'équations différentielles à intégrer pour le modèle cinétique, il se présente comme suite

Pour le soluté lié chimiquement

$$\frac{\partial X_f(t,r)}{\partial t} = -K_c * X_f(t,r) \quad (2.41)$$

Pour le soluté libre on a

$$\frac{\partial X_l(t,r)}{\partial t} = D_a * \frac{\partial^2 X_l(t,r)}{\partial r^2} + \frac{2 * D_a}{r} * \frac{\partial X_l(t,r)}{\partial r} + K_c * X_f(t,r) \quad (2.42)$$

Dans le cas du modèle diffusionnel, le système à résoudre se réduit à une seule équation différentielle

$$\frac{\partial X_l(t,r)}{\partial t} = D_a * \frac{\partial^2 X_l(t,r)}{\partial r^2} + \frac{2 * D_a}{r} * \frac{\partial X_l(t,r)}{\partial r} \quad (2.43)$$

D_a : coefficient de diffusion apparent (cm^2/s)

Pour tenir compte de l'accessibilité de plus en plus difficile du soluté au cours de l'avancement de l'opération d'extraction, ces auteurs ont introduit un coefficient dépendant de la concentration résiduelle en soluté qui a été développé par Lalou et ses collaborateurs (Lalou et al, 1994) sous la forme

$$D = D_0 * X_f^\alpha \quad (2.44)$$

D_0 : coefficient de diffusion apparent (cm^2/s)

Où X_f^α est la concentration moyenne du soluté lié chimiquement dans la particule solide qui est une fonction du temps et donnée par l'expression suivante :

$$X_f(t) = \frac{1}{R} \int_0^R X_f(t,r) dr \quad (2.45)$$

R : Distance radiale (cm)

En admettant plusieurs conditions initiales et finales, et après la discrétisation de la variable spatiale, par la méthode des différences finies, ces auteurs ont obtenu un système d'équations différentielles ordinaires qui ont résolu par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4.

La comparaison des résultats simulés et expérimentaux montre que c'est le modèle cinétique qui donne la meilleure représentation du phénomène d'entraînement de l'huile essentielle.

2.3.2.2 Sovová et Aleksovski (2006)

Sovová et Aleksovski (Sovova et al, 2006), ont élaboré un modèle selon lequel on peut distinguer deux types de cellules végétales, cassées et intactes, au sein des particules solides. Les cellules cassées par le prétraitement mécanique sont localisées près de la surface des particules, tandis que le noyau des particules contient des cellules intactes, par conséquent, l'huile essentielle localisée dans des cellules à parois cassées est facilement extractible par contre l'autre fraction qui se trouve dans des cellules à parois intactes est plus difficile à extraire.

Plusieurs hypothèses simplificatrices ont été considérées

- les particules ont la même taille, la même forme, et le même contenu en huile initialement;
- initialement, la fraction (f) d'huile essentielle est présente dans les cellules cassées, facilement accessibles, et la fraction ($1 - f$) est présente dans les cellules intactes;
- la résistance au transfert de matière est supposée négligeable dans les cellules végétales cassées, l'eau bouillante et la phase vapeur et un équilibre thermodynamique est établi ainsi quasi instantanément entre les phases

$$x_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (2.46)$$

x_b : la concentration massique d'huile dans les cellules cassées, g (huile).Kg⁻¹ (végétal),

x_v : la concentration massique de l'huile dans la phase vapeur, g (huile). Kg⁻¹ (vapeur),

x_w : la concentration massique en huile dans l'eau bouillante, g (huile). Kg⁻¹ (eau),

k_v : le coefficient de partage du soluté entre les phase vapeur et liquide,

k_w : le coefficient de partage du soluté entre l'huile des cellules cassées et la phase liquide.

x_s : la concentration massique en composés hydrosolubles dans le flux de cohobage.

- Avant traitement (broyage et extraction), la concentration de l'huile dans les cellules intactes est : $x_i(t=0) = x_u$

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

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

En notant la concentration x_s de l'huile essentielle dans le courant liquide de recyclage (de Cohobage), supposée constante, Le rendement en huile essentielle s'écrit ainsi :

$$y = \frac{Q}{N} \int_0^t (x_v - x_s) dt \quad (2.47)$$

Avec : Q : débit de vapeur Kg/s

N : masse de la matière végétale Kg

Ce modèle a été établi en posant les équations de vitesses de transfert et les conditions initiales relatives à chaque type de cellules. L'équation du rendement a été obtenu en résolvant, par la transformée de Laplace, les équations de bilan de matière sur l'huile à l'intérieur du ballon.

Le rendement en huile essentielle correspondant à deux constantes de temps est donné par l'expression suivante :

$$Y = Y_{\infty} \left(1 - f \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - (1 - f) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right) \quad (2.48)$$

2.3.2.3 Modèle de Cassel et al (2009)

Cassel et ses collaborateurs (Cassel et al, 2009), ont étudié l'extraction de l'huile essentiel de romarin par entrainement à la vapeur d'eau et ont développé un modèle basé sur la seconde loi de Fick en régime non stationnaire pour une géométrie rectangulaire unidimensionnelle, où la diffusion de l'huile à l'intérieur de la particule est l'étape limitante. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- la concentration du soluté est homogène est constante pour toutes les particules.
- la concentration de l'huile essentielle est négligeable à la limite ($x=L$), car la vapeur entraine toute l'huile qui se trouve à la surface.

Ce qui peut se traduire par la formule qui suit

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{1}{D_{eff}} \frac{\partial C_A}{\partial t}; \quad 0 \leq x \leq L \quad (2.49)$$

Avec la condition initiale : à $t = 0$ $C_A = C_{A0}$

Et les conditions aux limites : à $x = 0$ $C_A = 0$

$$L = 0 \quad C_A = 0$$

L : l'épaisseur de la feuille ;

D_{eff} : le coefficient de diffusion effectif.

La résolution analytique de l'équation différentielle précédente est

$$C_A(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4C_{A0}}{n\pi} \sin(\beta_n x) \quad (2.50)$$

$$\beta_n = \frac{n\pi}{L} \quad (2.51)$$

Où:

La masse d'huile extraite est définie par

$$m_A(t) = \frac{8m_{A0}}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(1 - e^{-(2m+1)^2 \pi^2 D_{eff} t / L^2})}{(2m+1)^2} \quad (2.52)$$

L'expression du rendement de l'extraction est alors donné par :

$$y(t) = \frac{m_A(t)}{m_A(\infty)} = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} (1 - e^{\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{L^2}}) / (2m+1)^2}{\sum_{m=0}^{\infty} 1 / (2m+1)^2} \quad (2.53)$$

Dans ce modèle diffusionnel, le paramètre D est estimé par minimisation de la somme du carré des erreurs entre les données expérimentales et la prédiction à partir du modèle.

2.3.2.4 Modèle de Xavier et al (2011)

Xavier et ses collaborateurs (Xavier et al, 2011), ont développé un modèle mathématique décrivant l'extraction par distillation à la vapeur de trois espèces de Baccharis: Baccharisuncinella DC, Baccharis anomala DC et Baccharis dentata (Vell) G.M. Barroso, recueilli à São Francisco de Paula dans le sud du Brésil.

Le modèle est basé sur le concept de cellules brisées et intactes développé par Sovová et ses collaborateurs (Sovova et al, 2005). Il simule deux périodes de transfert de matière, la première période est régie par l'équilibre entre phases avec une résistance au transfert de masse négligeable, la seconde par diffusion interne dans les particules. Les hypothèses simplificatrices émises sont :

- l'huile est considérée comme une composante unique en termes de bilan massique.
- les propriétés de transfert de matière de l'huile récupérée ont été considérées comme les mêmes tout au long du procédé.

Le bilan massique par unité de volume d'extraction se compose d'une équation pour le soluté en phase liquide et en phase solide

- Phase liquide $\rho_f \varepsilon \frac{\partial Y}{\partial t} + \rho_f u \frac{\partial Y}{\partial z} = J(x, Y)$ (2.54)

Avec : $Y(z = 0, t) = 0$ et $Y(z, t = 0) = 0$

- Phase solide $-\rho_s(1 - \varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} = J(x, Y)$ (2.55)

Avec : $x(t = 0) = x_0$

ε : La porosité du lit.

Le flux de transfert de matière est exprimé comme suite

- $J(x, Y) = \begin{cases} k_f a_0 \rho_f (Y^* - Y) & x > x_k \\ k_f a_0 \rho_f x & x \leq x_k \end{cases}$ (2.56)

Y^* : La fraction massique du soluté à l'équilibre

a_0 : La surface spécifique du lit

A partir du bilan massique et de l'équation du flux, Xavier et ses collaborateurs (Xavier et al, 2011), ont pu exprimer la masse de l'extrait rapportée à la masse maximale en fonction du temps pour les deux périodes

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \begin{cases} \frac{K_1 t}{M(\infty)} & \text{pour la première période} \\ (1 - e^{-K_2 t}) & \text{pour la deuxième période} \end{cases} \quad (2.57)$$

Où :

$K_1 = \dot{m}Y^*$, \dot{m} : Débit du solvant

$K_2 = \frac{k_s a_0}{1-\varepsilon}$, k_s : coefficient de transfert dans la phase solide

La comparaison entre les données expérimentales et les résultats du modèle, a indiqué que le modèle fondé sur les paramètres fondamentaux du transfert de masse correspondait aux données expérimentales.

Le principal avantage pratique du modèle est sa capacité à simuler des courbes d'extraction et à les identifier par la détermination des paramètres comme le coefficient de transfert de masse et la constante d'équilibre.

2.3.2.5 Modèle de Benyoussef et al (2013)

Dans cette étude, Benyoussef et ses collaborateurs (Benyoussef et al, 2013), ont mis en évidence l'influence de la composition d'huile essentielle sur la cinétique d'extraction des graines de coriandre et ont pu développer un modèle qui se base sur la contribution de chaque constituant d'huile. Ce travail a remis en question la validité de l'hypothèse simplificatrice qui considère l'huile essentielle comme étant un pseudo-composant.

En effet selon ces auteurs, l'huile essentielle peut être considérée comme un pseudo-composant que dans les deux cas suivants :

- Le changement dans la composition d'huile essentielle est peu significatif durant tout le processus d'extraction.
- Un changement insignifiant dans la constante cinétique.

Le modèle développé lors de cette étude, admet que la variation de la concentration de chaque constituant de l'huile essentielle suit une cinétique du premier ordre. Ainsi, le rendement en huile essentielle total serait la somme des rendements relatifs à chaque composé :

$$y = \sum y_i^\infty (1 - e^{-kt}) \quad (2.58)$$

$$\frac{y(t)}{y_{\infty}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_{\infty i}}{y_{\infty}} (1 - \exp(-k_i * t)) \quad (2.59)$$

Avec : i : indice du composé

k : constante cinétique.

Ce dernier modèle, appelé modèle général de contribution des constituants (GMCC) est difficile à appliquer du fait qu'il contient un très grand nombre de termes. Étant donné que l'huile essentielle peut être caractérisée par deux ou trois composants majoritaires, une simplification du dernier modèle peut être faite tout en garantissant une bonne précision.

Ainsi, un modèle plus simplifié appelé (SMCC) a été développé, le nombre de termes de ce dernier dépend du nombre de constituants majoritaires de l'huile essentielle. Deux modèles ont été développés et testés par les auteurs.

SMCC1 (simplified model of components contribution) : ce modèle est valable lorsque l'huile essentielle pourrait être caractérisée par un seul constituant majoritaire. Il se présente sous la forme :

$$Y(t) = Y_{\infty}(1 - f e^{-k_1 t} - (1 - f) e^{-k_2 t}) \quad (2.60)$$

Où

$Y(t)$: le rendement à un temps t

Y_{∞} : le rendement à l'équilibre

f : Fraction du constituant majoritaire

$1 - f$: Fraction des autres constituants

k_1, k_2 les constantes cinétiques du constituant majoritaire et des autres constituants respectivement

Ce modèle est identique aux modèles développés par (Milojevic et al ,2015) et (Sovova et al, 2006) même si l'approche n'est pas la même.

SMCC2 qui considère que l'huile essentielle serait constituée de deux constituants majoritaires, il est décrit par l'équation suivante :

$$y(t) = y_{\infty}(1 - g_1 e^{-k_1 t} - g_2 e^{-k_2 t} - (1 - g_1 - g_2) e^{-k_3 t}) \quad (2.61)$$

Où : g_1 : fraction du constituant majoritaire 1 et g_2 : fraction du constituant majoritaire 2

Dans ce travail, Benyoussef et ses collaborateurs (Benyoussef et al, 2013), ont démontré que l'hypothèse de considérer l'huile essentielle comme étant un pseudo-composé est à prendre avec beaucoup de précaution. De ce fait, ils ont développé un modèle qui tient compte de la composition de l'huile essentielle.

2.3.2.6 Modèle de Milojevic et al (2013)

Milojevic et ses collaborateurs (Milojevic et al, 2013), ont élaboré un modèle basé sur la coexistence de deux phénomènes de transfert de matières: un lavage de l'huile essentielle à partir de la surface externe des particules, et une diffusion de l'huile essentielle de l'intérieur de la matrice solide vers sa surface externe.

Contrairement au modèle proposé en 2008 (Milojevic et al, 2008), celui-ci ne considère pas le lavage de l'huile comme une étape instantanée.

Les hypothèses prises en considération sont que

- la phase vapeur, pour les deux procédés (hydrodistillation ou entrainement à la vapeur d'eau), 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 et la diffusion de l'huile interne de l'intérieur de la particule vers sa surface externe.

Les deux processus d'extraction sont supposés obéir à un modèle cinétique de premier ordre

$$-\frac{dq_p}{dt} = kq_p \quad (2.62)$$

Avec

q_p : La concentration massique de l'huile dans la particule.

k : La constante de vitesse variant selon le phénomène (lavage ou diffusion).

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

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - fe^{-k_1t} - (1-f)e^{-k_2t} \quad (2.63)$$

k_1 et k_2 : deux constantes relatives au processus de lavage et de diffusion respectivement

q : est la concentration de l'huile récoltée ;

$$q = q_0 - q_p \quad (2.64)$$

q_0 : la concentration initiale de l'huile dans les particules.

L'équation trouvée est similaire à celle du modèle développé par Sovova et Alekovski (Sovova et al, 2006), même si l'approche est différente.

Partant de ce modèle, ces auteurs ont proposés deux cas de figure possible

a. Cas d'un lavage instantané suivi d'une diffusion $k_1 \rightarrow \infty$

De ce cas l'équation précédente, devient similaire à l'équation du premier ordre développée auparavant par Milojevic.

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - (1 - f)e^{-k_2 t} \quad (2.65)$$

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

En absence de lavage, le terme représentant le lavage de l'huile superficielle est nul ($f=0$), et on aboutit à l'équation du pseudo-premier ordre

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - e^{-k_2 t} \quad (2.66)$$

2.3.3 Modèles tenant compte de la résistance au transfert de matières

2.3.3.1 Modèle de Cerpa et al (2008)

En comparaison avec les travaux étudiés précédemment, Cerpa et ses collaborateurs (Cerpa et al, 2008), ont énoncé une nouvelle théorie quant au transfert de l'huile essentielle vers la phase vapeur en introduisant une résistance au transfert de matière en phase fluide et en appliquant la théorie du double film. Selon eux le processus d'extraction se fait en trois étapes : (1): l'exsudation de l'huile thermique des trichomes glandulaires, (2) : l'équilibre vapeur-liquide à l'interface, considérant les composants d'huile individuels, et (3) : le transfert de masse d'huile en phase vapeur.

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- système isotherme et isobare.
- le lit de feuilles et de tiges est considéré comme un batch.
- la porosité du lit est supposée constante.
- la phase vapeur est parfaitement mélangée avec le lit, et son débit est supposé constant.
- la totalité de l'huile présente dans les glandes cellulaires est extraite.

- le système est à quatre phases : l'huile à l'intérieur des glandes cellulaires, eau condensée, l'huile en dehors des glandes cellulaires et la phase vapeur.
- l'huile essentielle est un mélange de dix composés, la composition à l'intérieur des glandes cellulaires est identique à celle donnée par la GC/MS.
- l'eau condensée et l'huile essentielle sont complètement immiscibles.
- la vapeur d'eau ne contient pas initialement de l'huile essentielle ($C^{\text{in}}=0$).

➤ **l'exsudation de l'huile thermique des trichomes glandulaires**

Dans cette première étape, l'huile essentielle initialement à l'intérieur des glandes cellulaires est chauffée par la vapeur d'eau qui pénètre les pores de la plante. La vapeur se condense à l'intérieur du solide et pousse l'huile vers l'extérieur. Le mélange « eau condensée-huile » diffuse à travers la couche cellulaire et cette étape est décrite par une loi du 1^{er} ordre

$$-\frac{d(GW)}{dt} = K_{tr}GW \quad (2.67)$$

K_{tr} : constante cinétique d'exsudation.

GW : masse de l'huile à l'intérieur des trichomes

➤ **l'équilibre vapeur-liquide à l'interface**

Dans la seconde étape, 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.

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

$$C^* = \frac{P^{0,os}M_W}{RT} \quad (2.68)$$

Telle que :

$$P^{0,os} = \sum_{i=1}^{10} x_i^{os} P_i^0 \quad (2.69)$$

Les pressions de vapeur des composés sont déterminées par l'équation d'Antoine, x_i est la fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

M_W : la masse molaire moyenne de l'huile essentielle.

➤ **le transfert de masse d'huile en phase vapeur**

La dernière étape représente le passage de l'huile essentielle vers la phase vapeur, à travers un film de vapeur formé à l'interface liquide-vapeur où une résistance au transfert de matière existe.

Le transfert de masse, d'un composé de l'huile, de l'interface vers la vapeur est décrit par l'équation (2.70)

$$m_i^{os \rightarrow vp} = K_g S^{os} w_i^{vp} (C^* - C) \quad (2.70)$$

S^{os} : est la surface d'échange.

K_g : le coefficient de transfert de matière

Le modèle développé par cette nouvelle approche est sous la forme d'un système à trois équations aux dérivés partielles intégrables numériquement.

2.3.3.2 Modèle de Bali et Belblidia (2015)

Bali et Belblidia (Bali, Belblidia, 2015) ont développé un modèle qui se basait sur les solutions analytiques rapportées par Crank dans le cas d'un mécanisme de diffusion avec transfert matière par convection à la surface, pour les trois géométries (plaque, sphère et cylindre). (Équations (2.14), (2.17) et (2.19))

Dans ce travail, les auteurs ont pu montrer que la série infinie peut être assimilée à son premier terme et s'écrit sous la forme

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - b e^{-kt} \quad (2.71)$$

Où :

b : est le facteur pré-exponentiel, qui dépend de plusieurs paramètres comme le coefficient de transfert de matière.

k : est un paramètre qui dépend du coefficient de diffusion et de transfert de matière.

La contribution de la résistance au transfert de matière en phase fluide est représentée par le coefficient b , pour une résistance nulle la valeur de b est égale à 1.

2.3.4 Modèle basé sur les phénomènes de surface

2.3.4.1 Modèle empirique de Babu et Singh (2009)

Après avoir constaté qu'un modèle de pseudo premier ordre ne peut décrire la cinétique obtenue. Babu et Singh (Babu et al, 2009), ont simulé l'hydrodistillation de feuilles fraîches et séchées par un modèle empirique inspiré par Naik et ses collaborateurs (Naik et al, 1989) qui ont traité l'extraction de parfums avec du CO_2 liquide.

Dans cette étude, les résultats expérimentaux montraient une variation linéaire du rendement en fonction du temps pour les temps courts et une stabilisation de celui-ci vers un palier pour les temps « infinis ».

L'allure de la cinétique rappelait l'allure de l'isotherme de Langmuir, ce qui poussa Naik à choisir une équation similaire pour modéliser le rendement d'extraction à la différence qu'elle ne s'exprime pas en fonction de concentrations d'équilibre dans chaque phase mais du temps d'extraction

$$q = \frac{q_{\infty}t}{b+t} \quad (2.72)$$

Où q représente le rendement en huile essentielle et b est un paramètre de l'équation 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.

L'étude de Belbessai et al (Belbessai et al, 2016) a démontré que ce modèle empirique de Babu n'était rien d'autre qu'un modèle décrivant la cinétique d'adsorption du second ordre en posant

$$\frac{1}{b} = q_{\infty}k_2 \quad (2.73)$$

2.3.4.2 Modèle de Barros et al (2016)

Barros et ses collaborateurs (Barros et al, 2016), ont étudié l'extraction des chromènes d'ageratum conyzoides par distillation à la vapeur et extraction de fluide supercritique (SFE) et ont proposé un modèle mathématique qui divise la cinétique d'extraction en deux périodes distinctes. Dans le premier, le soluté est extrait des cellules. Au broyage, cette étape de l'extraction est limitée par la solubilité de l'extrait dans le fluide. Dans la seconde période, la vitesse d'extraction est limitée par la diffusion interne du soluté à partir des cellules intactes.

Le modèle mathématique proposé est basé sur le bilan de matière dans la phase fluide et solide présente dans l'extracteur. Les hypothèses considérées par Sovová dans le développement de son modèle (Sovova, 2012) sont les suivantes :

- la non-existence de l'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 la suivante (Brunner, 1994).

$$e = y_{sat}q't \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\Theta_f}\right) \right] \text{ pour } t \leq t_1 \quad (2.74)$$

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

$$t_r = \frac{\gamma}{q'} \quad (2.75)$$

Où γ est le rapport de masse solvant-solide dans l'extracteur étant défini comme

$$\gamma = \frac{\rho_f \varepsilon}{\rho_s (1-\varepsilon)} \quad (2.76)$$

Où: t_f , est le temps caractéristique du transfert de masse de la phase fluide, ρ_f , la densité du solvant, ρ_s , la densité des particules et ε , le vide libre. Le temps caractéristique du transfert de masse externe est défini comme

$$t_f = \frac{\varepsilon}{k_f \alpha_0} \quad (2.77)$$

Avec: α_0 , la surface spécifique et k_f est le coefficient de transfert de masse en 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, 2012). Pour cette période, Barros (Barros et al, 2016) a présenté l'équation suivante pour la courbe d'extraction

$$e = x_\mu \left[1 - (1 - G) \exp\left(-\frac{(t-t_1)}{t_i}\right) \right] \text{ pour } t > t_1 \quad (2.78)$$

Où x_μ est égal au rendement d'extraction asymptotique, G 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 (Barros et al, 2016)

$$t_i = \frac{R^2(1-G)^{\frac{2}{3}}}{15D_e} \quad (2.79)$$

Où D_e est le coefficient de diffusion intraparticule efficace et R est le rayon de particule sphérique.

2.3.5 Avantages et inconvénients des modèles de transfert de matière

Le tableau suivant présente les avantages et les inconvénients de quelques modèles proposés dans la littérature (Tableau 2.1)

Tableau 2. 1 : Avantages et inconvénients de quelques modèles de transfert de matière.

Auteurs	Méthode	Année	Plante	Avantages	Inconvénients
Benyoussef et al	hydrodistillation	2002	Graines de coriandre	-Il considère deux cinétiques d'extraction. -Il tient en compte de l'accessibilité de plus en plus difficile du soluté.	Utilisation difficile qui nécessite le développement d'un programme pour le calcul des quatre paramètres.

Koul	Entrainement à la vapeur d'eau	2004	Citron	Simulation facile (cinétique du premier ordre et un seul paramètre).	Il n'est pas basé sur un bilan de transfert de matière.
Sovova	hydrodistillation	2005	Fleurs de thymes et graines de coriandre	Différenciation entre l'huile superficielle facilement libérable et l'huile interne difficilement accessible.	-Développement mathématique non aisé. -paramètres du modèle non confirmé par l'expérience.
Benyoussef et saïbi	hydrodistillation	2013	Graines de coriandre	-Les paramètres du modèle ont été vérifiés expérimentalement. -Le modèle traduit l'aspect qualitatif et quantitatif.	- Considération de la cinétique du premier ordre pour chaque composant.
Milojevic et al	hydrodistillation	2008	Baies de genévrier	-Modèle simple du premier ordre, à deux paramètres, qui considère qu'une partie de l'huile est facilement extraite et l'autre est difficilement extractible.	-Le modèle considère l'épuisement total de la matière végétale sans limitation pour l'établissement d'équilibre entre les phases liquide, solide et vapeur.
Cerpa et al	Entrainement à la vapeur d'eau	2009	Lavande	-Ce modèle est un modèle phénoménologique, qui considère que la résistance en phase fluide n'est pas négligeable.	Ce modèle considère que la hauteur du film superficielle est invariante, et que la totalité de l'HE est extraite

2.4 Conclusion

Les différents modèles, développés dans ce chapitre, décrivant le transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles, reposent sur des hypothèses simplificatrices qui ne reflètent pas fidèlement l'expérience. Ces hypothèses peuvent être source d'erreurs conduisant ainsi à des modèles mathématiques imprécis.

Chapitre 3

Constitution d'une banque de données des cinétiques d'extraction des huiles essentielles

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous avons constitué une banque de donnée des cinétiques d'extraction des huiles essentielles obtenues par les procédés conventionnels hydrodistillation et entraînement à la vapeur d'eau ainsi que pour les procédés assistés par micro-ondes.

Jusqu'à présent, la plupart des travaux antérieurs sur l'extraction des huiles essentielles considèrent comme hypothèse pour développer leurs modèles que la concentration en phase fluide est nulle. Nous nous sommes alors intéressés à l'étude de cette concentration.

3.2 Détermination de la concentration en phase vapeur

En analysant les travaux antérieurs et en se basant sur l'étude de Masango (Masango, 2005), qui montre que la variation du rendement en huile essentielle en fonction du numéro d'échantillon à différents débits n'est pas uniforme. Nous constatons ainsi que nous avons une variation de la concentration en phase fluide en fonction du temps, ce qui contredit l'hypothèse affirmant que cette concentration est nulle.

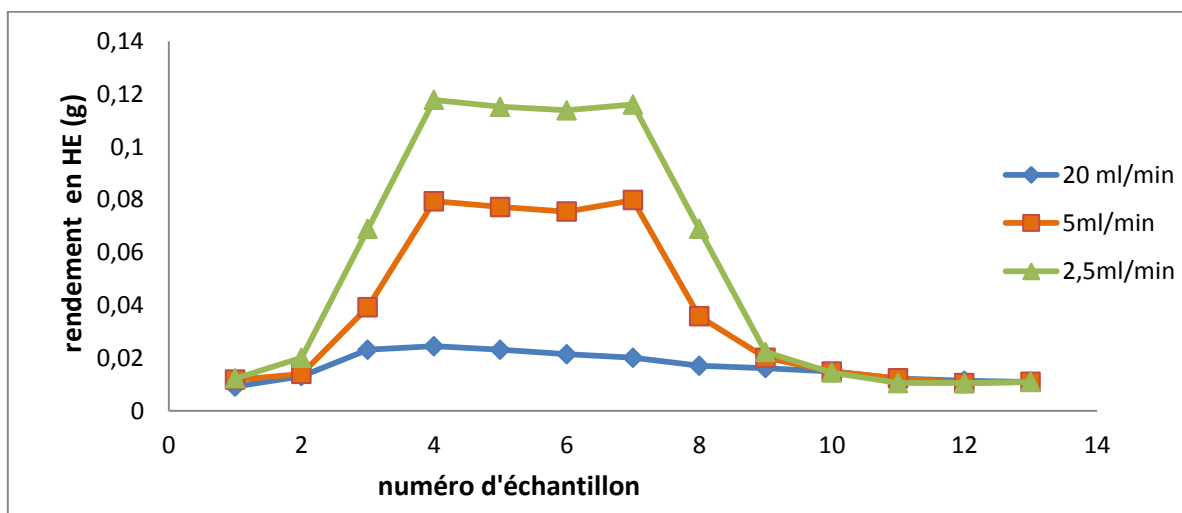


Figure 3. 1 : Le rendement en huile d'artémisie en fonction du numéro d'échantillon à différents débits de vapeur (Masango, 2005).

Afin d'accéder à la concentration en phase vapeur, nous considérons que la masse de l'huile en phase vapeur s'élevant de la surface libre de la suspension à ébullition entre t et $t + dt$, calculé par unité de masse de matière végétale dans l'extracteur, est égal à la masse de rendement en huile extraite des particules de la plante pendant la même période de temps. En considérant un écoulement piston, l'huile en phase vapeur s'élevant de la surface de la suspension à ébullition apparaîtra dans le séparateur après un temps de retard, t_d , qui dépend de la vitesse d'hydrodistillation. Dans ce sens, pendant une période de temps entre $t + t_d$ et $t + t_d + dt$, la masse d'huile collectée dans le séparateur, calculée par unité de masse de matière végétale, augmente pour dm / mpm .

Où : t_d est le temps de retard

Ainsi le bilan de matière de l'huile dans l'extracteur est:

$$\frac{dm}{m_{mv}} = \frac{Q \cdot \rho_{vap}}{m_{mv}} C_f(t) \cdot dt = dq \quad (3.1)$$

Nous avons :

$$D_{sp} = \frac{Q \cdot \rho_{vap}}{m_{mv}} \quad (3.2)$$

$$\frac{dm}{m_{mv} dt} = D_{sp} \cdot C_f(t) = \frac{dq}{dt} \quad (3.3)$$

$$C_f(t) = \frac{1}{D_{sp}} \cdot \frac{dq}{dt} \quad (3.4)$$

m : Masse de l'huile essentielle (g).

m_{mv} : Masse de la matière végétale (g).

q : Le rendement en huile essentielle (g d'huile/g de MV).

ρ_{vap} : La masse volumique (g/mL).

Q : Le débit de vapeur (mL/min).

D_{sp} : Le débit spécifique (g de vap/g de MV.min).

$C_f(t)$: La concentration de l'huile en phase vapeur (g d'huile/g de vapeur).

Pour déterminer la concentration instantanée en phase fluide $C_f(t)$, nous avons calculé à l'aide de l'outil mathématique Matlab les dérivés d'ordre 1 du rendement ($\frac{dq}{dt}$) puis nous avons devisé sur le débit spécifique.

Exemple de calcul : pour Milojevic et al (2008)

Après dérivation, nous avons représenté $\frac{dq}{dt}$ en fonction du temps

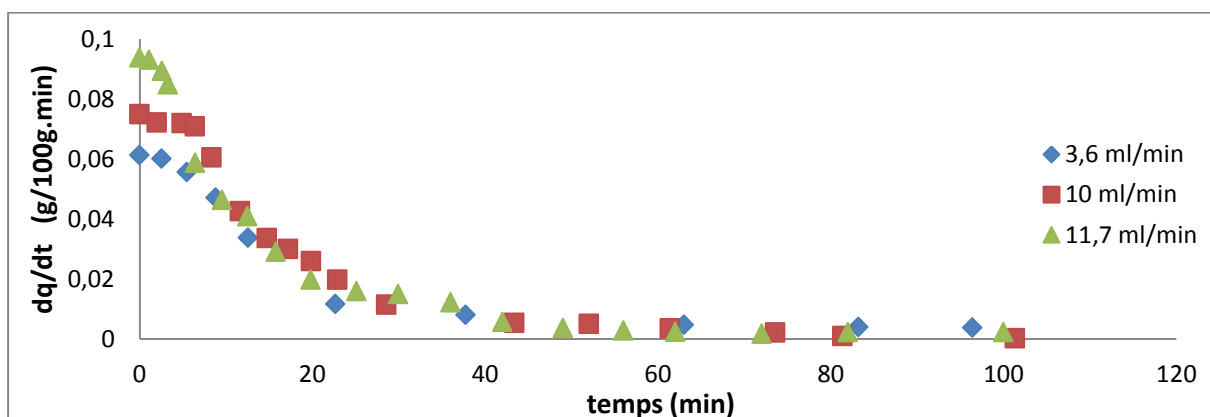


Figure 3. 2 : Variation de la dérivée première du rendement en fonction du temps d'extraction

La concentration est obtenue en divisant les valeurs de la vitesse ($\frac{dq}{dt}$) sur le débit spécifique et nous avons représenté cette concentration en fonction du temps

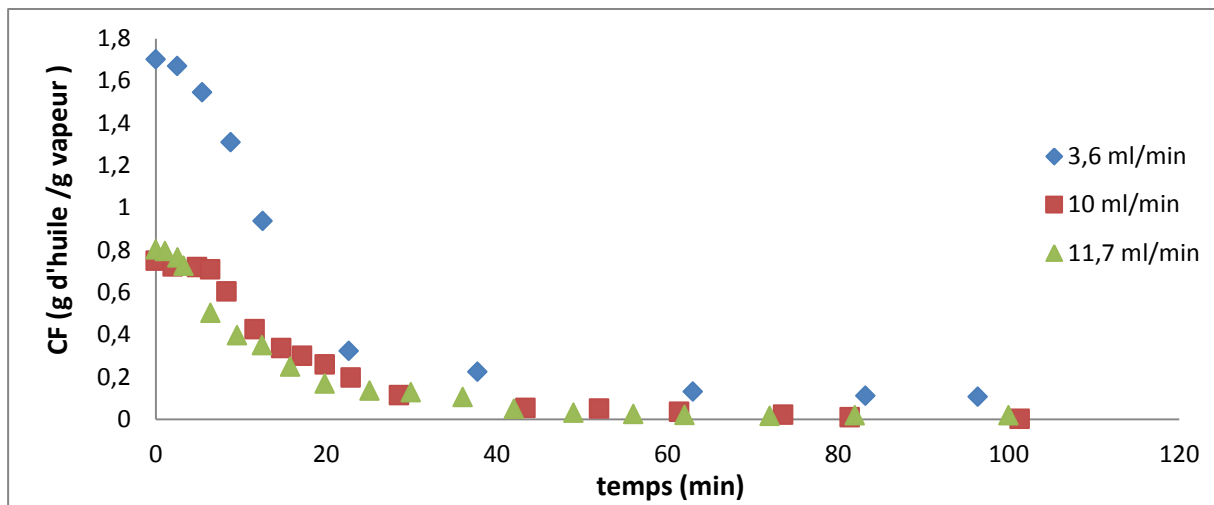


Figure 3. 3 : Variation de la concentration de l'huile essentielle de genièvre en phase fluide en fonction du temps d'extraction

3.3 Hydrodistillation

❖ Milojevic et al (2008)

Milojevic et ses collaborateurs (Milojevic et al, 2008) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle à partir de baies mûres broyées de *Juniperus communis* L (l'huile de genièvre) à différentes vitesses d'hydrodistillation.

Dans ce travail, les auteurs ont fixé le rapport baie-eau à 1: 3 (g /g) soit (1000 g de baie pour 3000g d'eau) et ils ont fait varier la vitesse d'hydrodistillation en faisant varier l'entrée de puissance. Le processus d'hydrodistillation a été effectué à quatre vitesses, soit 0.13, 3.6, 10.0 et 11.7 mL/min, correspondant à l'entrée de puissance de 150, 340, 580 et 700 W, respectivement. Les points expérimentaux sont représentés sur la courbe suivante :

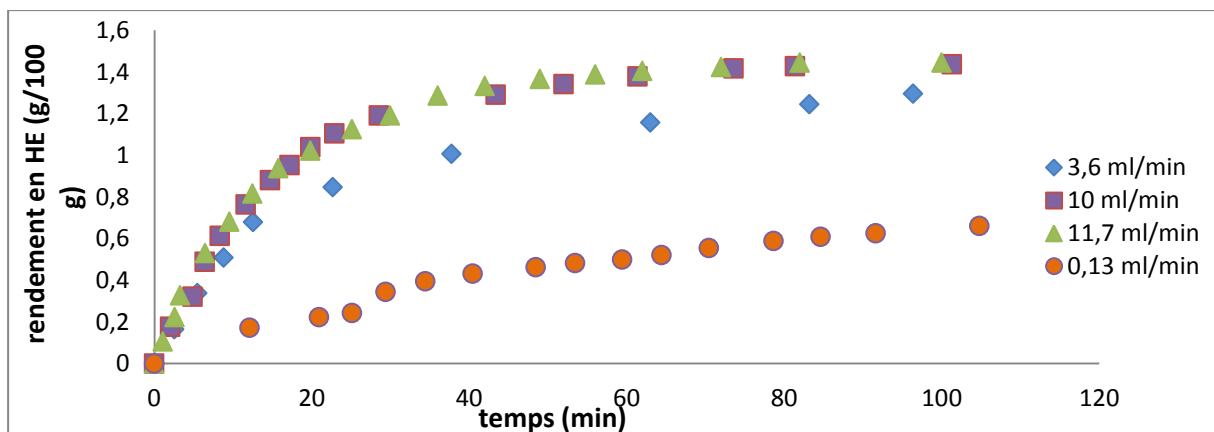


Figure 3. 4 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de genévrier par hydrodistillation (Milojevic al, 2008).

A partir de ces résultats expérimentaux, nous avons pu accéder à la concentration instantanée en phase vapeur par le biais des dérivés en chaque point. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous :

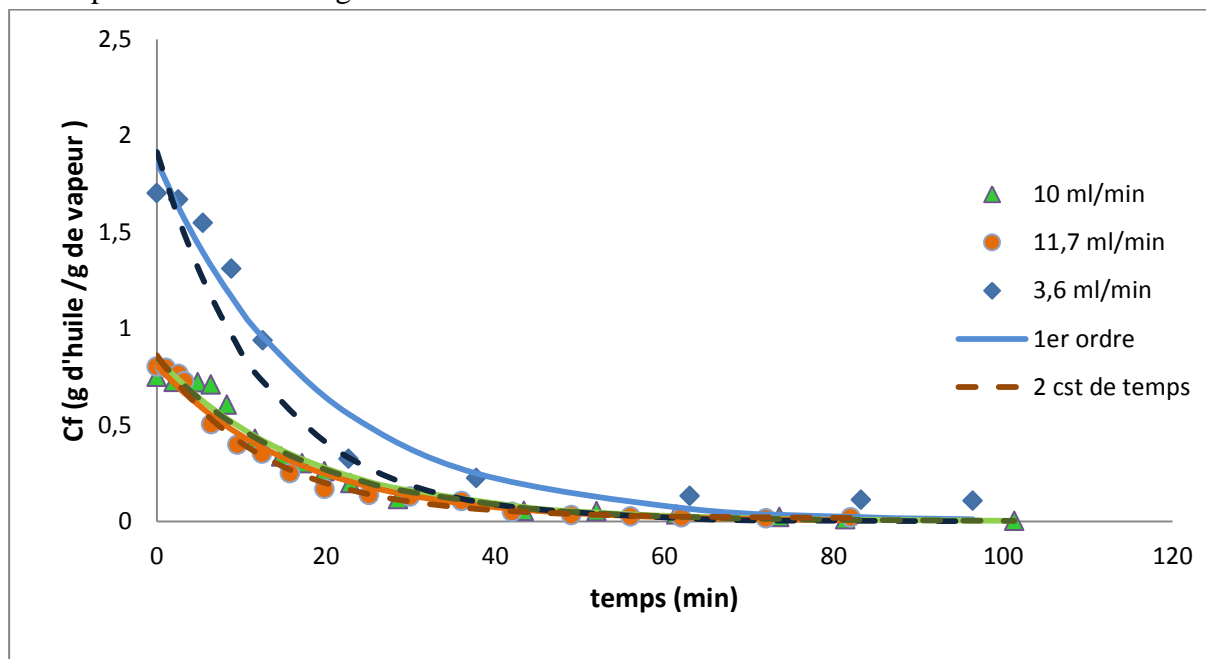


Figure 3. 5 : Simulation de la variation de concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Milojevic et al, 2008).

Tableau 3. 1 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur de l'HE de genévrier (Milojevic et al, 2008).

Débit de vapeur	Paramètres du modèle pseudo-premier ordre		
	q_{∞} (g)	k (min^{-1})	R^2
3,6 (mL /min)	1,257	0,053	0,961
10 (mL /min)	1,505	0,056	0,967
11,7 (mL /min)	1,577	0,060	0,980

Tableau 3. 2 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulés pour la variation de la concentration en phase vapeur d'HE de genévrier (Milojevic et al, 2008).

Débit de vapeur	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	q_{∞} (%)	f	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	R^2
3,6 (mL / min)	0,888	0,884	0,077	0,077	0,918
10 (mL / min)	1,468	0,871	0,057	0,057	0,967
11,7 (mL / min)	1,819	0,685	0,078	0,005	0,991

Nous remarquons dans la figure (3.4) que le débit de vapeur à un effet favorable sur la cinétique d'extraction. En effet, plus le débit augmente plus le processus est accéléré. Mais cette augmentation n'est pas indéfinie, la cinétique ne changeait plus à partir d'un certain seuil de vitesse d'écoulement de la vapeur d'eau.

Notre nouvelle approche de représenter la concentration instantanée de l'huile essentielle en phase vapeur au contact de la matière végétale est assez bien simulé par les deux modèles utilisés.

Cependant, en ce qui concerne le modèle à deux constantes de temps, nous avons constatés que les constantes de vitesse k_1 et k_2 sont du même ordre de grandeur, ainsi, k_2 traduit un phénomène de diffusion de l'huile interne. A la lumière de ces résultats, il apparaît clairement que d'un point de vue physique, les paramètres des modèles sont à prendre avec beaucoup de précautions même dans le cas d'une concordance parfaite entre les résultats simulés et expérimentaux.

À partir du tableau (3.1), nous remarquons que les paramètres du modèle pseudo premier ordre varient avec le débit. Nous avons tenté d'étudier cette variation en représentant les constantes de vitesse ainsi que le rendement à l'équilibre en fonction du débit. Nous avons trouvé que les deux paramètres suivent une loi linéaire dans le domaine des débits étudiés.

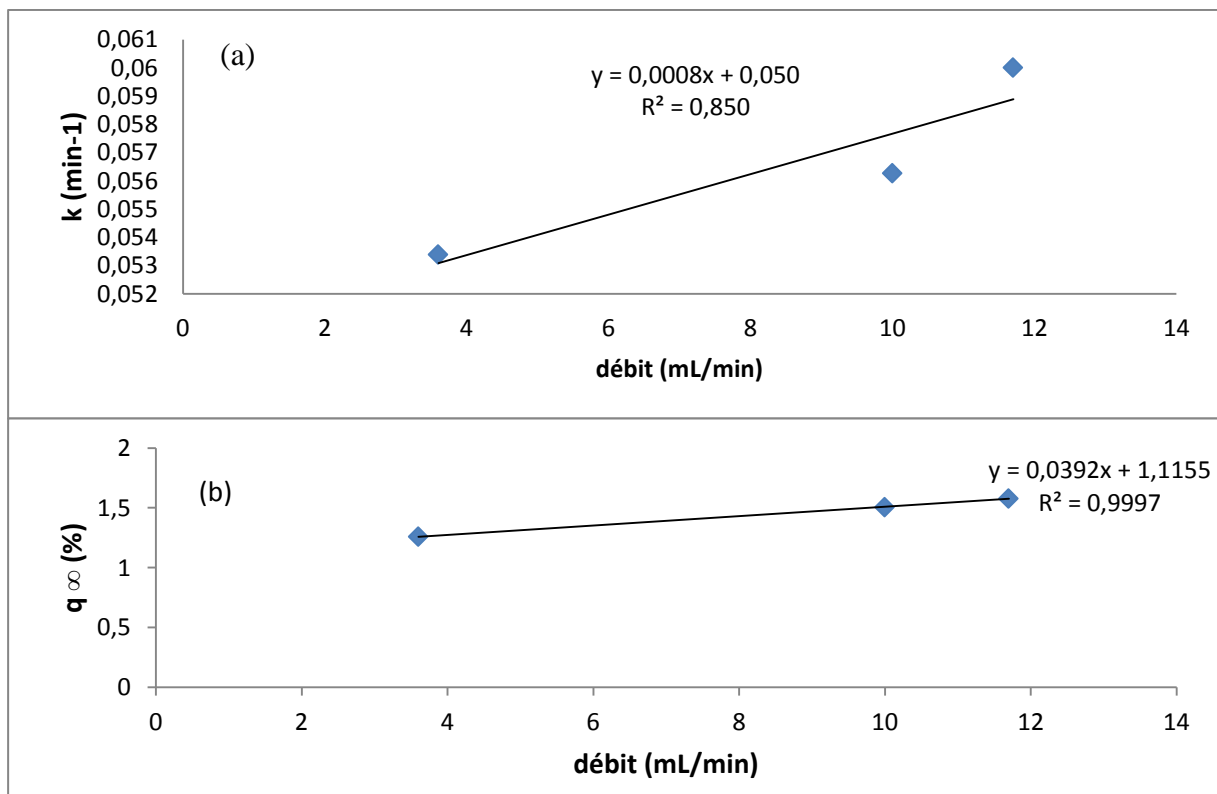


Figure 3.6 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur : (a) la constante de vitesse de transfert de matière (b) le rendement en huile à l'équilibre.

(Milojevic et al, 2008)

❖ Pavicevic et al (2015)

Pavicevic et ses collaborateurs (Pavicevic et al, 2015) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle des baies de genièvre par hydrodistillation et hydrodistillation assisté par micro-onde à différents débits de vapeur.

Dans le cas de l'hydrodistillation, les baies de genièvre (300 g) ont été distillées avec de l'eau (900 mL) à la pression atmosphérique à l'aide d'un appareil de type Clevenger jusqu'à ce que l'huile essentielle ne soit plus extraite. Ce rapport (1: 3) de baies de genièvre à l'eau est fréquemment appliqué dans la production industrielle d'huile essentielle de baies de genièvre.

Les données expérimentales obtenues par ces auteurs pour l'hydrodistillation à des débits de vapeur de (3 et 6 mL/min) sont représentées dans la figure ci-dessous :

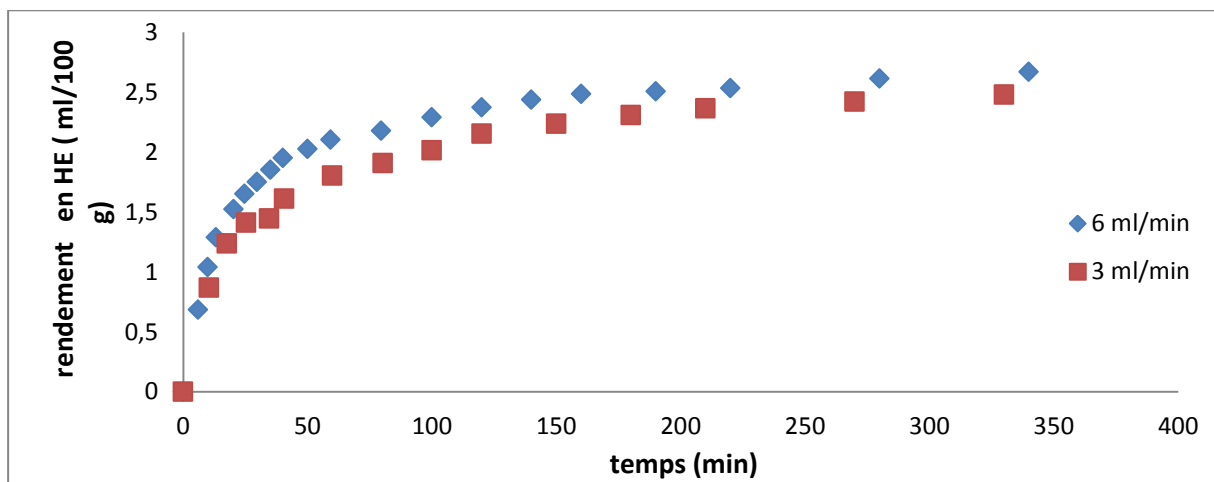


Figure 3. 7 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle des baies de genièvre par hydrodistillation (Pavicevic et al, 2015)

A partir de ces données expérimentales nous sommes passés à la concentration instantanée en phase vapeur. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure (3.8).

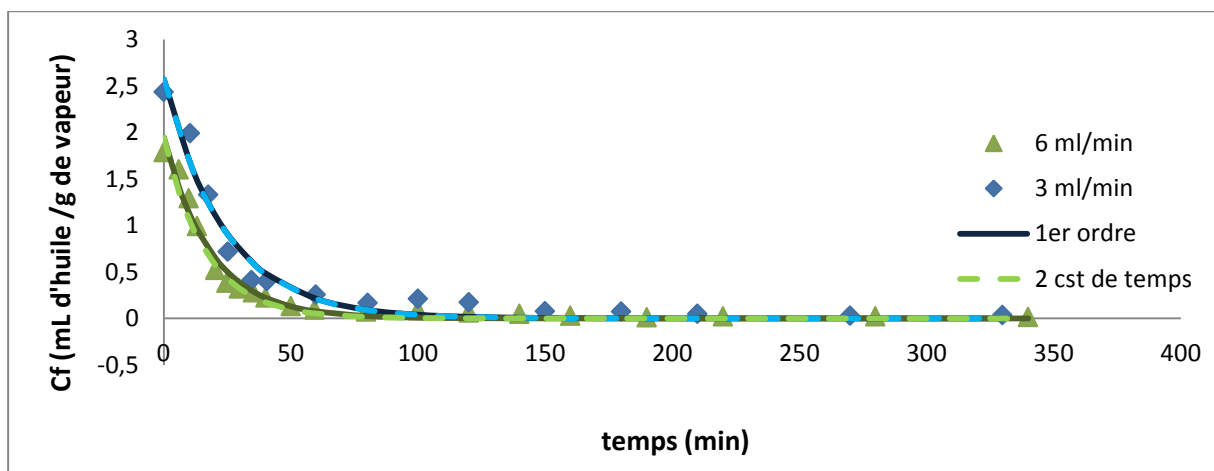


Figure 3. 8 : Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Pavicevic et al, 2015).

Tableau 3.3 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de genièvre (Pavicevic et al, 2015).

Débit de vapeur	Paramètres du modèle du pseudo premier ordre		
	q_{∞} (mL/g)	k (min ⁻¹)	R^2
3 (mL / min)	1,854	0,041	0,964
6 (mL / min)	2,152	0,054	0,976

Tableau 3.4 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de genièvre (Pavicevic et al, 2015).

Débit de vapeur	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	q_{∞} (mL/g)	f	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
3 (mL / min)	1,8447	0,5648	0,04183	0,04181	0,9647
6 (mL / min)	1,932	0,5873	0,06037	0,06031	0,9699

De la figure (3.7), nous constatant que le débit de vapeur a un effet positive sur le rendement en huiles essentielle mais cette effet est peu significative car le rendement maximum en huile est passé de 2.48 à 2.67 mL/g bien que le débit de vapeur ait doublé.

D'après la figure (3.8), les deux modèles utilisés pour simuler la concentration instantané en phase vapeur donnent la même simulation, ce qui nous ramène à dire que le modèle a deux constantes de temps est réduit à un modèle simple à une seule constante de temps.

❖ Peng et al (2012)

Peng et ses collaborateurs (Peng et al, 2012), ont étudié l'extraction de l'huile essentielle du rhizome par hydrodistillation. Ces auteurs ont mis 3 g de rhizome dans un ballon à fond rond de 500 mL contenant différents volumes d'eau (100, 150 ou 200 mL). L'hydrodistillation a été menée à plusieurs débits de vapeur (20, 45 et 70 mL/hr). Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (3.9).

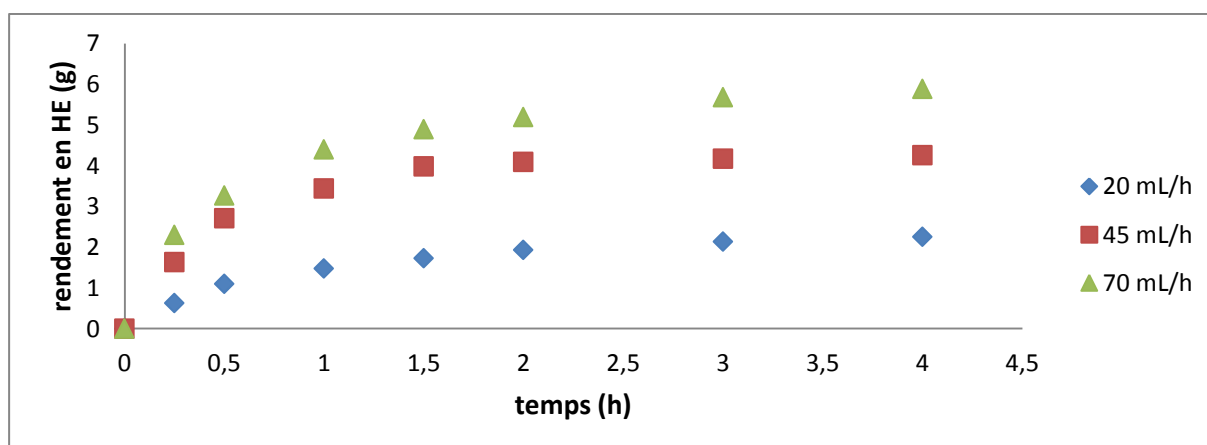


Figure 3.9 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de rhizome par hydrodistillation (Peng et al, 2012).

Nous remarquons d'après la figure ci-dessus que la cinétique d'extraction des huiles essentielles de rhizome est affectée considérablement par le débit de vapeur, en effet le rendement finale en huile a été estimé à 2,42 ; 4,32 et 6,07 g correspondant respectivement à 20, 45 et 70 mL/h.

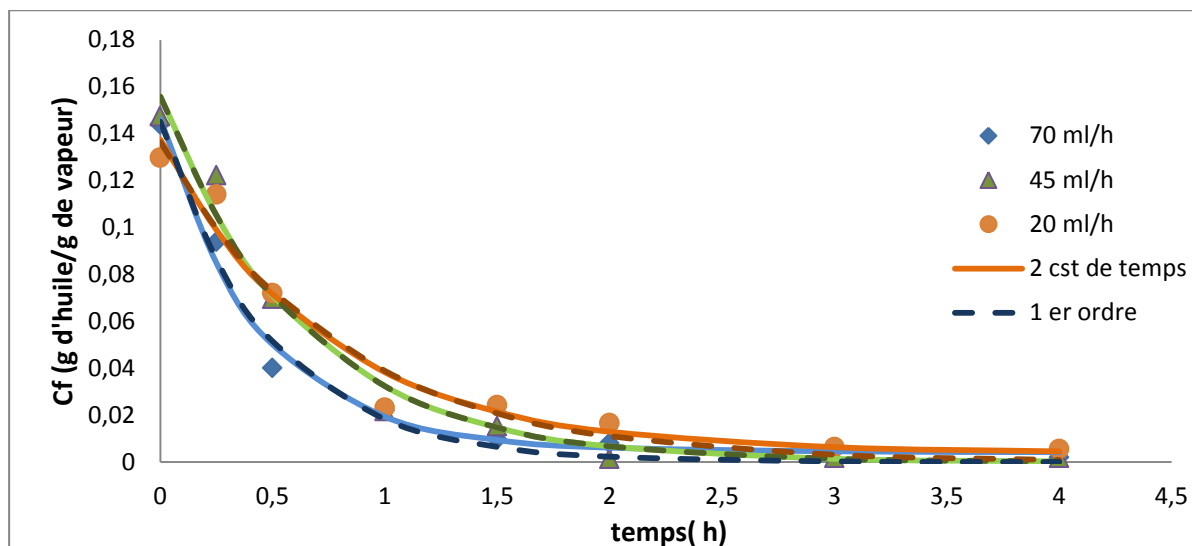


Figure 3. 10 : Simulation de la variation de concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Peng et al, 2012).

Tableau 3. 5 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de rhizome (Peng et al, 2012).

Débit de vapeur	Paramètres du modèle pseudo premier ordre		
	q_{∞} (g)	k (h^{-1})	R^2
20 (mL / h)	2,172	1,257	0,967
45(mL / h)	4,457	1,573	0,978
70 (mL / h)	4,896	2,207	0,983

Tableau 3. 6 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur HE de rhizome (Peng et al, 2012)

Débit de vapeur	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	q_{∞} (g)	f	k_1 (h^{-1})	k_2 (h^{-1})	R^2
20 (mL / h)	4,012	0,482	1,372	0,04646	0,969
45 (mL / h)	9,760	0,456	1,575	4,0e-013	0,978
70 (mL / h)	11,16	0,387	2,283	0,0531	0,989

L'application des deux modèles à une et deux constantes de temps à la concentration instantanée en phase vapeur a fait ressortir que l'apport du second terme est négligeable par rapport au premier.

D'autant plus, qu'il n'as aucun effet sur le coefficient de corrélation, ce qui nous permet de dire que dans ce cas le modèle à deux constantes de temps est sensiblement identique à un modèle du premier ordre.

De plus, les résultats obtenus par ces auteurs moyennant plusieurs débits montrent que le paramètre que nous avons adopté pour suivre l'évolution de la cinétique à savoir la concentration instantanée de l'huile en phase vapeur en contact du substrat végétal en fonction du temps n'apparait pas très affecté par le débit de vapeur au-delà de la première heure .

De même que l'article précédemment étudié (Milojevic et al, 2008), nous constatant que les paramètres du modèle de premier ordre varient linéairement avec le débit comme le montre bien la figure ci-dessous :

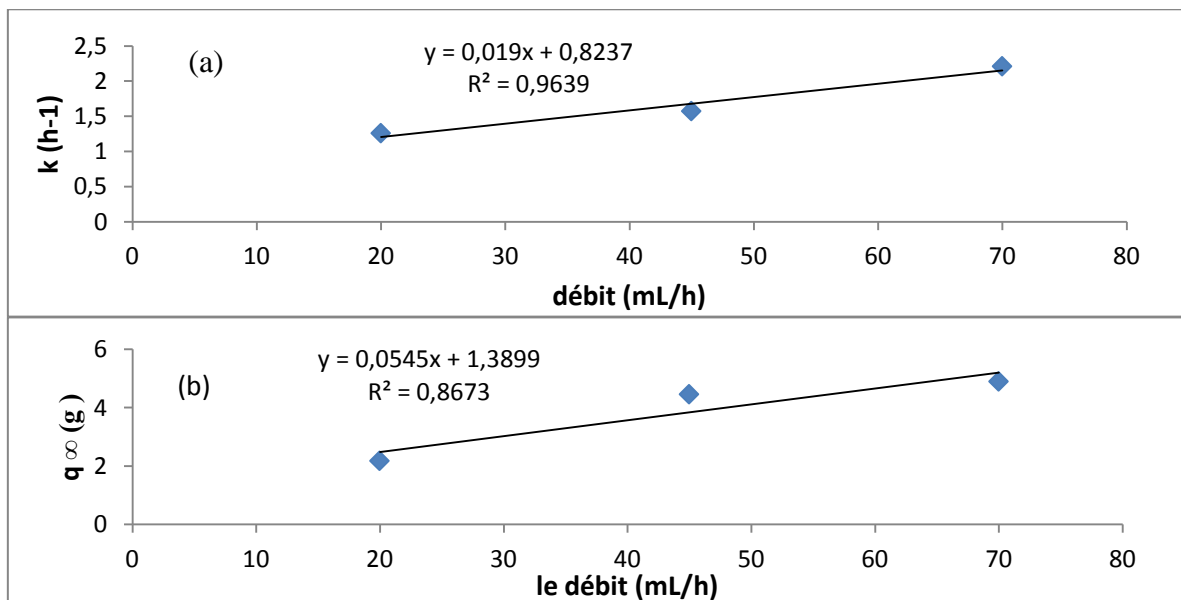


Figure 3. 11 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière. (b) le rendement à l'équilibre (Peng et al, 2012).

3.4 Entraînement à la vapeur d'eau

❖ Cerpa (2008)

Cerpa et ses collaborateurs (Cerpa et al, 2008), ont étudié l'extraction de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau. L'expérience a été réalisée à l'échelle industrielle avec une charge de $2,1775 \pm 0,050$ kg et une pression de vapeur constante contrôlée à $2,0 \pm 0,2$ bar. Les points expérimentaux sont représentés sur la courbe suivante :

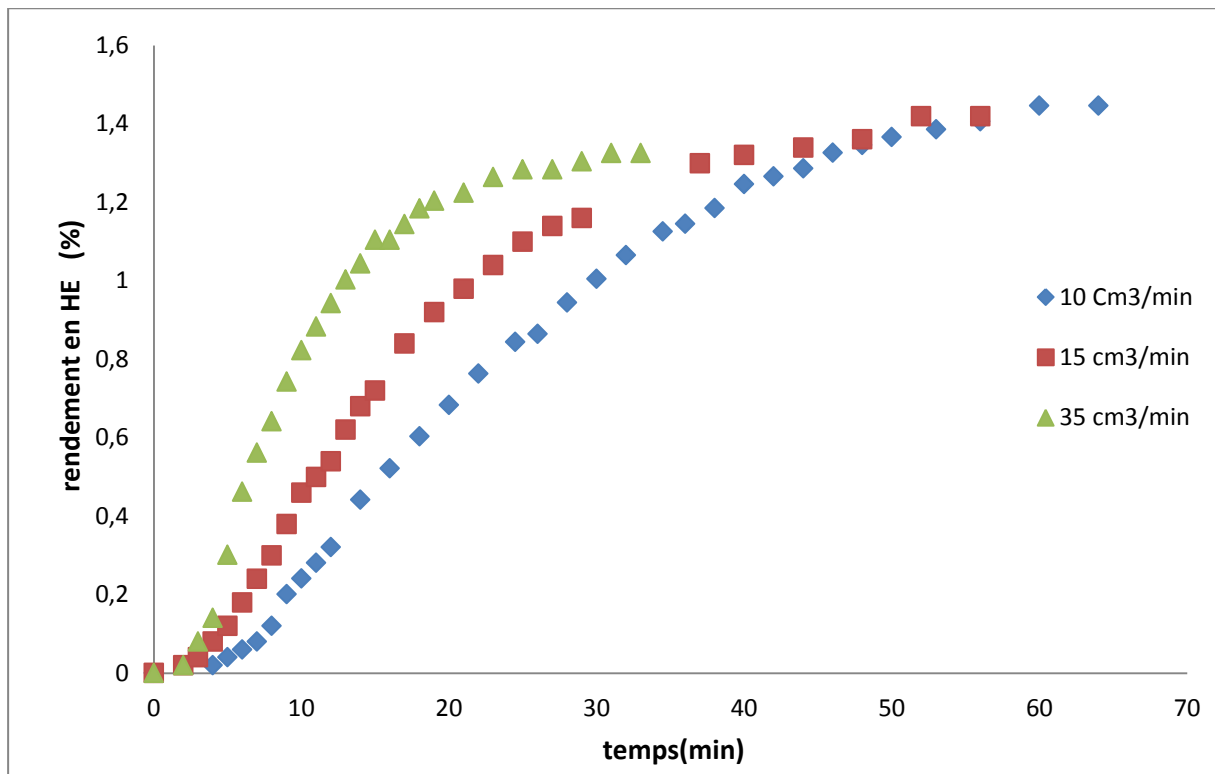


Figure 3. 12 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de lavande par entraînement à la vapeur d'eau (Cerpa et al, 2008)

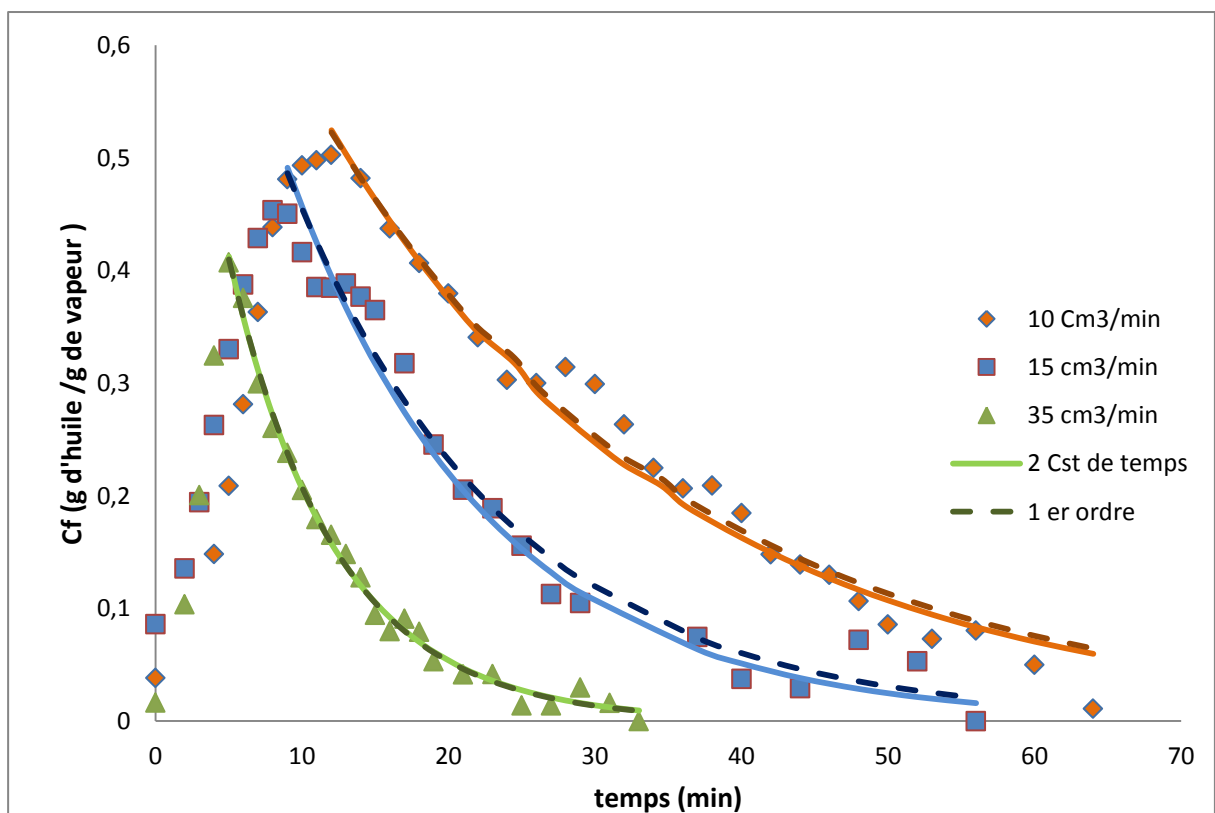


Figure 3. 13 : Simulation de la variation de concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Cerpa et al, 2008)

Tableau 3.7 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur HE de lavande (Cerpa et al, 2008).

Débit de vapeur	Paramètres du modèle pseudo premier ordre		
	q_{∞} (%)	k (min^{-1})	R^2
10 (cm^3 / min)	1,297	0,040	0,973
15 (cm^3 / min)	1,082	0,067	0,978
35 (cm^3 / min)	1,050	0,137	0,993

Tableau 3.8 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur de HE de lavande (Cerpa et al, 2008)

Débit de vapeur	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	q_{∞} (%)	f	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	R^2
10 (cm^3 / min)	1,254	0,746	0,041	0,041	0,972
15 (cm^3 / min)	1,009	0,222	0,073	0,072	0,975
35 (cm^3 / min)	1,054	0,004	0,634	0,134	0,993

Nous remarquons qu'au démarrage les cinétiques représentées dans la figure (3.12) montrent un point d'inflexion durant les cinq premières minutes. Ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en phase vapeur.

Cette période initiale a été attribuée au remplissage de l'installation par de la vapeur. Au-delà de cette période transitoire, nous avons des concentrations en phase vapeur qui diminuent. Nous avons tenté de simuler cette partie décroissante par deux modèles : un modèle pseudo premier ordre et un autre modèle à deux constantes de temps.

Les deux modèles simulent bien les résultats cependant l'apport du deuxième terme en ce qui concerne le modèle à deux constantes de temps n'est pas significatif et n'améliore pas le coefficient de corrélation. On estime ainsi que dans ce cas ce modèle se réduit à un modèle simple du pseudo 1^{er} ordre à une seule constante de temps.

A partir du tableau (3.7), nous avons pu représenter la variation de la constante de vitesse et le rendement à l'équilibre en fonction du débit de vapeur (figure 3.14).

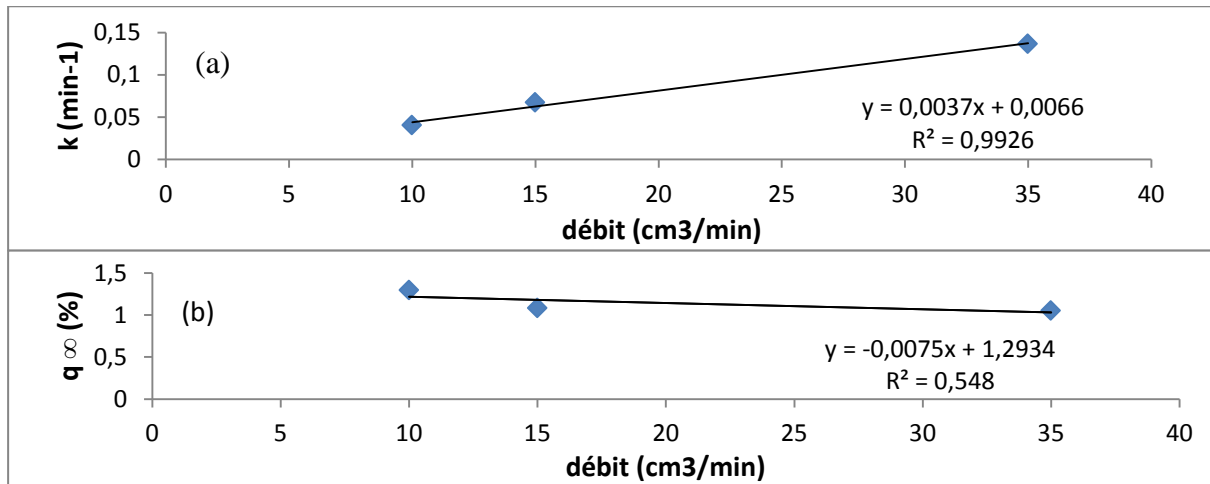


Figure 3. 14 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière. (b) le rendement à l'équilibre (Cerpa et al, 2008)

Malgré le nombre de points réduit, nous remarquons que la constante cinétique k varie linéairement avec le débit dans le domaine des débits étudiés et que le rendement à l'équilibre ne dépend pas du débit.

❖ Masango (2005)

Masango et ses collaborateurs (Masango, 2005) a traité l'extraction de l'huile essentielle de l'armoise citronnelle (*Artemisia vulgaris*) et la lavande par entrainement à la vapeur d'eau. Il a utilisé un lot de 750 g pour chacune des feuilles d'artémisie et de fleurs de lavande. Les expériences ont été menées pour différents débits de vapeur (20, 5 et 2,5 mL.min⁻¹). Nous avons travaillé qu'avec les données expérimentales de l'huile essentielle de l'armoise citronnelle. Les points expérimentaux sont représentés sur la courbe suivante :

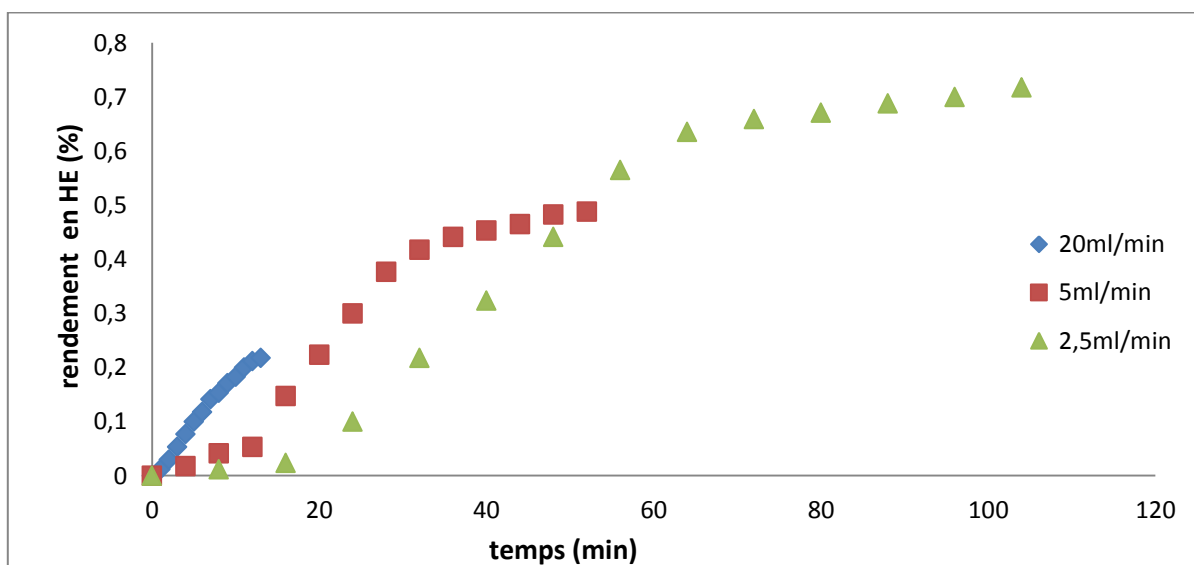


Figure 3. 15 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Masango, 2005).

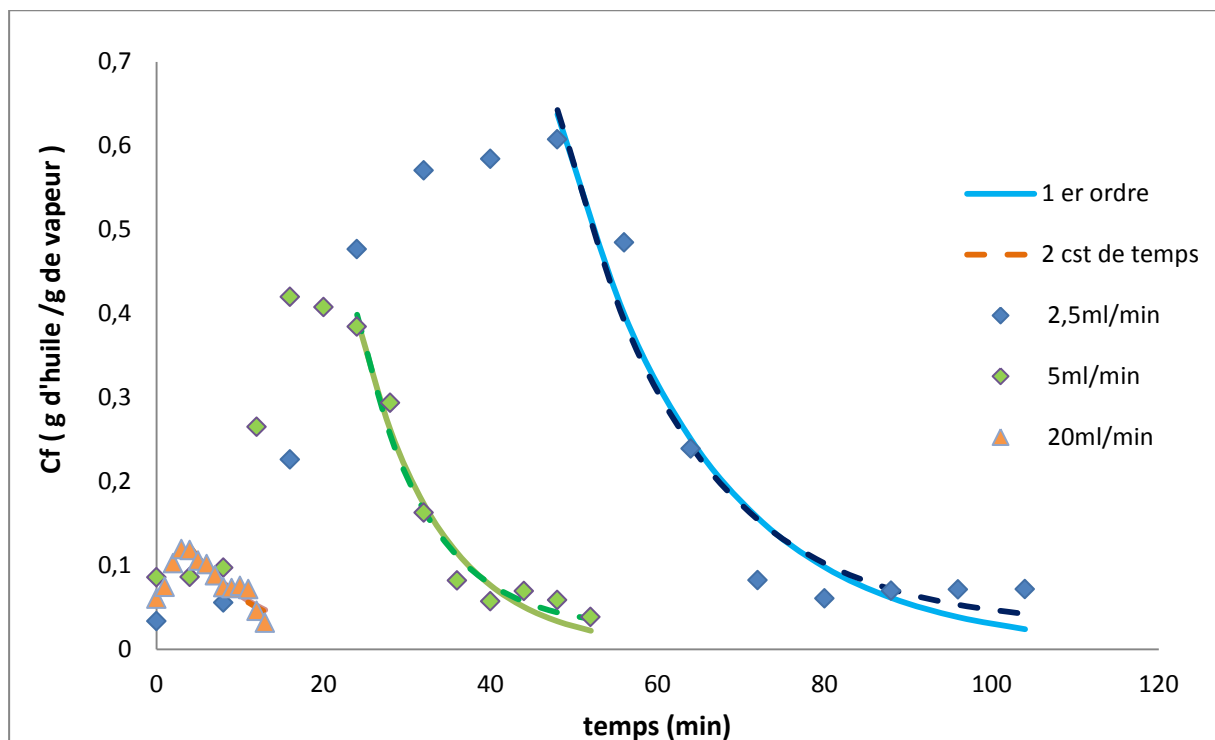


Figure 3. 16 : Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Masango, 2005)

Tableau 3. 9 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur de l'HE d'artimisia (Masango, 2005)

Débit de vapeur	Paramètres du modèle pseudo-premier ordre		
	$q_{\infty}(\%)$	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
20 (mL / min)	1,297	0,104	0,897
5 (mL / min)	1,082	0,102	0,965
2,5 (mL / min)	1,050	0,058	0,937

Tableau 3. 10 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE d'artimisia (Masango, 2005)

Débit de vapeur	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
20 (mL / min)	0,218	0,830	0,111	0,1117	0,893
5 (mL / min)	1,397	0,110	0,121	0,0009	0,970
2,5 (mL / min)	0,823	0,283	0,065	0,0012	0,941

Nous remarquons que le rendement en huile s'améliore jusqu'à deux fois lorsque le débit de vapeur est réduit.

Au démarrage, les cinétiques d'extraction montrent que nous pouvons diviser les courbes en trois parties, la première partie désigne le remplissage de l'installation par de la vapeur, et elle se traduit par une augmentation de la concentration en phase vapeur.

La deuxième partie montre une augmentation linéaire du rendement qui se traduit par une concentration constante durant cette période. Puis, la troisième partie où le rendement baisse si bas qu'il n'est pas économique de continuer à distiller et nous avons des concentrations en phase vapeur qui diminuent.

Nous avons simulé cette dernière partie décroissante par deux modèles : un modèle pseudo premier ordre et un autre modèle à deux constantes de temps.

L'application des deux modèles a donné de bons résultats cependant le modèle pseudo 1^{er} ordre à une seule constante de temps suffit pour simuler les points expérimentaux vu que le 2^{eme} terme du 2^{eme} modèle n'apporte aucune amélioration sur le coefficient de corrélation.

❖ Malekydozzadeh et al (2012)

Malekydozzadeh et ses collaborateurs (Malekydozzadeh et al, 2012) ont mené l'extraction de l'huile essentielle du romarin par entraînement à la vapeur d'eau. Les expériences ont été effectuées avec des débits de vapeur de 4, 7 et 9 L / min et un lit de 100 g collecté à cinq intervalles, soit 5, 15, 30, 60 et 100 minutes. Le rendement a été déterminé et les points expérimentaux sont représentés sur la courbe suivante

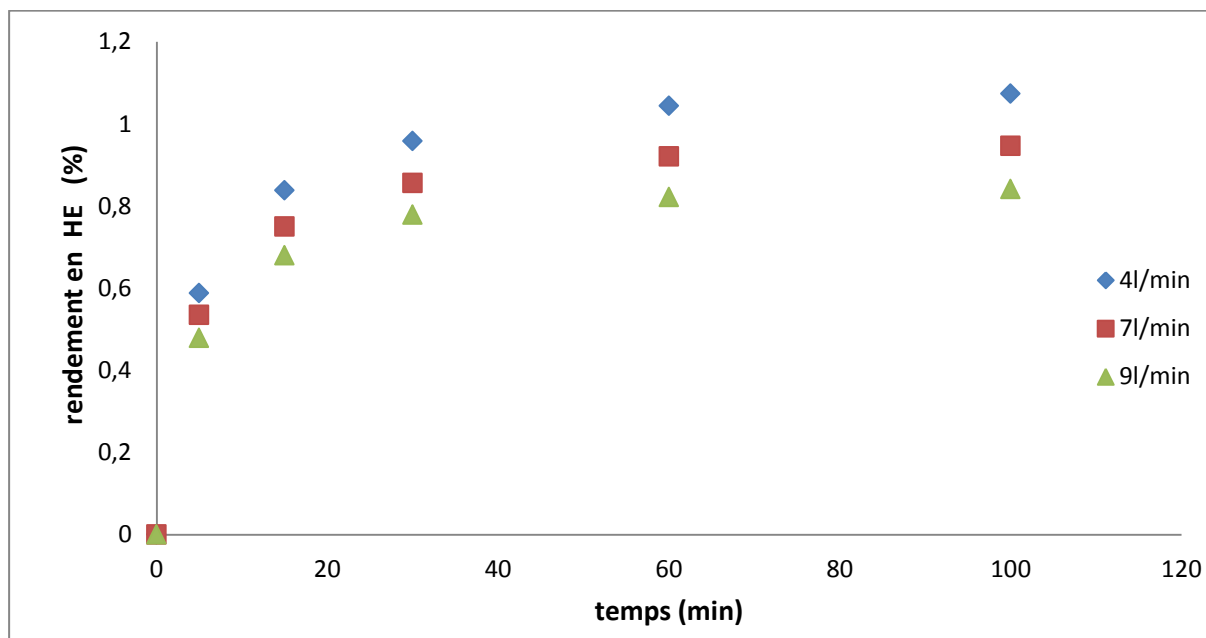


Figure 3. 17 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de romarin par entraînement à la vapeur d'eau (Malekydozzadeh et al, 2012).

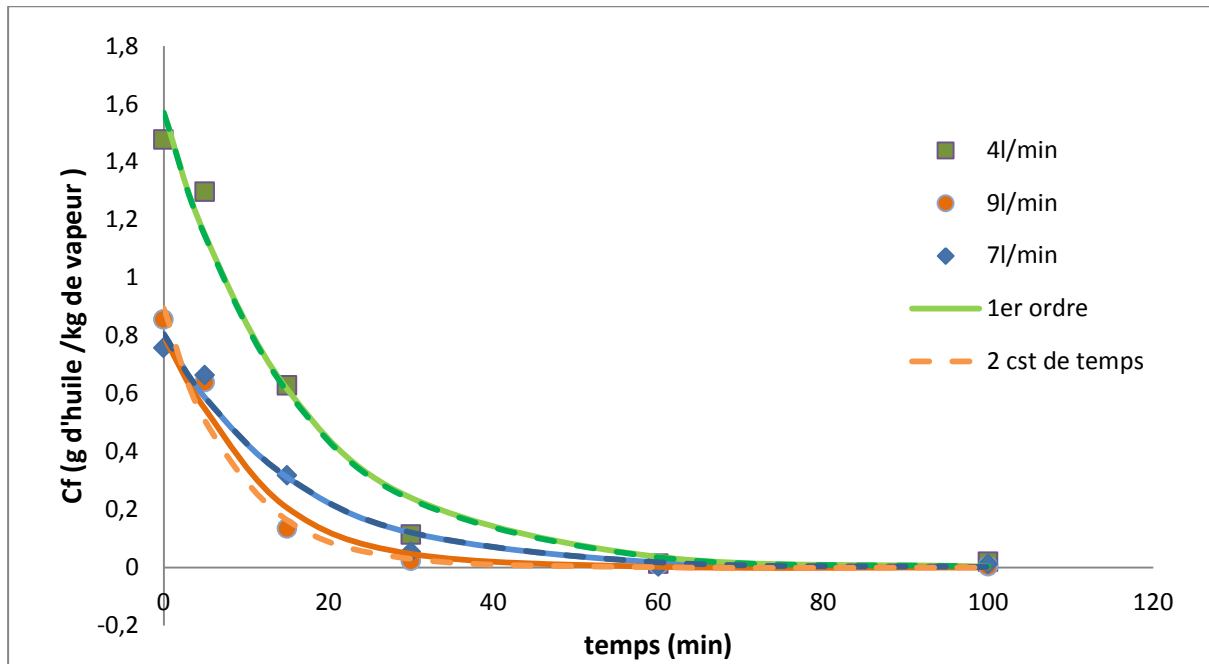


Figure 3. 18 : Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Malekydozzadeh et al, 2012).

Tableau 3. 11 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de romarin (Malekydozzadeh et al, 2012)

Débit de vapeur	Paramètres du modèle pseudo-premier ordre		
	q_{∞} (%)	k (min^{-1})	R^2
4 (L /min)	1,004	0,062	0,978
7 (L /min)	0,887	0,063	0,977
9 (L /min)	0,820	0,098	0,977

Tableau 3. 12 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de romarin (Malekydozzadeh et al, 2012).

Débit de vapeur	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	q_{∞} (%)	f	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	R^2
4 (L /min)	0,991	0,843	0,063	0,063	0,977
7 (L /min)	0,892	0,006	0,063	0,063	0,977
9 (L /min)	0,708	0,336	0,113	0,113	0,971

Comme précédemment, nous remarquons que le paramètre adopté (la concentration en phase fluide) n'est pas affecté par la variation du débit au delà d'une demi-heure de traitement.

Quant au début de l'opération, nous remarquons que cette concentration en phase fluide diminue avec le temps, ce qui paraît logique à notre sens du fait qu'un grand apport de vapeur diminue la concentration.

L'application des deux modèles à 1 et 2 constantes de temps pour traduire l'évolution de la concentration instantanée de l'huile en phase vapeur au contact du végétale en fonction du temps, fait ressortir une très bonne concordance entre les points expérimentaux et les courbes simulées, et nous remarquons que ce soit pour le modèle à une constante de temps ou deux constantes de temps, les constantes cinétiques augmentent avec le débit.

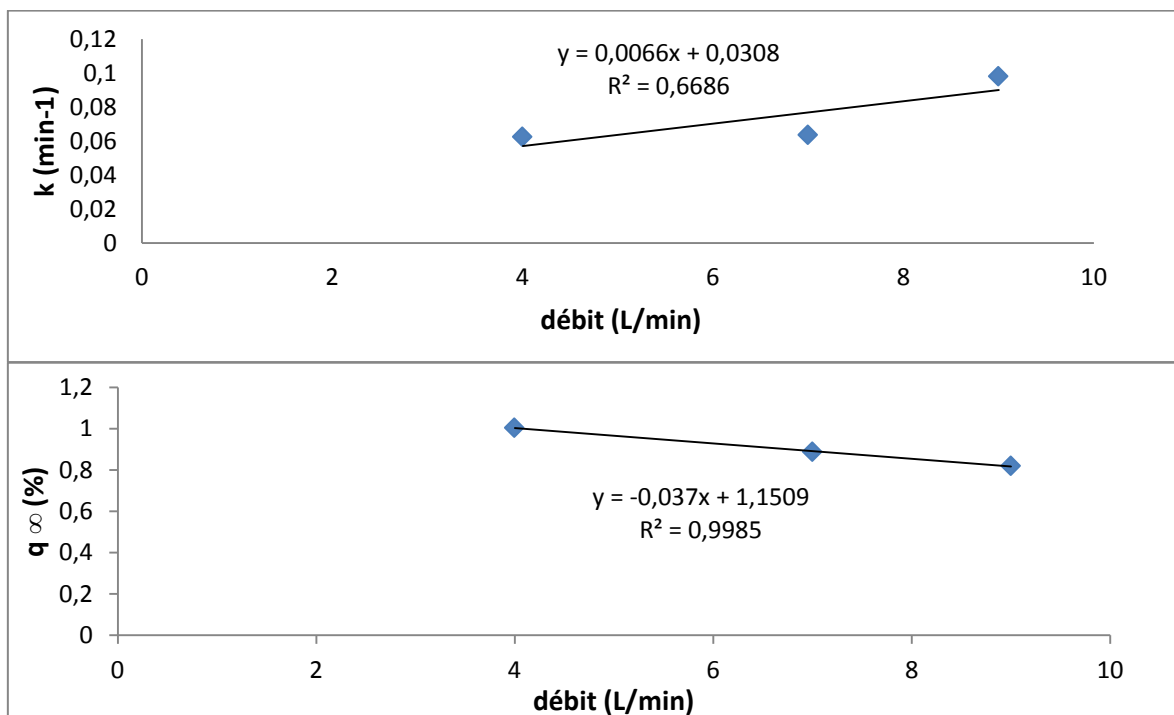


Figure 3. 19 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière. (b) le rendement à l'équilibre (Malekydozzadeh et al, 2012)

❖ Malekydozzadeh et al (2013)

Malekydozzadeh et ses collaborateurs (Malekydozzadeh et al, 2013) ont appliqués l'entraînement à la vapeur d'eau pour l'extraction de l'huile essentielle de la valériane.

L'extraction à été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que l'extraction de l'huile essentielle du romarin par entraînement à la vapeur d'eau (Malekydozzadeh et al, 2012) sauf pour les intervalles de temps, soit 45 , 90 ,135 et 180 minutes. Les points expérimentaux sont représentés sur la figure (3.20)

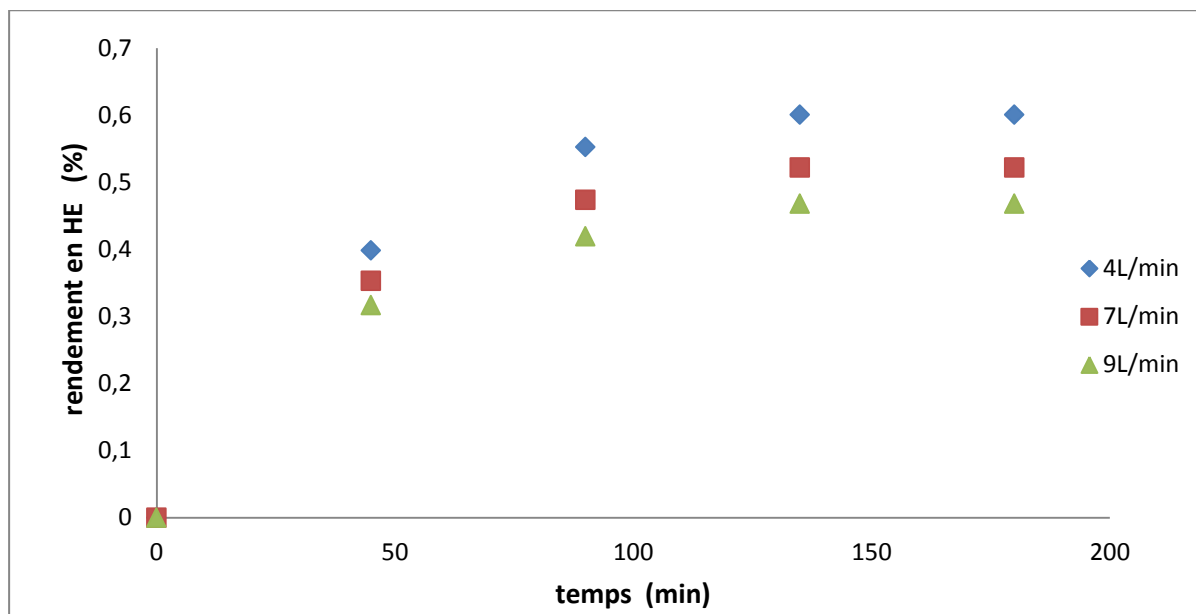


Figure 3. 20 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de romarin par entrainement à la vapeur d'eau (Malekydozzadeh et al, 2013)

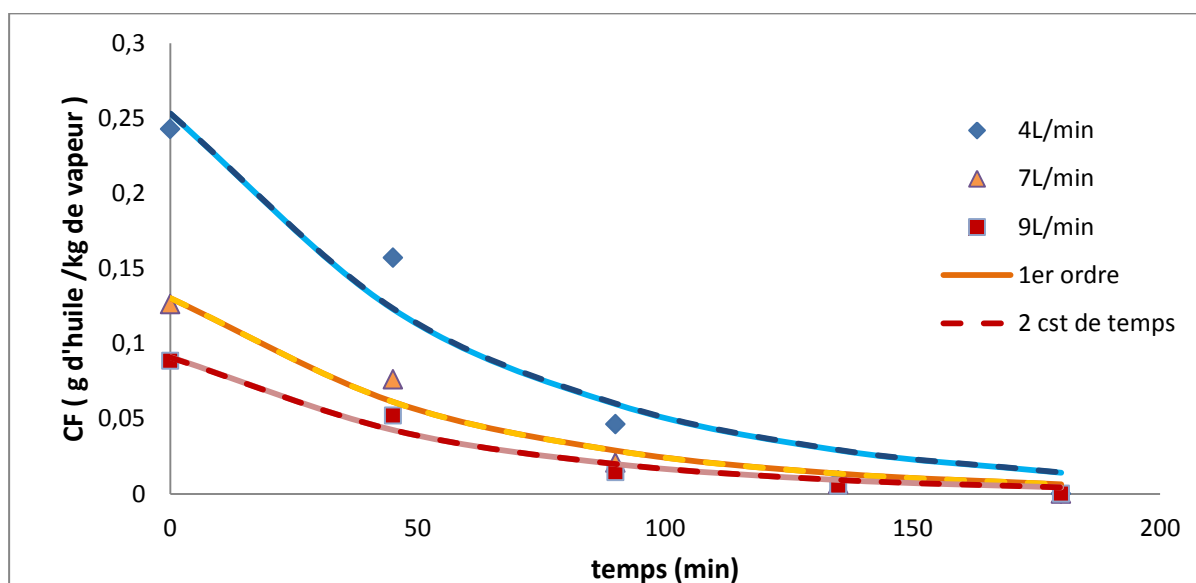


Figure 3. 21 : Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Malekydozzadeh et al, 2013)

Tableau 3. 13 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de la valeriane (Malekydozzadeh et al, 2013)

Débit de vapeur	Paramètres du modèle pseudo-premier ordre		
	q_{∞} (%)	k (min^{-1})	R^2
4 (L /min)	0,631	0,016	0,953
7 (L /min)	0,544	0,017	0,966
9 (L /min)	0,485	0,018	0,971

Tableau 3. 14 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de la valeriane (Malekydozzadeh et al, 2013)

Débit de vapeur	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$k_2 (\text{min}^{-1})$	R^2
4 (L /min)	0,630	0,0025	0,016	0,016	0,954
7 (L /min)	0,543	0,706	0,017	0,016	0,966
9 (L /min)	0,484	0,208	0,017	0,017	0,971

Nous remarquons que nous avons aboutit aux mêmes conclusions que pour (Malekydozzadeh et al, 2012), la concentration en phase fluide diminue avec le temps et à partir d'un certain temps, elle n'est plus affecté par la variation du débit.

La simulation de l'évolution de la concentration instantanée de l'huile en phase vapeur au contact du végétale en fonction du temps par les deux modèles à une et deux constantes de temps donne un très bon accord avec les points expérimentaux, et nous remarquons que les deux modèles se confondent, on estime alors que ce modèle se réduit à un modèle pseudo 1^{er} ordre à une seule constante de temps. Les constantes cinétiques de ce modèle augmentent avec le débit.

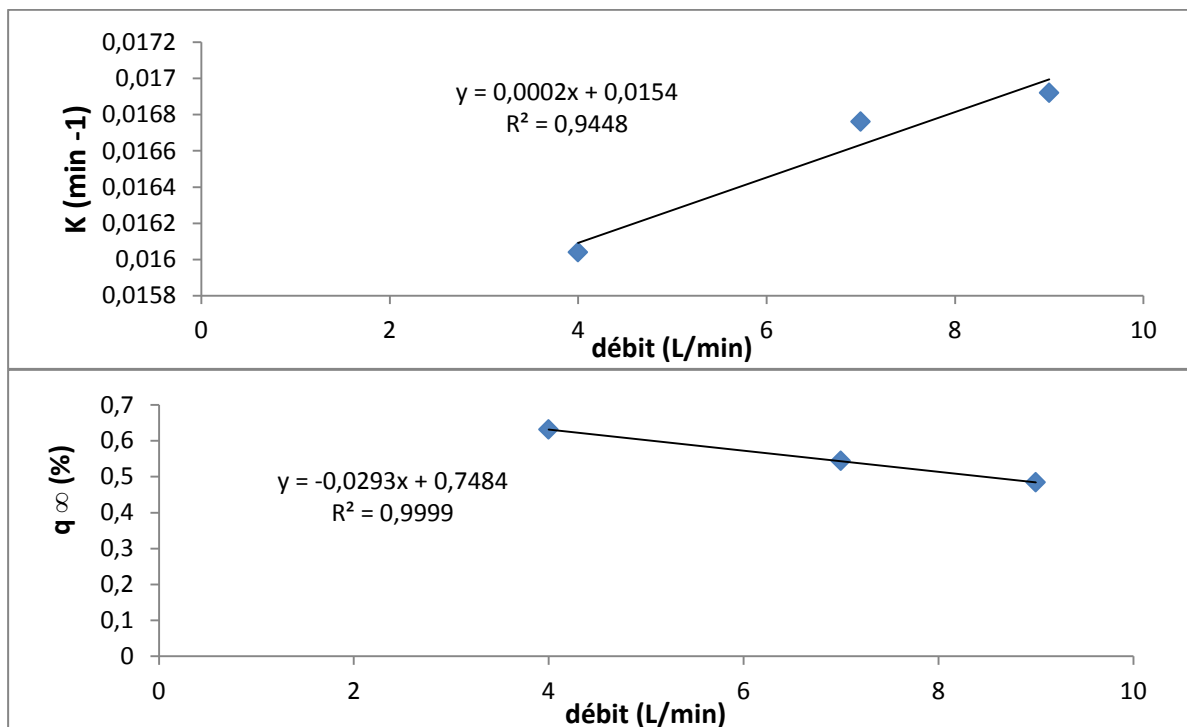


Figure 3. 22 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière. (b) le rendement à l'équilibre (Malekydozzadeh et al, 2013)

❖ **Sahraoui et al (2012)**

Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al, 2012), ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de la lavande par entrainement à la vapeur d'eau. Dans cette étude, environ 20 g de lavande ont été utilisé à différents débits de vapeur. Les points expérimentaux sont représentés sur la courbe suivante :

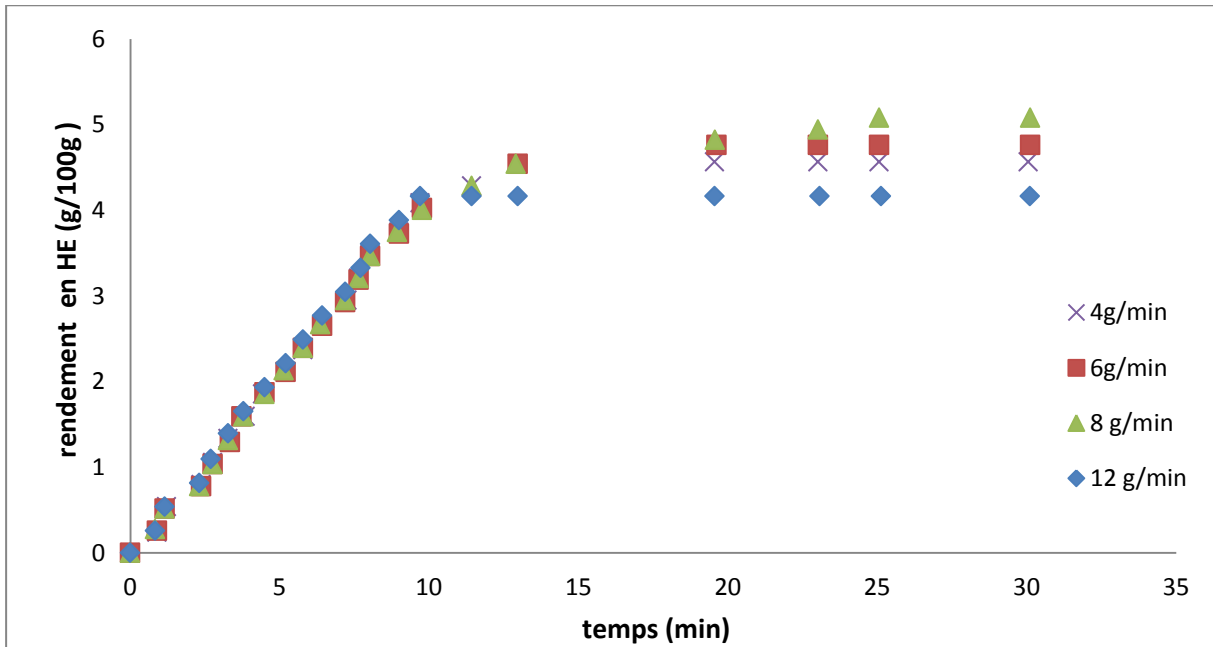


Figure 3. 23 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Sahraoui et al, 2012)

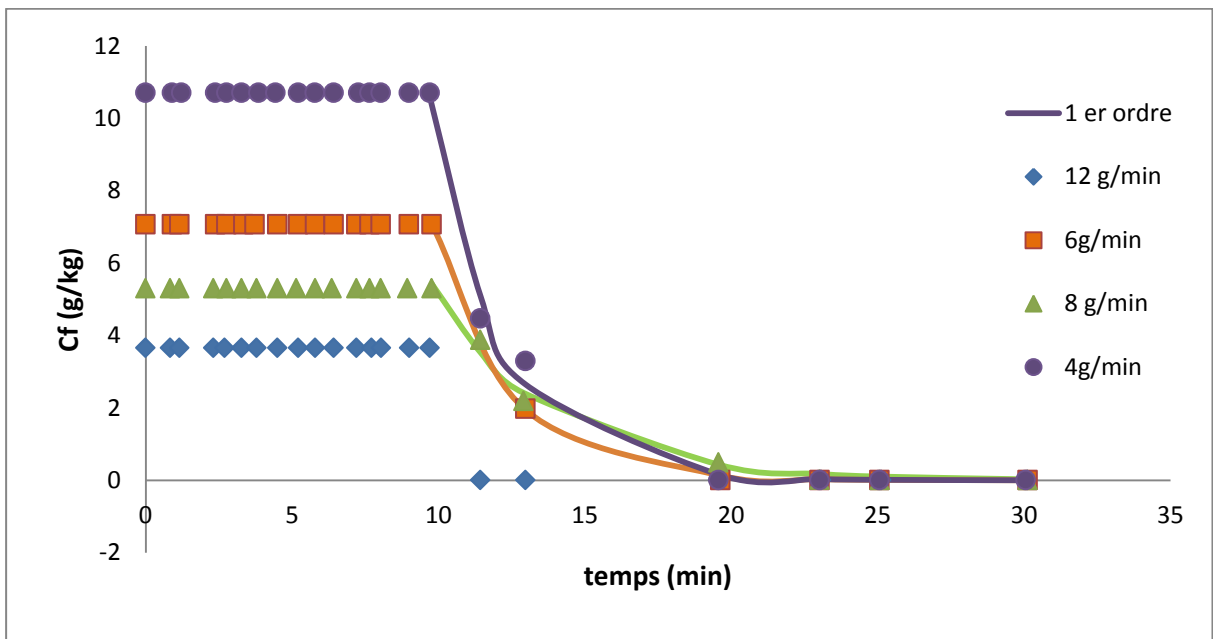


Figure 3. 24 : Simulation de la concentration en phase vapeur par le modèle du pseudo 1er ordre en fonction du temps (Sahraoui et al, 2012)

Nous remarquons que le rendement de l'huile essentielle de lavande augmente linéairement en fonction du temps pour atteindre une valeur optimale, puis diminue à partir d'un temps donné environ 10min. Cette diminution serait due à la création de chemins préférentiels. Le débit de $8 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ nous permet d'obtenir le meilleur rendement.

Au début, nous avons l'augmentation linéaire du rendement de l'huile essentielle de lavande qui se traduit par une concentration constante en phase fluide, puis cette concentration diminue en fonction du temps. Cette deuxième partie a été simulée par le modèle pseudo 1^{er} ordre qui a donné une bonne correspondance avec les résultats expérimentaux. Pour ce modèle, nous remarquons que la constante de temps diminue en fonction du débit.

Tableau 3. 15 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Sahraoui et al, 2012)

Débit de vapeur	Paramètres du modèle pseudo- premier ordre		
	q_{∞} (%)	k (min^{-1})	R^2
4 (g/ min)	0,998	0,423	0,991
6 (g/ min)	1,053	0,403	0,999
8(g/ min)	1,682	0,257	0,991

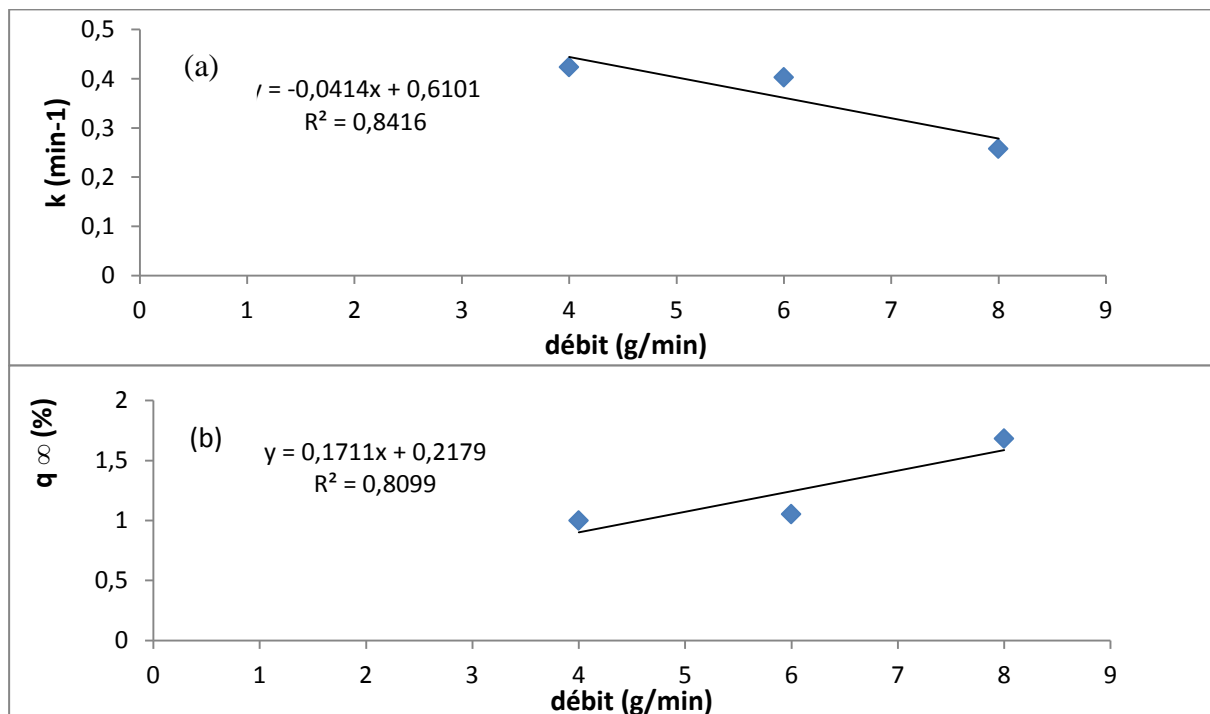


Figure 3. 25 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière (b) le rendement à l'équilibre d'eau (Sahraoui et al, 2012)

3.5 Procédés assistés par micro-ondes

3.5.1 Hydrodistillation assistée par micro-ondes

❖ Golmakani et Rezaei (2008)

Golmakani et Rezaei (Golmakani et Rezaei, 2008), ont étudié l'hydrodistillation assistée par micro-ondes de l'huile essentielle des parties aériennes de thym (*Thymus vulgaris* L) et ont comparés les résultats à ceux de l'HD conventionnelle.

Lors de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes (MAHD), 60 grammes d'échantillons de thym ont été placés dans un flacon de 2 L contenant de l'eau désionisée (1200 mL). Le four à micro-ondes a été utilisé à un niveau de puissance de 990 W pendant une durée de 2 h. Cette période était suffisante pour extraire toutes les huiles essentielles de l'échantillon. Au cours des 30 premières minutes, l'huile essentielle collectée a été décantée du condensat dans des intervalles de 10 minutes. La décantation de l'huile essentielle a ensuite été poursuivie avec des intervalles de 15 minutes.

L' Hydrodistillation s'est fait à l'aide d'appareil de type clevenger conventionnel de la même manière que celle expliquée pour la MAHD. Sauf que, le four à micro-ondes a été remplacé par un électromantèle et l'opération a été effectuée pendant 4 h (au lieu de la période de 2 h appliquée pour la MAHD). En outre, les intervalles de collecte des échantillons étaient augmentés à 60 min.

Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (3.26)

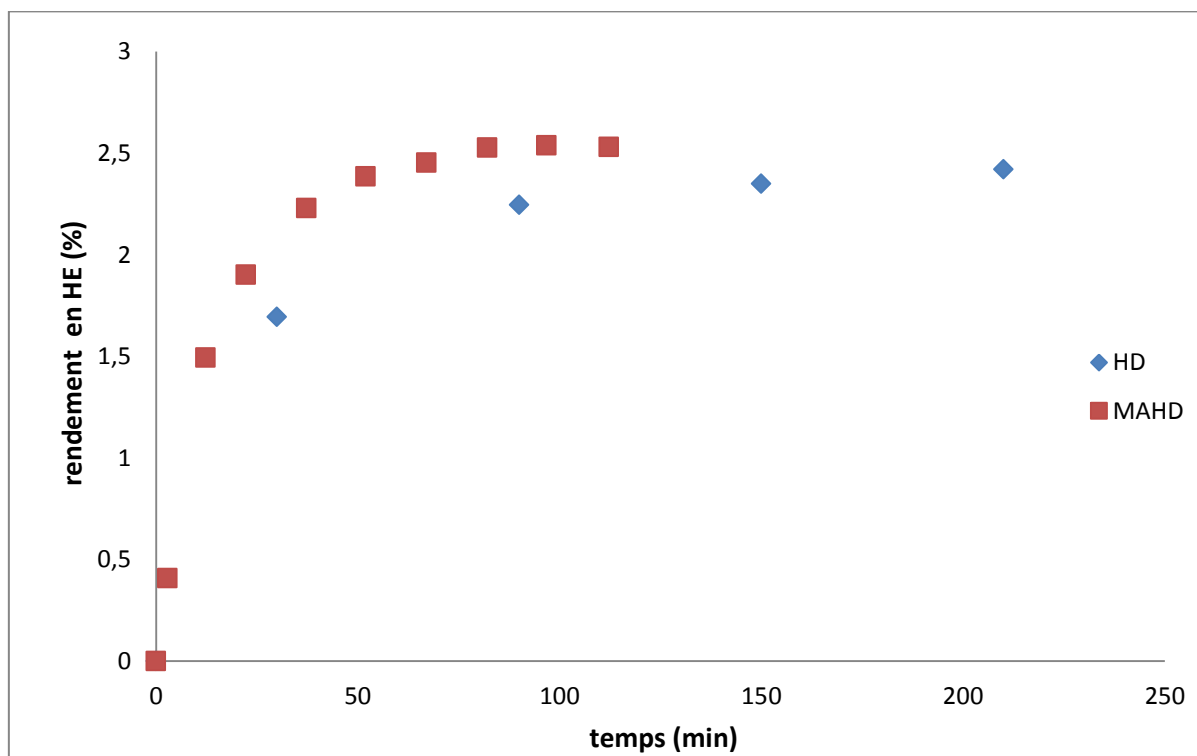


Figure 3. 26 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle à partir du thym par HD et MAHD (Golmakani et Rezaei, 2008)

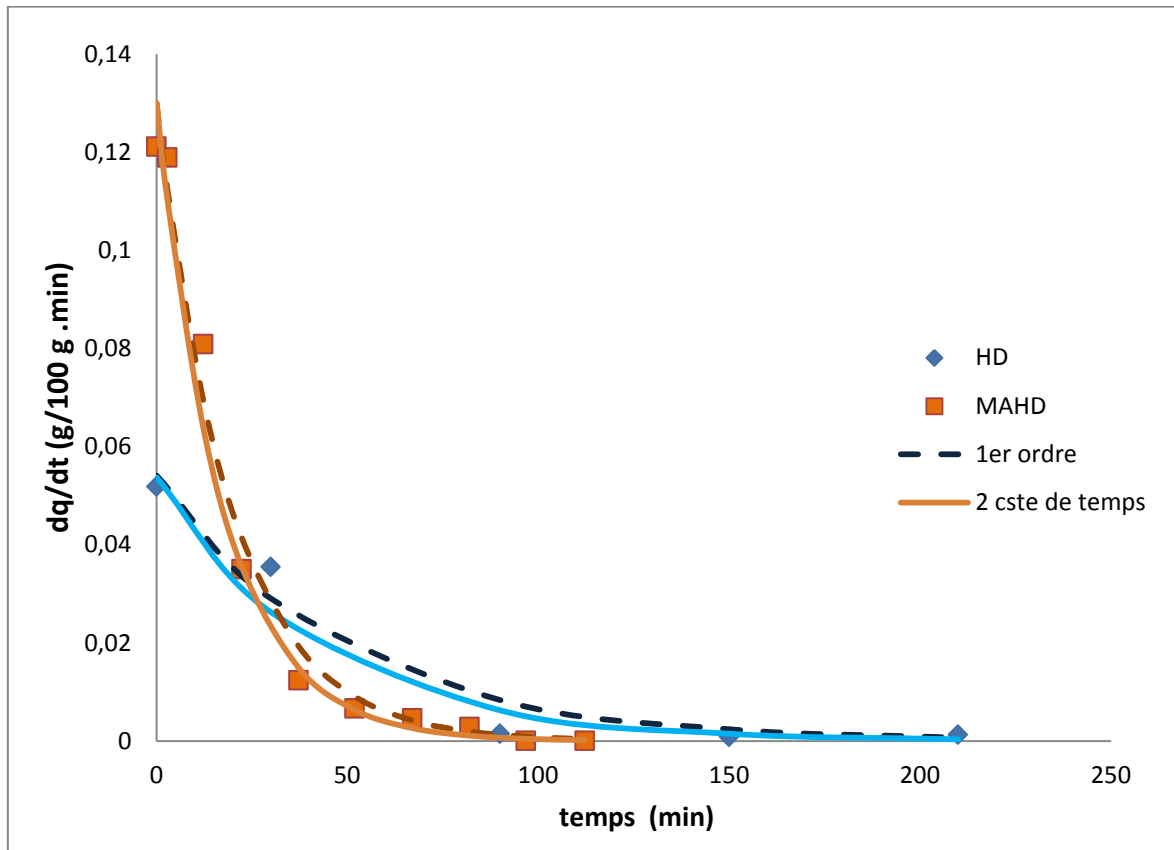


Figure 3. 27 : Simulation de la variation de la vitesse d'extraction par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps. (Golmakani et Rezaei, 2008)

Tableau 3. 16 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la vitesse d'extraction (Golmakani et Rezaei, 2008)

Technique	Paramètres du modèle pseudo-premier ordre		
	q_{∞} (%)	k (min^{-1})	R^2
HD	2,607	0,021	0,958
MAHD	2,536	0,051	0,984

Tableau 3. 17 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la vitesse d'extraction (Golmakani et Rezaei, 2008)

Technique	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	q_{∞} (%)	f	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	R^2
HD	2,258	0,0035	0,0007	0,024	0,951
MAHD	2,236	0,231	0,0580	0,058	0,979

La variation de la concentration en phase vapeur se fait de la même manière que celle de la vitesse d'extraction, car l'une est proportionnelle à l'autre à une constante près qui est le débit spécifique.

Nous remarquons dans la figure (3.27) qu'après une heure du début d'extraction rien ne se passe en termes de concentration instantané en phase vapeur pour les deux procédés, et aussi que la plus grande différence entre la vitesse du MAHD et HD est au début de la distillation environ les vingt premières minutes.

❖ Pavicevic et al (2015)

Pavicevic et ces collaborateurs (Pavicevic et al, 2015), ont étudié l'extraction des huiles essentielles des baies de genièvre par hydrodistillation et hydrodistillation assisté par micro-ondes à différents débits de vapeur.

Pour MAHD, les baies de genièvre (300 g) ont été distillées avec de l'eau (900 mL) à la pression atmosphérique à l'intérieur d'un appareil Clevenger placé dans un four à micro-ondes modifié (CMG 2893 DW. Candy. Chine, puissance d'entrée / sortie: 1450 W / 900W, fréquence micro-ondes: 2450MHz). L'intensité du chauffage dans le processus a assuré un débit de vapeur de 3, 6 et 9 mL min⁻¹.

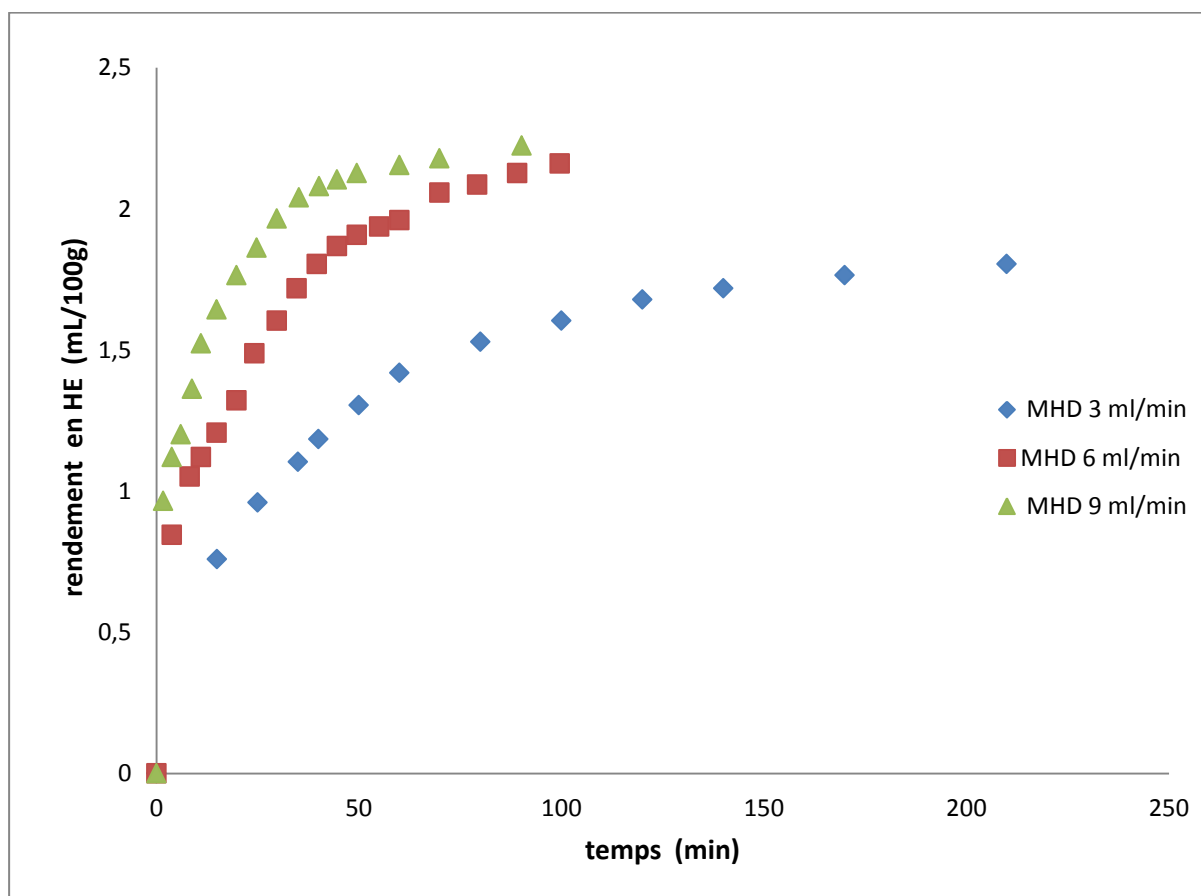


Figure 3. 28 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle des baies de genièvre par hydrodistillation et hydrodistillation assistée par micro-ondes (Pavicevic et al, 2015)

La concentration instantanée en phase vapeur pour le procédé assisté par micro-ondes est représentée dans la figure ci-dessous :

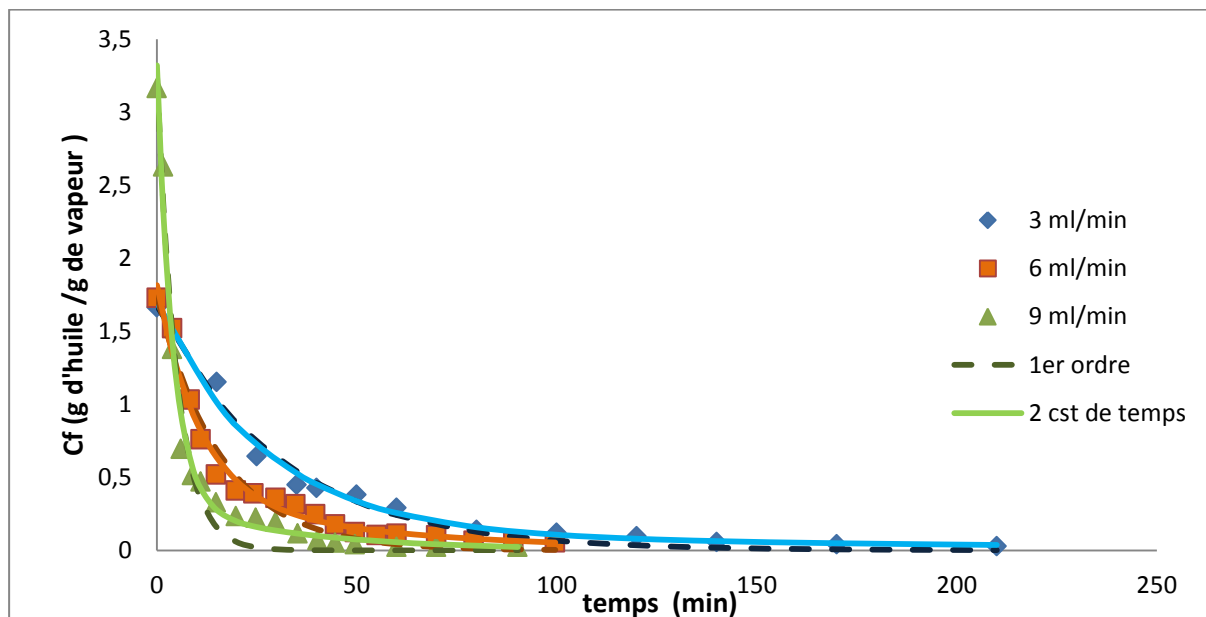


Figure 3. 29 :Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Pavicevic et al, 2015)

Tableau 3. 18 :Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de la concentration en phase vapeur d'HE de genièvre par MAHD (Pavicevic et al, 2015)

Débit de vapeur	Paramètres du modèle pseudo premier ordre		
	q_{∞} (mL/g)	k (min ⁻¹)	R^2
3 (mL / min)	1,558	0,032	0,982
6 (mL / min)	1,683	0,062	0,968
9 (mL / min)	1,451	0,202	0,974

Tableau 3. 19 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de la concentration en phase vapeur d'HE de genièvre par MAHD

Débit de vapeur	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	q_{∞} (mL/g)	F	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
3 (mL / min)	1,904	0,337	0,005	0,037	0,986
6 (mL / min)	2,075	0,543	0,019	0,092	0,983
9 (mL / min)	2,065	0,478	0,029	0,250	0,984

La figure (3.28) illustre les effets de l'apport d'énergie des micro-ondes sur le rendement en huile essentielle de genièvre avec l'avancement de la MAHD.

L'augmentation de l'apport d'énergie des micro-ondes, indiquée par l'augmentation du débit de vapeur, entraîne une croissance du rendement d'huile essentielle à l'équilibre. Le même résultat a été observé avec l'augmentation de la puissance calorifique pour HD de l'huile essentielle de genièvre figure (3.7).

Les dépendances des paramètres cinétiques du modèle sont données dans La figure (3.30). La constante de vitesse pour MAHD augmente avec l'augmentation du débit de vapeur et le rendement estimé à un temps infini est indépendant du débit de vapeur.

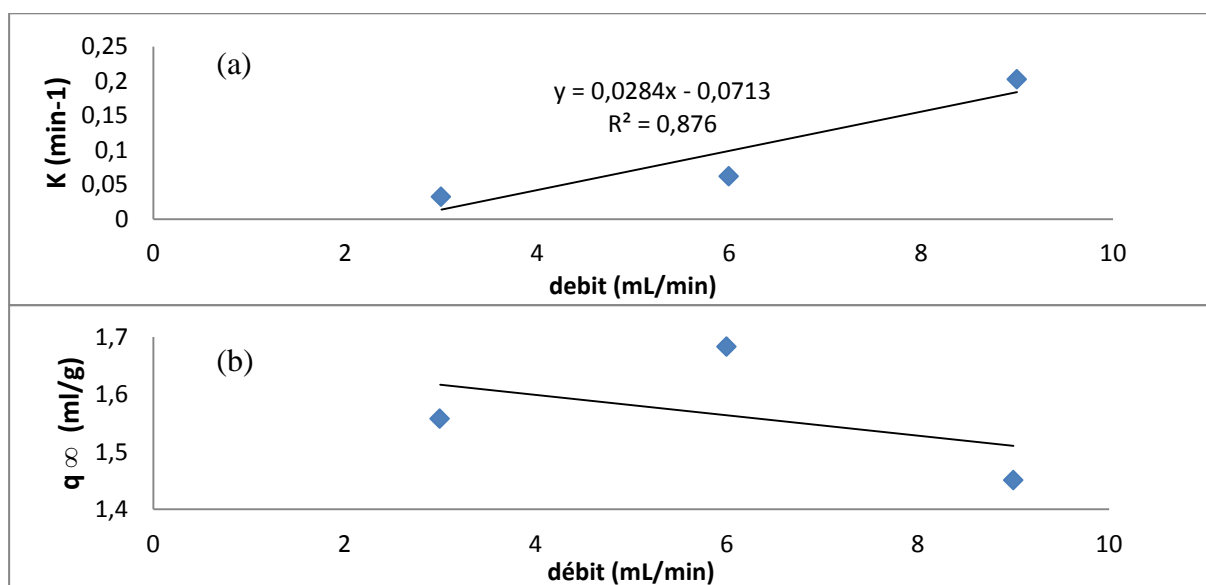


Figure 3. 30 : Variation des paramètres du modèle pseudo premier ordre en fonction du débit de vapeur: (a) la constante de vitesse de transfert de matière. (b) le rendement à l'équilibre

❖ Chen et al (2015)

Dans cette étude, Chen et ses collaborateurs ont développé une nouvelle approche pour isoler l'huile essentielle à partir de feuilles fraîches de *Magnolia sieboldii* en utilisant une distillation et une extraction simultanées assistées par micro-ondes (MSDE). La MSDE développée a été comparée aux méthodes traditionnelles SD, HD et MAHD en termes de cinétique, de composition chimique de l'huile essentielle, d'impact environnemental et d'effet économique.

L'HD et MAHD ont été menées comme suite : 30 g des échantillons frais ont été distillés dans un appareil du type Clevenger, le chauffage s'est fait soit par une enveloppe de chauffage pour HD ou par un four à micro-ondes pour MAHD. La distillation de l'huile essentielle a été préformée pendant 4 h pour HD sous 500 W et pendant 1 h sous 550W pour MAHD. Les résultats expérimentaux obtenus pour l'HD et la MAHD sont représentés dans la figure ci-dessous :

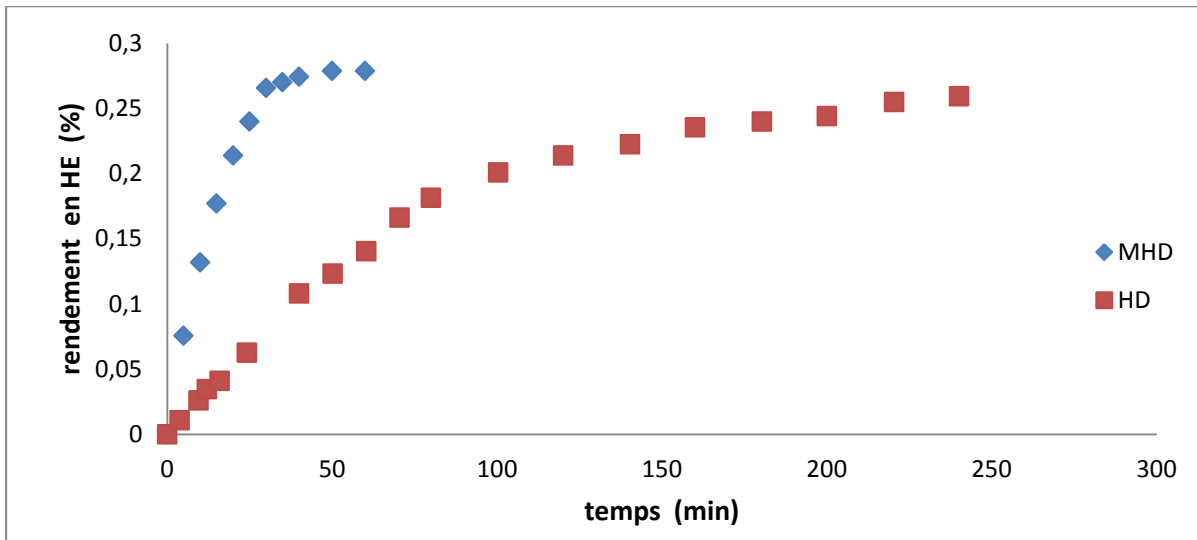


Figure 3. 31 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de Magnolia sieboldii (Chen et al, 2015)

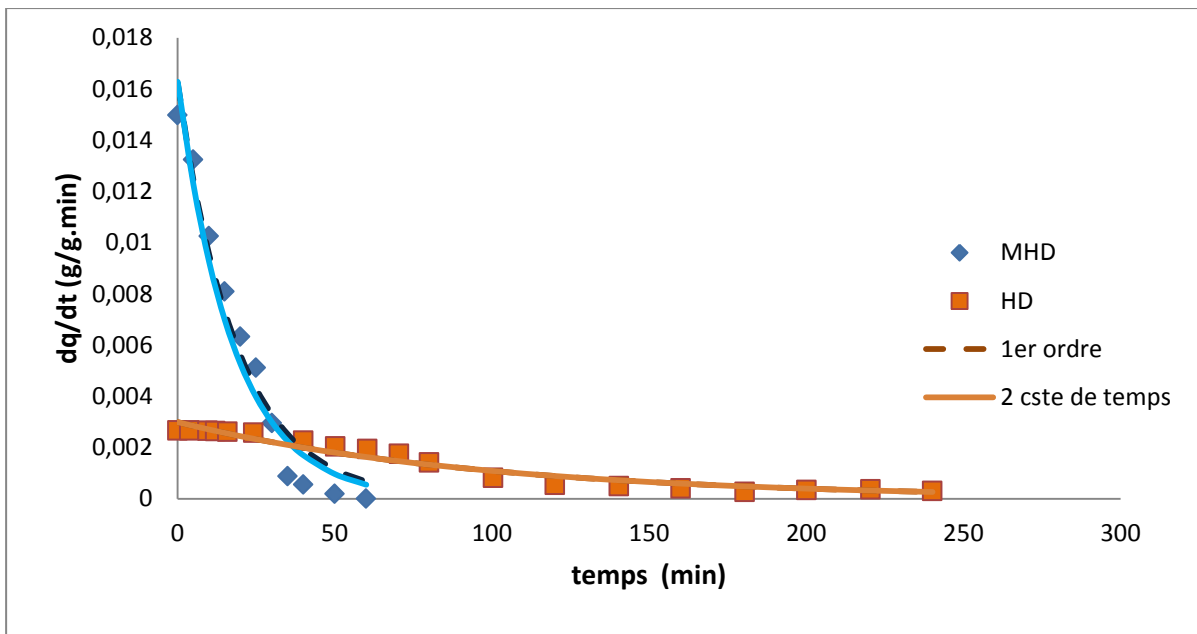


Figure 3. 32 : Simulation de la variation de la vitesse d'extraction par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Chen et al, 2015)

Tableau 3. 20 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de la vitesse d'extraction d'HE de Magnolia sieboldii (Chen et al, 2015)

Technique	Paramètres du modèle pseudo premier ordre		
	q_{∞} (%)	k (min^{-1})	R^2
HD	0,295	0,010	0,952
MAHD	0,305	0,053	0,963

Tableau 3. 21 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de la vitesse d'extraction de HE de *Magnolia sieboldii* (Chen et al, 2015)

Technique	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$k_2 (\text{min}^{-1})$	R^2
HD	0,295	0,0002	0,0002	0,010	0,952
MAHD	0,287	0,006	0,066	0,057	0,960

Le chauffage par micro-ondes a un effet favorable sur la cinétique d'extraction, en effet le rendement a atteint son maximum après seulement 1 h de chauffage, alors que l'hydrodistillation met 4 fois plus de temps pour atteindre le même rendement en huile essentielle.

Dans la figure (3.32), nous remarquons une très grande différence entre la vitesse de l'hydrodistillation et celle de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes. Cela peut s'expliquer par le fait que lors du chauffage par micro-ondes, les cellules de la matière végétale éclatent et toute l'huile se retrouve à la surface externe. La simulation de la vitesse par les deux modèles a donné des résultats satisfaisants.

3.5.2 Entraînement à la vapeur assistée par micro-ondes

❖ Chemat et al (2006)

Chemat et ses collaborateurs (Chemat et al, 2006), ont traité l'extraction à l'entraînement à la vapeur d'eau assisté par micro-onde de l'huile essentielle de lavande et ont comparés les résultats de MASD à ceux de SD.

L'extraction à l'entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes (MASD) est une combinaison originale de micro-ondes et de distillation à la vapeur (SD). L'appareil est relativement simple. Un lot de 50 g de fleurs de lavande sèche a été emballé dans le MASD avec 200 mL d'eau. La matière première forme le lit emballé. Au fond, la vapeur est produite par le chauffage de l'eau avec irradiation par micro-ondes. Une puissance incidente correcte de 500 W a été appliquée sur le support d'extraction.

Pour une comparaison rigoureuse, la même verrerie et les mêmes conditions de fonctionnement ont été utilisées pour l'extraction classique à l'entraînement à la vapeur d'eau. Au fond de la section de production de vapeur, il existe un radiateur à résistance électrique dont la puissance est contrôlée par un rhéostat, il est utilisé pour chauffer et faire bouillir l'eau. Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (3.34)

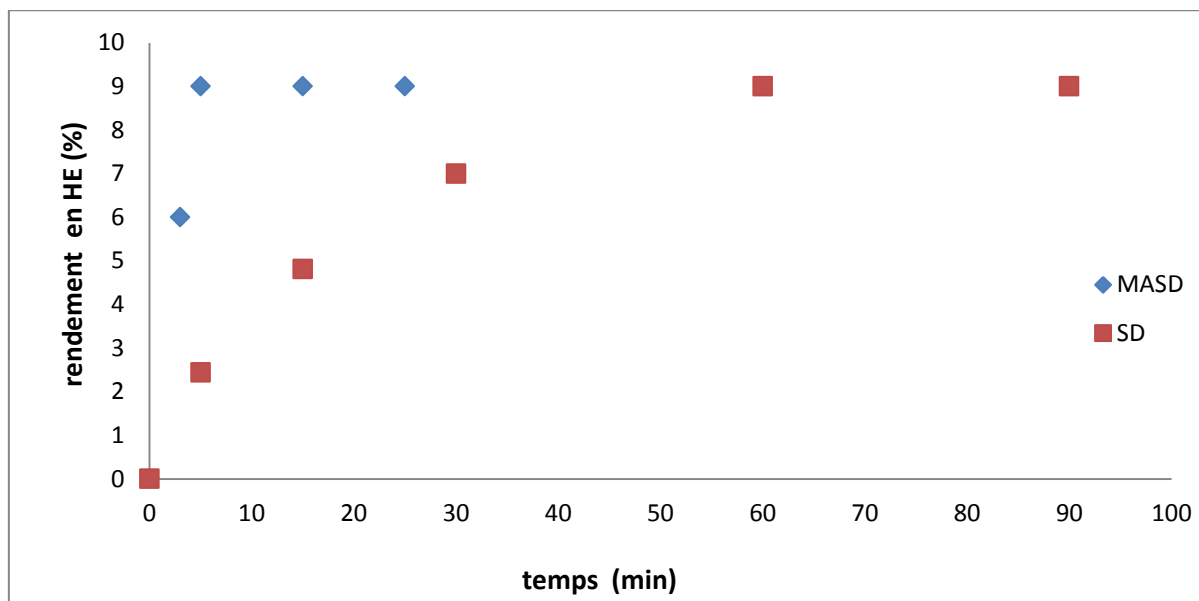


Figure 3. 33 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de lavande (Chemat et al, 2006)

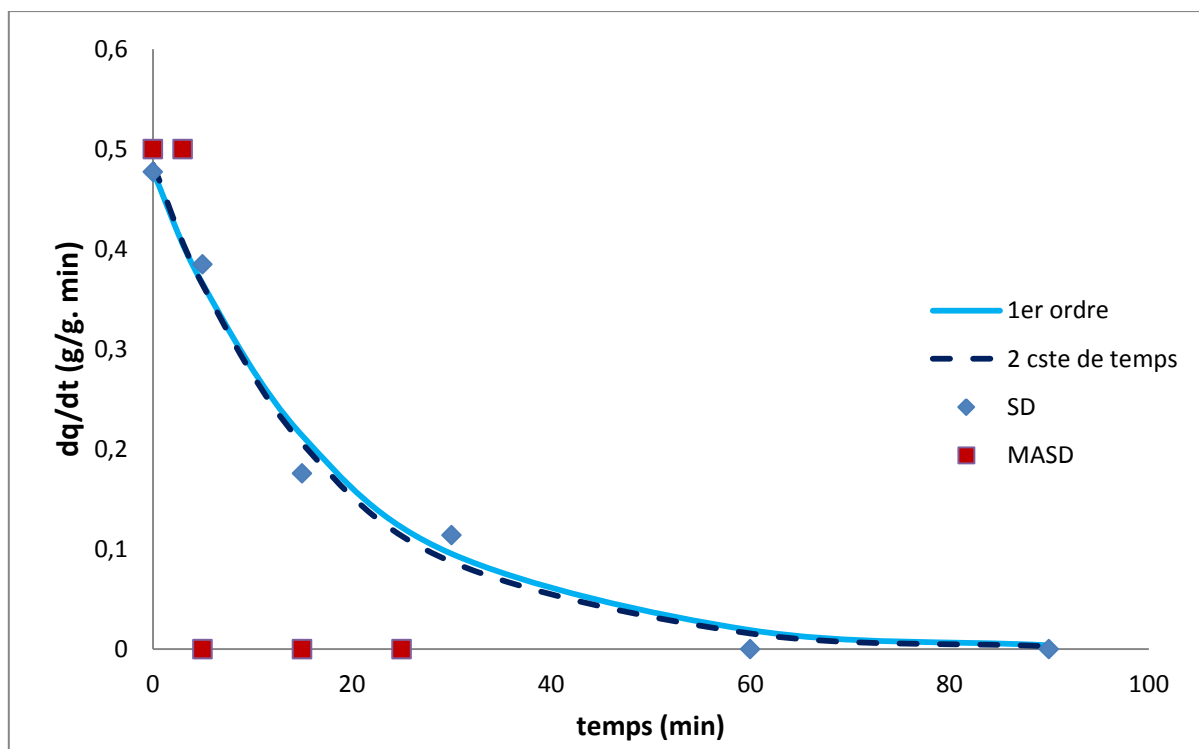


Figure 3. 34 : Simulation de la variation de vitesse d'extraction par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Chemat et al, 2006)

Tableau 3. 22 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Chemat et al, 2006)

Technique	Paramètres du modèle pseudo-premier ordre		
	$q_{\infty}(\%)$	$k (\text{min}^{-1})$	R^2
SD	8.891	0.053	0.987

Tableau 3. 23 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Chemat et al, 2006)

Technique	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
SD	8.475	0.002	0.057	0.057	0.988

En comparant entre les deux techniques, la première chose à remarquer est la rapidité de la MASD. Pour SD ou MASD, la température d'extraction est égale à la température d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique (100°C).

Pour atteindre cette température et ainsi obtenir la distillation de la première gouttelette d'huile essentielle, il est nécessaire de chauffer seulement 5 minutes avec MASD contre 30 min pour SD.

Comme le montre la figure (3.33), un temps d'extraction de 10 min avec MASD fournit des rendements comparables à ceux obtenus après 90 min au moyen de SD, qui est l'une des méthodes de référence dans l'extraction d'huile essentielle. Le rendement final de l'huile essentielle obtenue à partir des fleurs de lavande était de 8.86% par MASD et de 8.75% par SD. Ces résultats signifient une économie substantielle de temps, d'énergie et de matière végétale.

La simulation de la concentration instantanée de l'huile essentielle de lavande en phase vapeur en fonction du temps a donnée de bons résultats pour les deux modèles utilisés mais nous pouvons dire que le modèle pseudo premier ordre à une seule constante de temps est suffisant pour décrire cette concentration.

❖ Chemat et al (2013)

Chemat et ses collaborateurs (Chemat et al, 2013), ont réalisé l'extraction des huiles essentielles de la lavande à l'aide de huit méthodes différentes; Trois méthodes classiques et cinq méthodes innovantes. Nous nous sommes intéressés à l'extraction à l'entraînement à la vapeur d'eau classique et assisté par micro-onde.

250 g de lavande ont été soumis à l'extraction à l'entraînement à la vapeur d'eau classique à l'aide d'un appareil de type Clevenger, selon la Pharmacopée européenne, et extraits avec 2 l d'eau pendant 240 min (jusqu'à ce que l'huile essentielle ne soit plus extraite). La vapeur produite par le générateur de vapeur a un débit de 25 g min⁻¹.

Pour MASD, un générateur de vapeur électrique (avec un débit de vapeur à 25 g min⁻¹) et un condenseur placé à l'extérieur d'une zone hyperfréquence ont été connectés à une verrerie spécifique qui contenait 125 g de lavande qui ont été chauffés à une puissance fixe de 500 W pendant 60 minutes après avoir été trempés dans 500 mL d'eau distillée pendant 10 min.

Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (3.35)

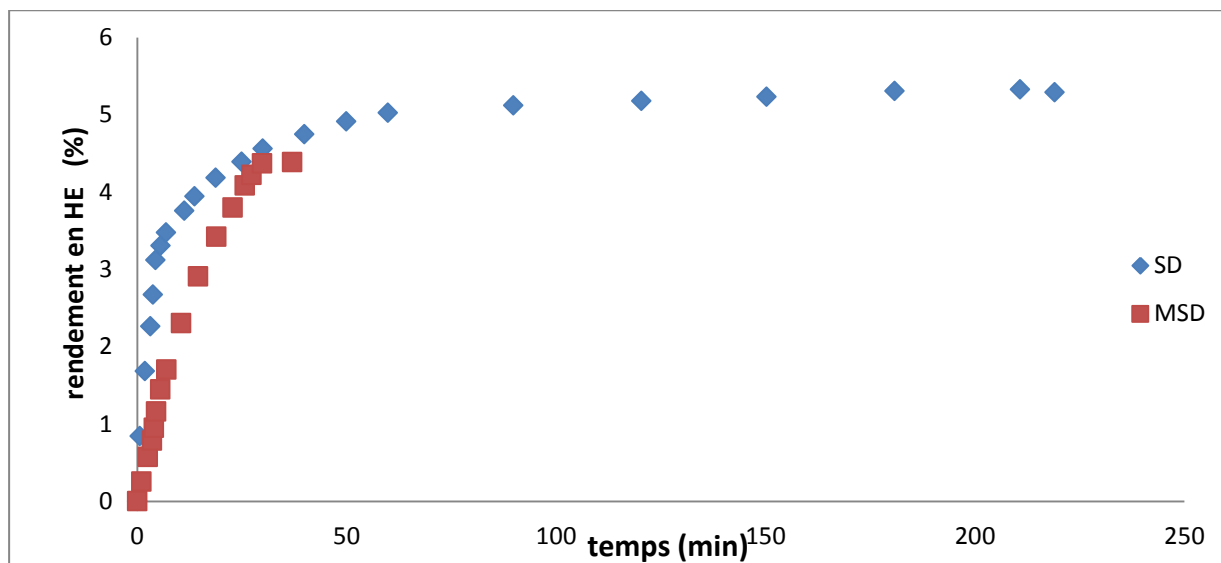


Figure 3. 36 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de lavande (Chemat et al, 2013)

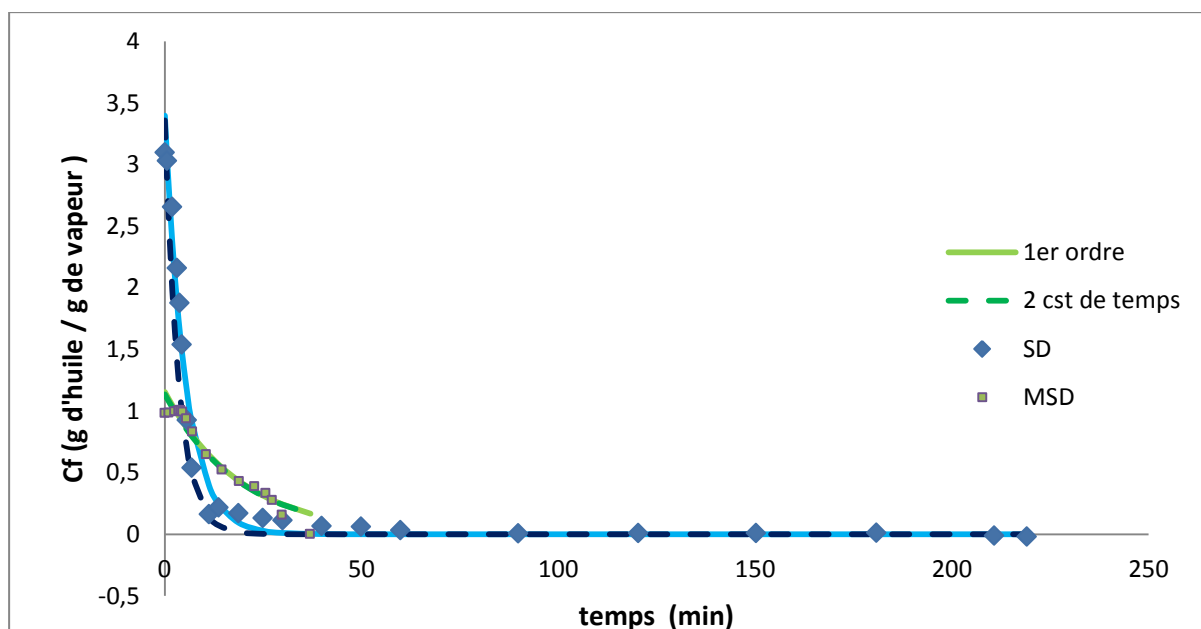


Figure 3. 37 : Simulation de la variation de concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Chemat et al, 2013)

Tableau 3. 24 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Chemat et al, 2013).

Technique	Paramètres du modèle pseudo-premier ordre		
	$q_{\infty}(\%)$	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
SD	4,432	0,191	0,976
MASD	5,527	0,052	0,946

Tableau 3. 25 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de la concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Chemat et al, 2013)

Technique	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	$q_{\infty}(\%)$	F	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$k_2 (\text{min}^{-1})$	R^2
SD	2,98	0,210	0,278	0,282	0,916
MASD	5,465	0,101	0,051	0,051	0,947

La figure (3.37) montre la variation du rendement d'extraction de l'huile de lavande pour l'extraction classique et assistée par micro-ondes. Comme précédemment, nous remarquons que malgré le temps court de l'extraction de la MASD, elle fournit des rendements similaires à celles de la méthode conventionnelle SD.

Ces résultats confirment les résultats de la littérature, ce qui prouve l'importance de l'utilisation des micro-ondes qui permettent d'accélérer les extractions.

❖ Farhat et al (2011)

Farhat et ces collaborateurs (Farhat et al, 2011) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle d'écorces d'orange obtenue par vapodiffusion assistée par micro-ondes (MSDf) et ils l'ont comparé à la vapodiffusion conventionnelle (SDf). Le débit de vapeur a été fixé à 25 g /min et la puissance de micro-ondes à 200 W.

La vapodiffusion assistée par micro-ondes (MSDf) a été effectuée dans un four micro-ondes au laboratoire dont la puissance maximale délivrée est de 1000W variable en incréments de 10W, équipé de récipients d'extraction d'une capacité de 1500 mL. Le temps, la température et la puissance sont contrôlés. Un Wattmètre (W) a été ajouté à l'entrée du générateur, afin de mesurer la consommation d'énergie.

Dans une procédure MSDf typique à la pression atmosphérique, un lot de 250 g d'écorces d'orange fraîche ont été emballés dans un réacteur Pyrex cylindrique. La matière première forme le lit emballé. La vapeur saturée a été produite par un générateur de vapeur électrique, passe à travers le lit d'orange, tandis que le mélange a été chauffé en continu dans une cavité hyperfréquence.

Pour une comparaison rigoureuse, la même verrerie et les mêmes conditions de fonctionnement ont été utilisées pour la diffusion conventionnelle de la vapeur (le même processus mais sans utilisation de micro-ondes).

Le rendement de l'huile essentielle d'oranges obtenue par MSDf et SDf en fonction du temps d'extraction est représenté dans la figure (3.40)

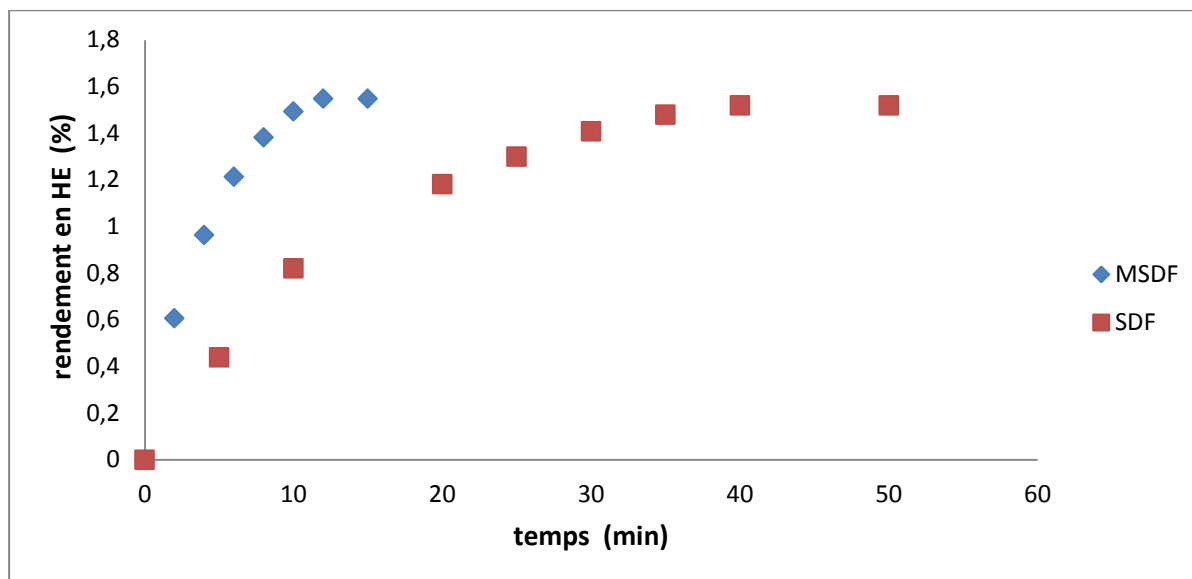


Figure 3. 38 : Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle d'orange (Farhat et al, 2011)

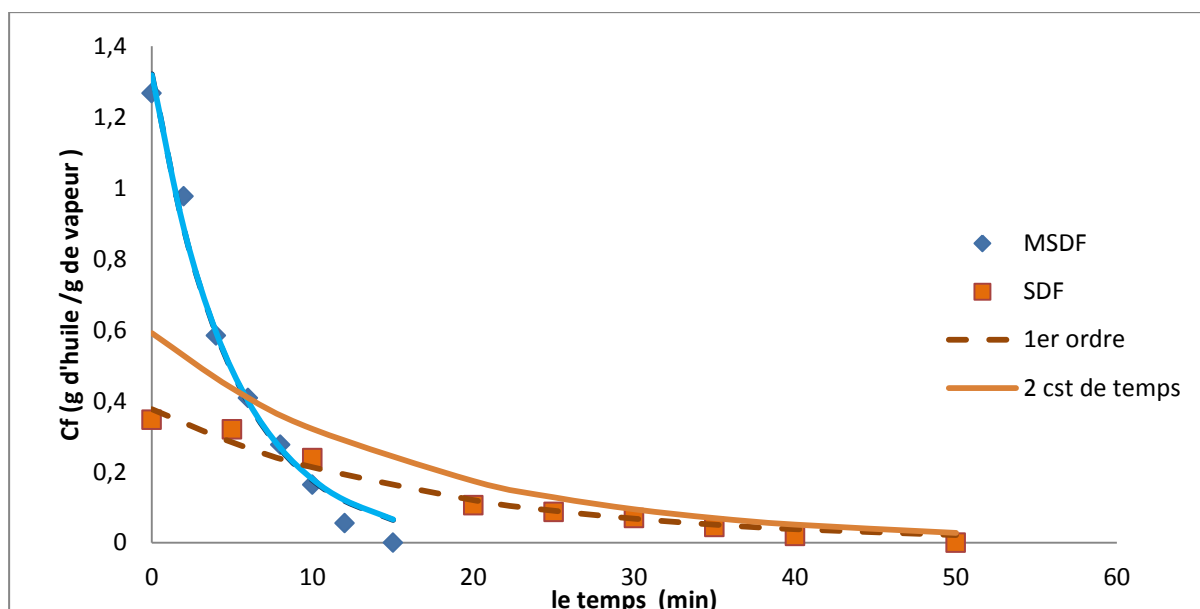


Figure 3.39 : Simulation de la variation de concentration en phase vapeur par deux modèles : un modèle du premier ordre et un modèle à deux constantes de temps (Farhat et al, 2011)

Tableau 3.26: Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE d'orange (Farhat et al, 2011)

Technique	Paramètres du modèle pseudo-premier ordre		
	$q_{\infty}(\%)$	$k (\text{min}^{-1})$	R^2
MSDF	0,164	0,202	0,983
SDF	0,165	0,057	0,969

Tableau 3.27 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de la concentration en phase vapeur d'HE d'orange (A.Farhat et al, 2011)

Technique	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$k_2 (\text{min}^{-1})$	R^2
MSDF	0,165	0,991	0,199	0,183	0,986
SDF	0,158	0,573	0,060	0,061	0,968

La figure (3.40) montre la différence entre la durée de l'extraction par les deux techniques. Un temps d'extraction de 12 min avec MSDf fournit des rendements comparables à ceux obtenus après 40 minutes au moyen de SDF. Le rendement global des huiles essentielles obtenues à partir d'écorces d'orange était respectivement de 1.54% et de 1.51% par MSDf et SDF. Ainsi, l'un des avantages de la méthode MSDf est la rapidité.

La figure (3.41) montre qu'un modèle à une seule constante de temps est suffisant pour décrire l'évolution de concentration de l'huile essentielle d'orange en phase vapeur en fonction du temps.

❖ Sahraoui et al (2012)

Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al, 2012), ont mené l'extraction des huiles essentielles de la lavande en comparant entre l'extraction à l'entraînement à la vapeur d'eau classique et assisté par micro-ondes.

Au cours des expériences, le temps, la température, la pression et la puissance ont été contrôlés. Un générateur de vapeur électrique et un condenseur placé à l'extérieur d'une zone hyperfréquence sont connectés à une cartouche contenant une plante aromatique via des tubes de liaison Pyrex. Ce système présente l'avantage que la cartouche contenant des matériaux aromatiques puisse être facilement et rapidement remplacée et nettoyée après chaque cycle d'extraction.

La cartouche contenant 20 g de fleurs de lavande sèches est soumise à un chauffage par micro-ondes dès que la vapeur commence à traverser le matériau aromatique. Une puissance d'irradiation des micro-ondes de 200W pour 20 g de fleurs de lavande était la densité optimale de puissance des micro-ondes car cette puissance permet en moins de 10 minutes d'extraire complètement l'huile essentielle et d'éviter la perte de composés volatils.

Pour faciliter la comparaison, la même verrerie et les mêmes conditions de fonctionnement ont été utilisées pour la SD classique. Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (3.42)

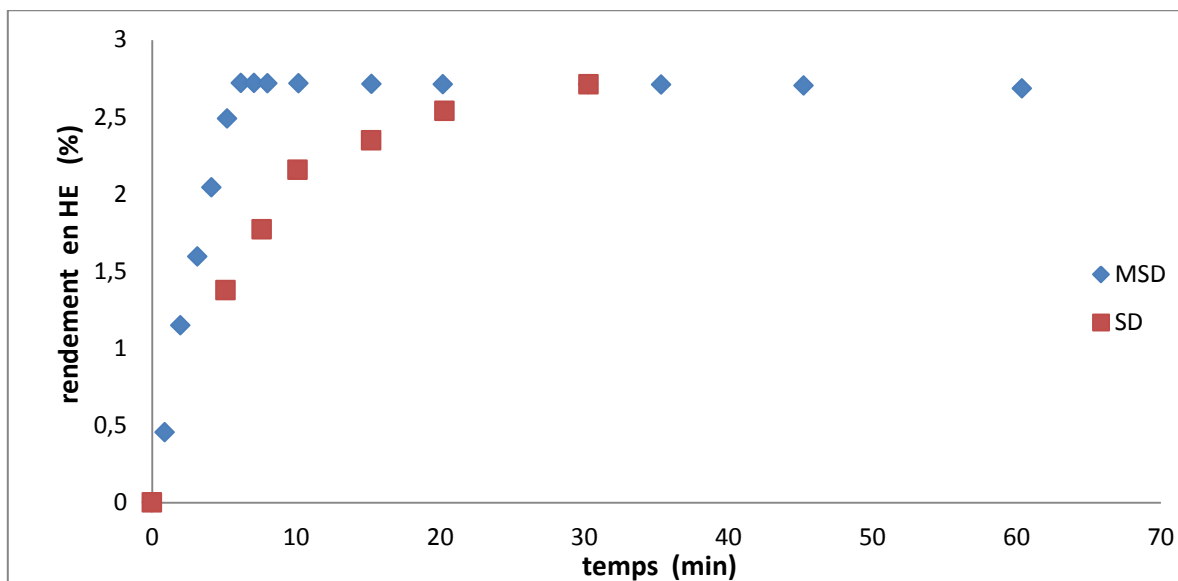


Figure 3.40 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de lavande par MSD et SD (Sahraoui et al, 2012)

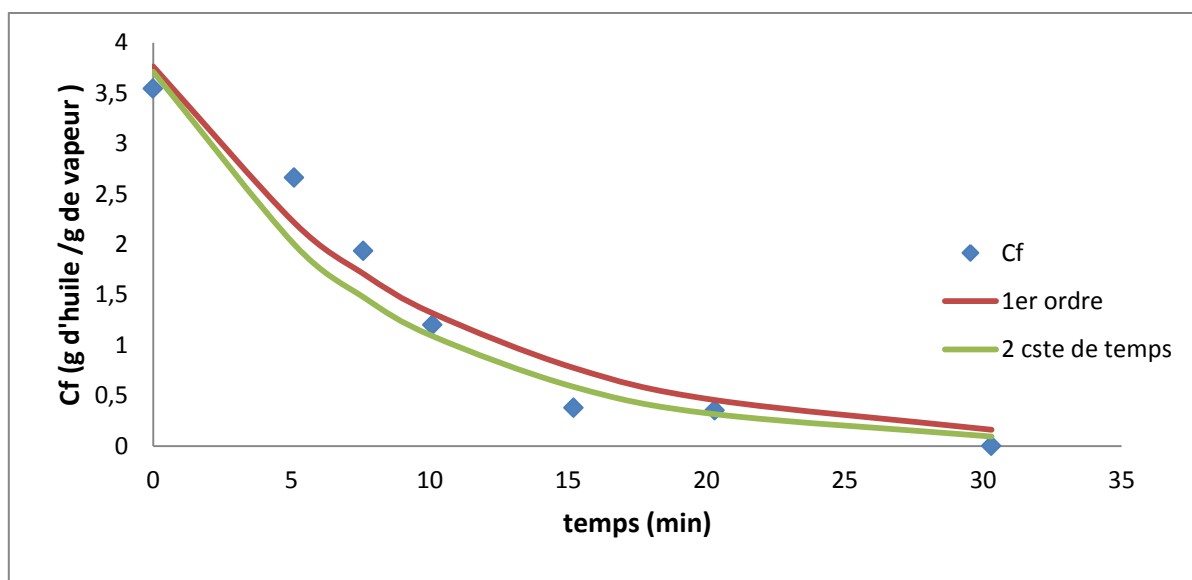


Figure 3.41 : Simulation de la variation de la concentration en phase vapeur par deux modèles : modèle du pseudo premier ordre et modèle à deux constantes de temps (Sahraoui et al, 2012)

Tableau 3.28 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Sahraoui et al, 2012)

Technique	Paramètres du modèle pseudo-premier ordre		
	$q_{\infty}(\%)$	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
SD	2,88	0,104	0,952

Tableau 3.29 : Paramètres du modèle à deux constantes de temps simulé pour la variation de concentration en phase vapeur d'HE de lavande (Sahraoui et al, 2012)

Technique	Paramètres du modèle à deux constantes de temps				
	q_{∞} (%)	f	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
SD	2,40	0,058	0,118	0,121	0,929

Dans cette étude, il a été montré aussi que le potentiel de MASD combine les avantages de la procédure de distillation de la vapeur (extraction des huiles essentielles) et le chauffage par micro-ondes (réduction du temps de distillation).

La figure (3.42) montre la variation du rendement d'extraction en fonction du temps d'extraction. Les rendements obtenus par les deux procédés sont du même ordre de grandeur, la seule différence observée est la durée d'extraction. Un temps d'extraction de 6 min pour les fleurs de lavande avec MSD fournit des rendements comparables à ceux obtenus après 30 min par SD. Les valeurs obtenues pour le rendement en huile essentielle de lavande sont de $2,7 \pm 0,1\%$ pour les deux procédés.

3.6 Conclusion

A partir de cette banque de donnée variée, nous constatons que notre nouvelle approche d'adopter la concentration en phase fluide comme paramètre est bel et bien vérifiée. Nous remarquons que dans tous les articles étudiés, nous avons une variation de la concentration instantanée de l'huile essentielle en phase fluide.

Pour les méthodes conventionnelles (hydrodistillation et entrainement à la vapeur d'eau), deux phases distinctes peuvent être observées sur les courbes cinétiques. La première phase est représentée par une augmentation du rendement (ligne croissante) qui caractérise les premières quantités extraites, situées à la surface des particules végétales. La deuxième phase correspond à la diffusion de l'huile essentielle du milieu des particules vers le milieu externe provoquée par le réchauffement interne de l'eau située dans les cellules végétales, cette phase est suivie d'un plateau qui marque la fin du processus d'extraction. . Dans certains cas, comme pour Masango (Masango, 2005) et Cerpa (Cerpa et al, 2008), nous remarquons au début, la présence d'une phase qui représente la phase de chauffage de la température ambiante à 100°C ou en d'autre terme le remplissage de l'installation par de la vapeur

Pour les systèmes assistés par micro-ondes, deux phases seulement sont observées. La première phase est représentée par une augmentation rapide du rendement suivie d'une seconde phase qui correspond à une ligne horizontale qui marque la fin de l'extraction. L'augmentation rapide du rendement au cours de la première étape suggère que l'huile essentielle est facilement accessible par la vapeur ce qui serait le résultat de l'éclatement de l'ensemble des cellules et une libération totale de l'huile essentielle qui deviendrait superficielle, ceci laisse supposer que le phénomène qui régit le transfert de la matrice végétale vers la phase fluide est plus vers un équilibre de concentration que d'un processus diffusif.

D'où la concentration aussi varie différemment selon une, deux ou trois étapes, l'étape croissante est due au remplissage de l'installation par de la vapeur, l'étape constante peut être expliquée par un équilibre solide-vapeur ou nous avons un transfert de l'huile essentielle se trouvant à la surface du solide et l'étape décroissante qui caractérise le transfert de l'huile essentielle interne par un phénomène diffusionnel.

L'application des deux modèles à une et deux constantes de temps pour simuler la concentration instantané en phase vapeur en fonction du temps à fait ressortir que l'apport du second terme est négligeable par rapport au premier donc un modèle pseudo 1^{er} ordre est suffisant pour décrire cette concentration.

Chapitre 4

Proposition de modèles de transfert de matière

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la concentration en phase vapeur varie avec le temps. Partant de notre démonstration et des modèles qui s'appliquent à la cinétique d'extraction des huiles essentielles rapportés dans la littérature, nous avons proposé deux modèles de transfert de matière, le premier est basée sur deux phénomènes en série: un équilibre solide-fluide et un phénomène diffusionnel, le deuxième considère deux phénomènes en parallèle : un transfert de matière à la surface et un phénomène diffusionnel.

4.2 Développement des modèles

L'étude des différents modèles de transfert de matière (chapitre 2) a montré qu'en général ces modèles considèrent l'extraction des huiles essentielles serait régit que par des phénomènes diffusionnels. Cependant, l'équipe de Benyoussef (Bali et Belblidia, 2015), a récemment proposé une nouvelle approche de modélisation, suggérant que dans le cas d'une localisation externe de l'huile, il serait plus adéquat de considérer le problème comme un phénomène de surface plutôt qu'un phénomène de diffusion puisque l'huile se trouverait à la surface et toute résistance interne aurait disparue.

Aussi des études de Hamouma (Hamouma, 2016) et Belbessai (Belbessai, 2016) ont mis l'accent sur le fait que dans certains cas, et en particulier pour les huiles superficielles et pour les procédés assistés par micro-ondes, les phénomènes de surfaces seraient à prendre en considération pour expliquer les allures des cinétiques.

L'idée que le transfert de l'huile essentielle se trouvant à la surface ne peut être décrit par un phénomène diffusionnel, nous a amené alors à penser, à l'existence de deux étapes dans le mécanisme de transfert de matière exprimées par deux cinétiques différentes.

Pour cela, nous avons proposé deux modèles.

4.2.1 Modèle 1

Partant du principe de la coexistence des phénomènes d'équilibre et de diffusion, et de l'étude de l'équipe de Benyoussef, Bouzegzi et Hammoudi (Bouzegzi et Hammoudi, 2012), nous avons élaboré ce premier modèle où les phénomènes de surface qui concernent l'extraction d'une fraction f de l'huile essentielle se trouvant à la surface obéiraient au modèle de (Babu et Singh, 2009) alors que les processus diffusionnels qui concernent la diffusion d'une fraction $1-f$ localisée dans les structures internes de la plante seraient décrits par un modèle du pseudo premier ordre.

Le paramètre f utilisé dans l'équation du modèle indique l'importance relative de chacun des deux phénomènes (surface et diffusion) dans le processus global.

Les hypothèses à partir desquelles le modèle a été établi sont :

- L'huile essentielle est considérée comme un pseudo-composé unique.
- La concentration initiale en huile essentielle est uniformément répartie entre toutes les particules qui sont de même forme et même taille.
- Initialement une fraction d'huile se trouve à la surface du substrat végétal et une fraction se situe à l'intérieur
- Le système, constitué de trois phases (solide, liquide et vapeur) se comporte comme un lit fluidisé (les particules ne se touchent pas et sont en suspension dans le liquide).
- Les phases liquides et solides sont parfaitement mélangées, et la phase gazeuse est supposée en écoulement piston
- La résistance au transfert de matière est supposée négligeable dans l'eau bouillante et la phase vapeur, ainsi l'équilibre est établi quasi-instantanément entre les phases.

$$C_f = k_v C_e = k_v k_e C_c \quad (4.1)$$

Le rendement en huile essentielle collectée dans le séparateur sans cohobage est alors donné par l'expression suivante :

$$q(t) = D_{sp} \int_0^t C_f dt \quad (4.2)$$

Partant du même raisonnement que dans le paragraphe (4.2), on retrouve l'expression du rendement en huile superficielle similaire :

$$q_e(t) = D_{sp} C_f t \quad (4.3)$$

En posant :

$$C_c = q_0 - q_e \quad (4.4)$$

Et en remplaçant successivement q_e et C_c par leur expression (4.3) et (4.4) respectivement dans l'équation d'équilibre (4.1), l'expression du rendement en huile superficielle devient :

$$q_e(t) = \frac{q_0 t}{b+t} \quad (4.5)$$

En fin d'extraction, nous considérons que toute l'huile aura été extraite, autrement : $q_0 = q_\infty$

$$q_e(t) = \frac{q_\infty t}{b+t} \quad (4.6)$$

Avec :

$$b = \frac{1}{kD_{sp}} \quad (4.7)$$

L'équation (4.5) démontre bien l'équation de Babu et Singh (Babu & Singh, 2009).

Concernant l'huile interne, sa diffusion suit une cinétique d'ordre 1, ainsi le rendement s'écrit :

$$q_{i(t)} = q_{i\infty}(1 - \exp(-kt)) \quad (4.8)$$

Rappelons que f est la fraction d'huile essentielle superficielle ainsi :

$$f = \frac{x_{c0}}{q_0} ; 1 - f = \frac{q_{i0}}{q_0} \quad (4.9)$$

Ainsi, la combinaison des deux cinétiques permet d'atteindre l'expression du rendement totale en huile essentielle :

$$q(t) = q_e(t) + q_i(t) \quad (4.10)$$

$$q(t) = q_\infty \left[\frac{f \cdot t}{b+t} + (1 - f) \cdot (1 - \exp(-k \cdot t)) \right] \quad (4.11)$$

q_∞ : Le rendement d'extraction asymptotique.

f : La fraction d'huile essentielle superficielle.

k : La constante cinétique (min^{-1}).

4.2.2 Modèle 2

En se basant sur l'allure des courbes de rendement, des conclusions apportées sur la concentration instantanée de l'huile essentielle en phase fluide et de l'étude de Barros et ses collaborateurs (Barros et al, 2016), nous avons constatés que la plupart des courbes d'extraction peuvent être divisé en deux périodes distinctes. Dans la première période où l'évolution du rendement est linéaire en fonction du temps, le soluté est extrait des cellules externes, cette étape d'extraction est limitée par la solubilité de l'extrait dans le fluide.

Dans la deuxième période, la vitesse d'extraction est limitée par la diffusion interne du soluté à partir de la matrice solide.

➤ Étude de la première période

Pendant cette période, la courbe est linéaire :

$$\frac{dq}{dt} = Cste = a \quad (4.12)$$

Où a représente la pente de la partie linéaire de la cinétique d'extraction.

D'autre part :

$$\frac{dq}{dt} = c_f(t) * D_{sp} \quad (4.13)$$

Avec : $c_f(t)$ la concentration de l'huile dans la phase vapeur, D_{sp} le débit spécifique et q le rendement en huile essentielle.

$$c_f(t) = \frac{1}{D_{sp}} \frac{dq}{dt} \quad (4.14)$$

Donc l'expression de la concentration peut être exprimée ainsi :

$$c_f(t) = \frac{1}{D_{sp}} a = Cste \quad (4.15)$$

L'expression (4.15) montre que la concentration instantanée en huile essentielle extraite est constante dans cette partie.

De cette dernière équation :

$$a = c_f(t) * D_{sp} \quad (4.16)$$

L'équation décrivant le rendement dans cette période est la suivante :

$$q(t) = at[1 - \exp(-b)] \text{ pour } t \leq t^* \quad (4.17)$$

D'après (Barros et al, 2016) :

$$b = \frac{t_r}{t_f} \quad (4.18)$$

t_r : Temps de séjour dans l'extracteur

t_f : Temps caractéristique du transfert de matière de la phase fluide.

t^* : Le moment où l'huile qui était initialement à la surface de la matière végétale est totalement extraite.

➤ Etude de la deuxième période

La diffusion de l'huile interne constitue l'étape la plus lente et suit une loi du pseudo-premier ordre, La cinétique d'extraction est décrite par l'équation suivante :

$$q(t) = q_{\infty}[1 - (1 - G) \exp(-k(t - t^*))] \text{ pour } t > t^* \quad (4.19)$$

q_{∞} : Le rendement d'extraction asymptotique.

G : La fraction initialement extraite de la surface de la matière végétale.

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.

➤ Simulation totale

La cinétique d'extraction est décrite dans tout le domaine de temps par l'équation suivante:

$$q(t) = \begin{cases} at[1 - \exp(-b)] & \text{pour } t \leq t^* \\ q_\infty[1 - (1 - G) \exp(-k(t - t^*))] & \text{pour } t > t^* \end{cases} \quad (4.20)$$

Remarque

- t^* est déterminé graphiquement à partir des courbes du rendement par une simple lecture du point qui correspondrait à la fin de la partie linéaire de la cinétique d'extraction.
- Les paramètres a , b , q_∞ , G et k sont déterminés à partir de la simulation du modèle sur Matlab.

4.3 Validation des modèles

Pour valider les modèles développés dans (4.2), nous les avons appliqués à diverses cinétiques d'extraction (hydrodistillation, entrainement à la vapeur et procédés assistés par micro-ondes).

Après simulation des résultats expérimentaux, ces modèles ont été comparés aux modèles existants dans la littérature :

- Modèle du pseudo premier ordre (koul, 2004).
- Modèle à deux constantes de temps (Sovova et al, 2006).
- Modèle empirique de Babu (Babu et al, 2009)

Les résultats des simulations des différentes cinétiques sont représentés dans des graphes et des tableaux.

4.3.1 Hydrodistillation

❖ Milojevic et al (2008)

Milojevic et ses collaborateurs (Milojevic et al, 2008) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de genièvre à différentes vitesses d'hydrodistillation (0.13, 3.6, 10.0 et 11.7 mL/min).

Pour chaque débit de vapeur, nous avons appliqué les modèles cités auparavant. Les points expérimentaux et les courbes simulées sont représentés sur les courbes suivantes :

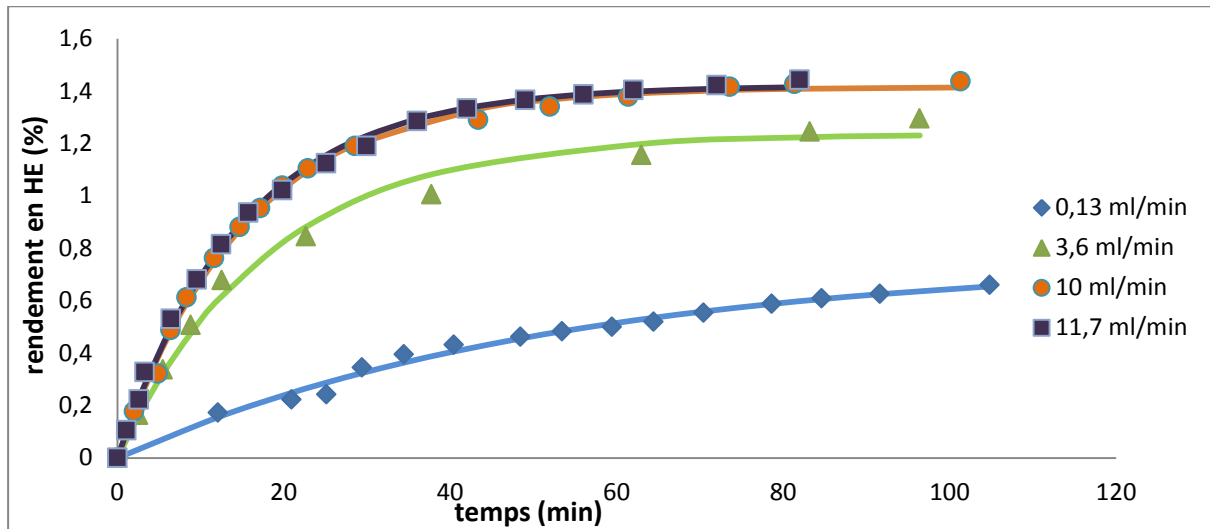


Figure 4. 1 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Milojevic et al, 2008)

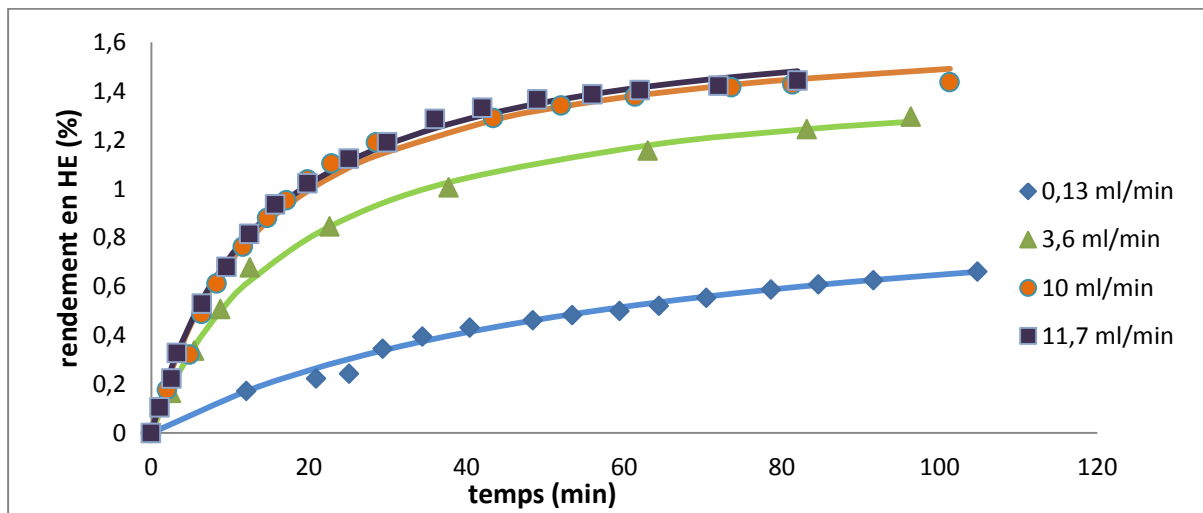


Figure 4.1 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Milojevic et al, 2008)

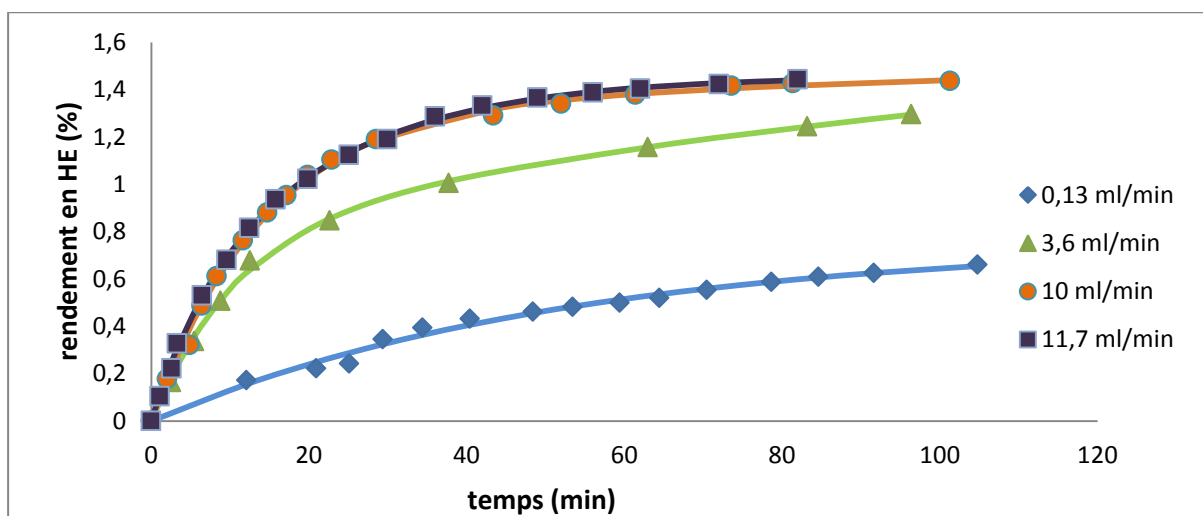


Figure 4.2 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Milojevic et al, 2008)

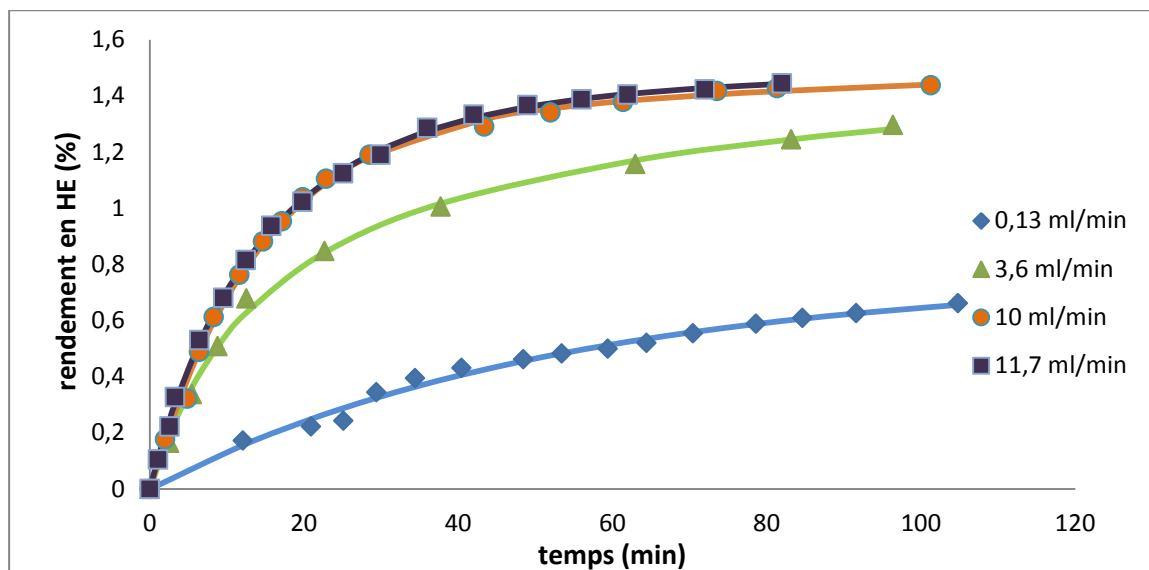


Figure 4.3: Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Milojevic et al ,2008)

Tableau 4. 1 : Paramètres des modèles simulés pour la cinétique d'extraction d'HE du genièvre par hydrodistillation (Milojevic et al, 2008).

	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	$k (\text{min}^{-1})$	R^2		
Modèle du pseudo premier ordre	0,13	0,758	0,018	0,989		
	3,6	1,237	0,055	0,990		
	10	1,416	0,064	0,997		
	11,7	1,421	0,066	0,998		
Modèle de Babu	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle			R^2	
		$q_{\infty}(\%)$	b			
	0,13	1,050	61,82	0,997		
	3,6	1,511	17,80	0,997		
	10	1,701	14,20	0,991		
11,7	1,736	14,05	0,991			
Modèle à deux constantes de temps	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle				R^2
		$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	
	0,13	0,758	0,979	0,0189	0,023	0,989
	3,6	1,993	0,584	0,0052	0,091	0,998
	10	1,750	0,244	0,0032	0,071	0,998
11,7	1,458	0,767	0,0501	0,156	0,999	

	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	f	b	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
Modèle 1	0,13	0,877	0,234	230,9	0,0202	0,989
	3,6	2,359	0,589	15,73	0,0009	0,997
	10	1,458	0,170	15	0,0655	0,997
	11,7	1,533	0,448	11,51	0,0614	0,999

Nous remarquons que les modèles utilisés ont bien simulés les cinétiques d'extraction des différents débits. Pour le modèle à deux constantes de temps et le modèle 1, les fractions obtenues pour les différents débits ne sont pas identiques et ne suivent pas le même sens d'évolution. Et pour un même débit, nous prenons 0,13 mL/min comme exemple, f varie : 0,979 (modèle à 2 constantes de temps) et 0,234 (modèle 1) alors qu'elles devraient être identiques car c'est une caractéristique liée à la structure de la plante.

En comparant le modèle 1 avec les autres modèles rapportés dans la littérature, nous trouvons que c'est plus simple de simuler avec le modèle pseudo premier ordre ou le modèle de Babu où ils ont moins de paramètres mais un bon coefficient de corrélation qui est de l'ordre de 0,99.

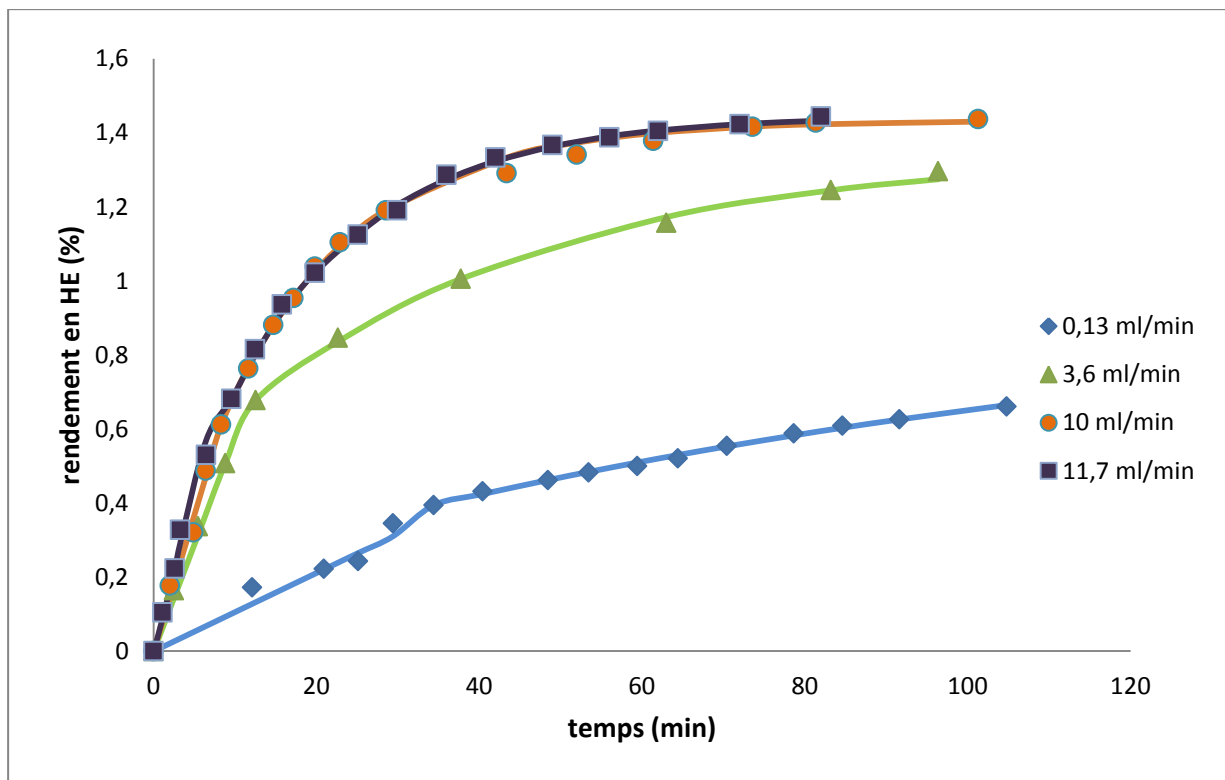


Figure 4.4 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Milojevic et al, 2008)

Tableau 4. 1 : Paramètres du modèle 2 simulé pour la cinétique d'extraction de HE du genièvre par hydrodistillation (milojevic et al ,2008).

	Débit de vapeur (mL/min)	t^* (min)	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			a	b	R^2	q_∞ (%)	G	k (min ⁻¹)	R^2
Modèle 2	0,13	29,4	0,103	0,10	0,932	0,989	0,371	0,008	0,996
	3,6	8,8	0,132	0,569	0,994	1,345	0,451	0,026	0,997
	10	11,6	0,141	0,738	0,989	1,433	0,434	0,059	0,994
	11,7	6,4	0,153	0,869	0,982	1,445	0,370	0,056	0,998

Le modèle 2 est représenté dans la figure (4.4). Ce modèle a donné une bonne simulation des résultats expérimentaux. Cependant, t^* devrait diminuer avec l'augmentation du débit car l'huile à la surface serait plus facilement entraînée par la vapeur mais dans ce cas le t^* ne varie pas uniformément (tableau 4.2).

❖ Pavicevic et al (2015)

Pavicevic et ses collaborateurs (Pavicevic et al, 2015) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de genièvre par hydrodistillation et hydrodistillation assistée par micro-onde à différents débits de vapeur. Pour l'hydrodistillation, nous avons deux débits (3 et 6 mL/min). Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque débit sont représentés sur les courbes suivantes :

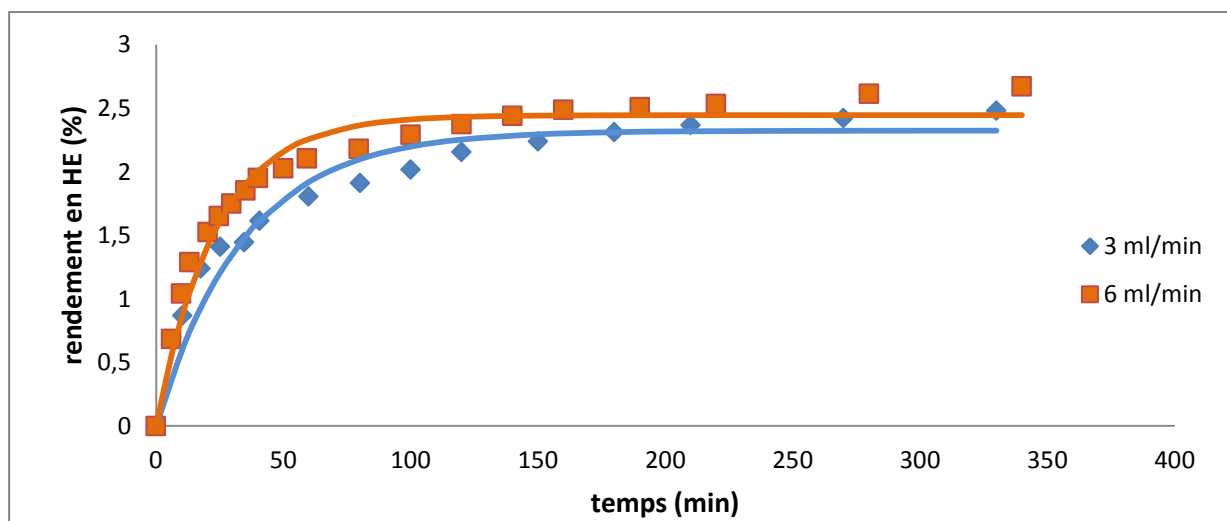


Figure 4.5 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Pavicevic et al, 2015)

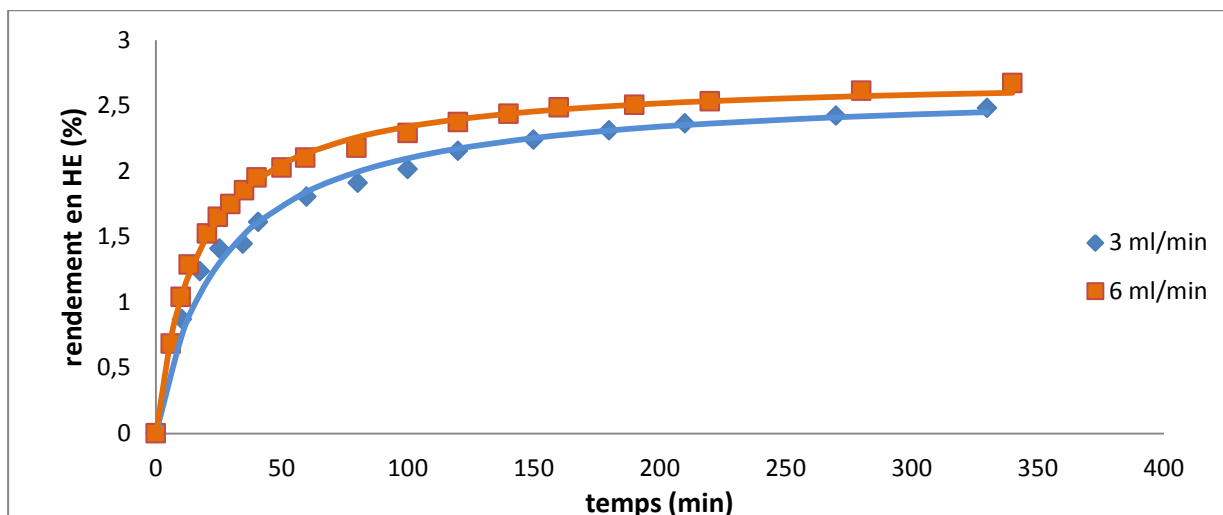


Figure 4.6: Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Pavicevic et al, 2015)

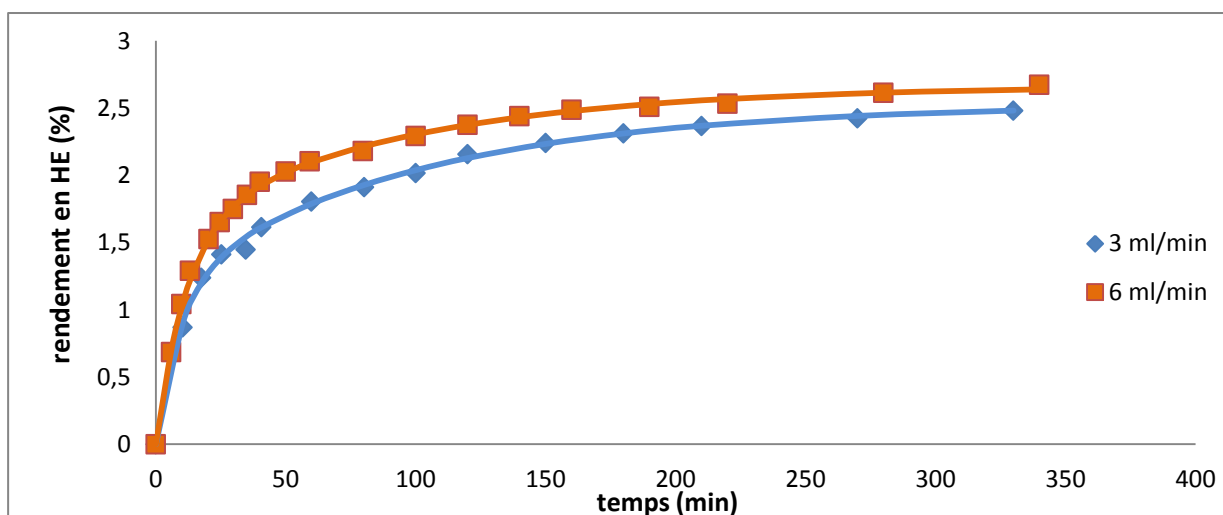


Figure 4.7 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Pavicevic et al, 2015)

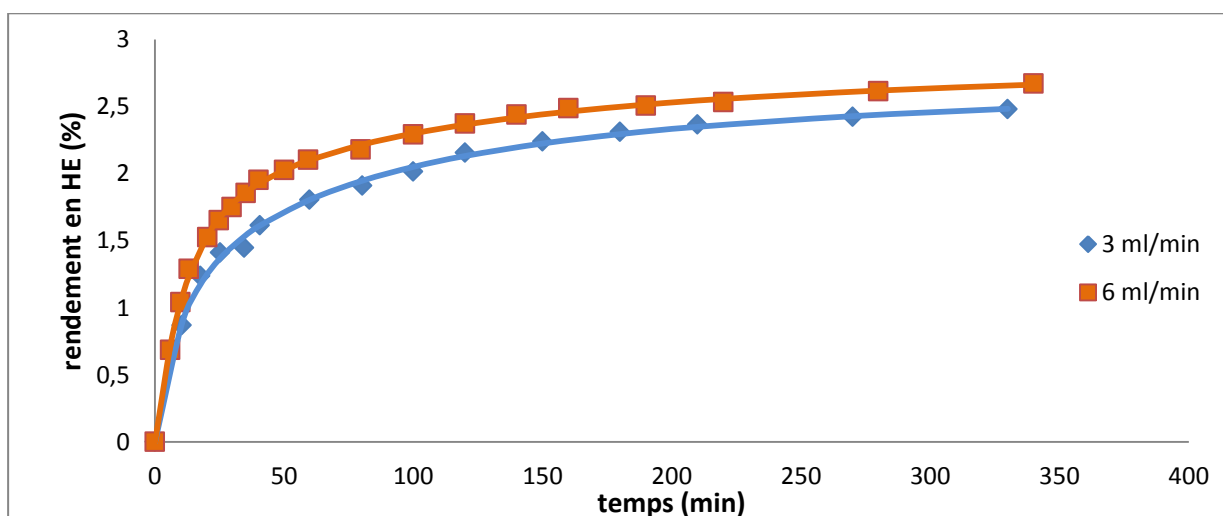


Figure 4.8 : Paramètres des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Pavicevic et al, 2015)

Tableau 4.2 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE du genièvre par hydrodistillation (Pavicevic et al, 2015).

Modèle du pseudo premier ordre	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R^2		
	3	2,323	0,029	0,948		
	6	2,445	0,042	0,966		
Modèle de Babu	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	B	R^2		
	3	2,645	26,00	0,988		
	6	2,725	16,41	0,997		
Modèle à deux constantes de temps	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	f	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
	3	2,528	0,536	0,010	0,102	0,997
	6	2,665	0,403	0,010	0,085	0,998
Modèle 1	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	f	B	k (min ⁻¹)	R^2
	3	2,786	0,698	60,90	0,1193	0,9973
	6	2,918	0,523	68,10	0,09428	0,9991

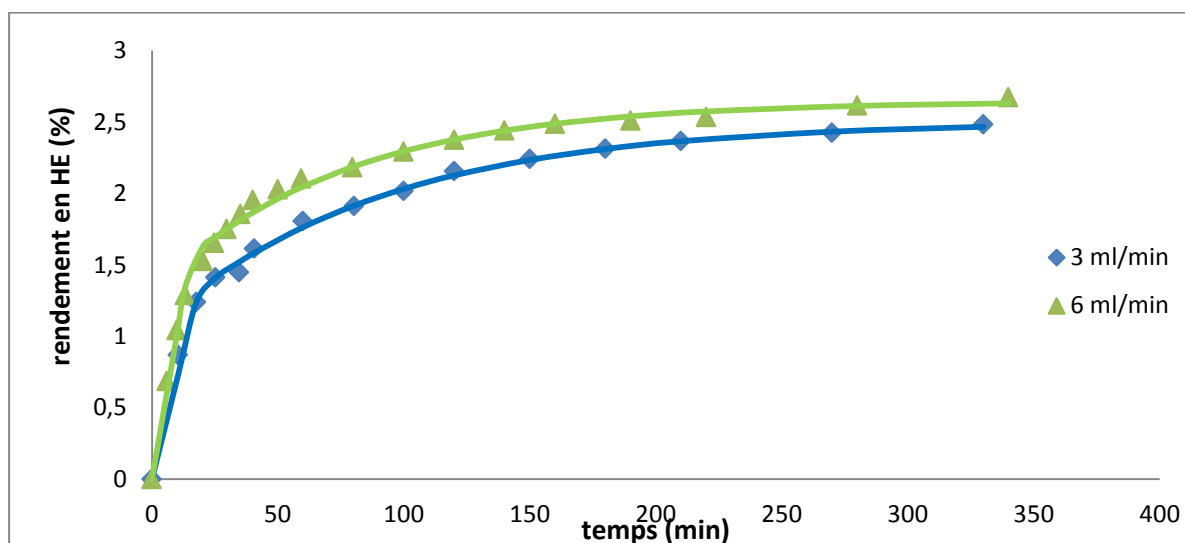
**Figure 4.9** : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Pavicevic et al, 2015).

Tableau 4.3 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE du genièvre par hydrodistillation (Pavicevic et al, 2015).

Modèle	Débit de vapeur (mL/min)	t^* (min)	Paramètres du modèle 2						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			A	b	R^2	q_∞ (%)	G	k (min ⁻¹)	R^2
2	3	17,5	0,137	0,720	0,977	2,501	0,524	0,011	0,994
	6	13,2	0,159	1,023	0,989	2,644	0,578	0,013	0,982

Tous les modèles, à l'exception du modèle pseudo premier ordre, ont donné une bonne simulation. Les valeurs de la fraction f dans le modèle 1 et à deux constantes de temps appartiennent au même intervalle.

❖ Peng et al (2012)

Peng et ses collaborateurs (Peng et al, 2012) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle du rhizome par hydrodistillation à plusieurs débits de vapeur (20, 45 et 70 mL/hr).

Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque débit sont représentés sur les courbes suivantes :

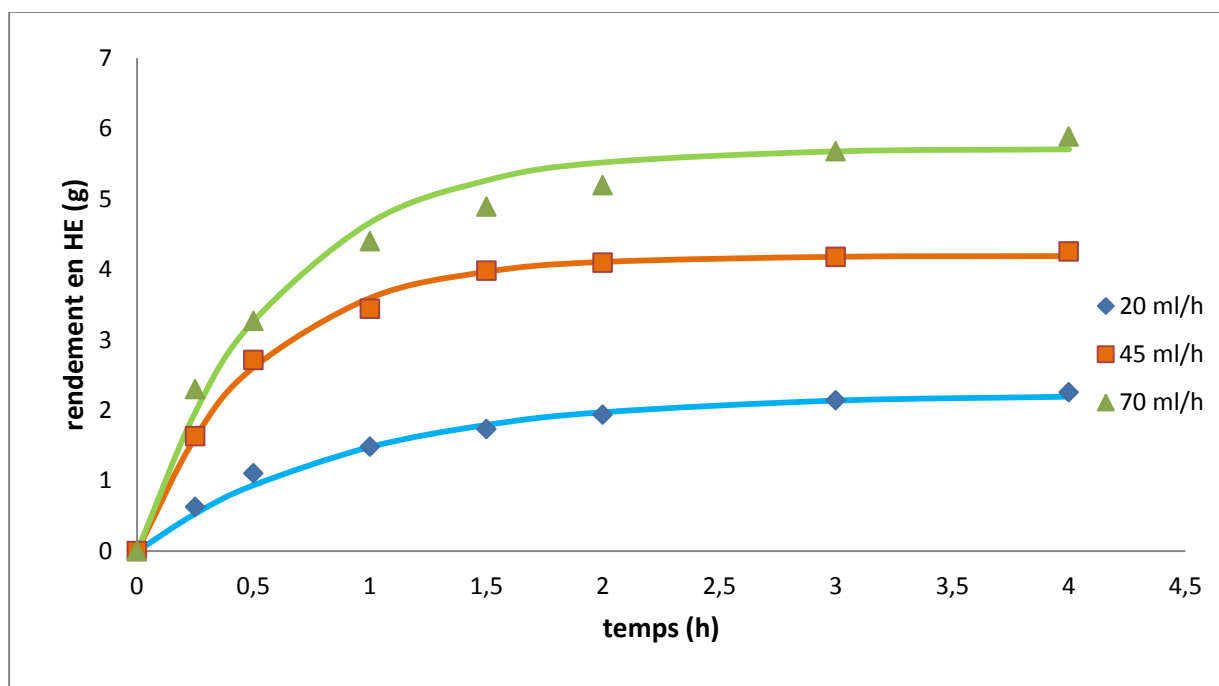


Figure 4.10 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Peng et al, 2012)

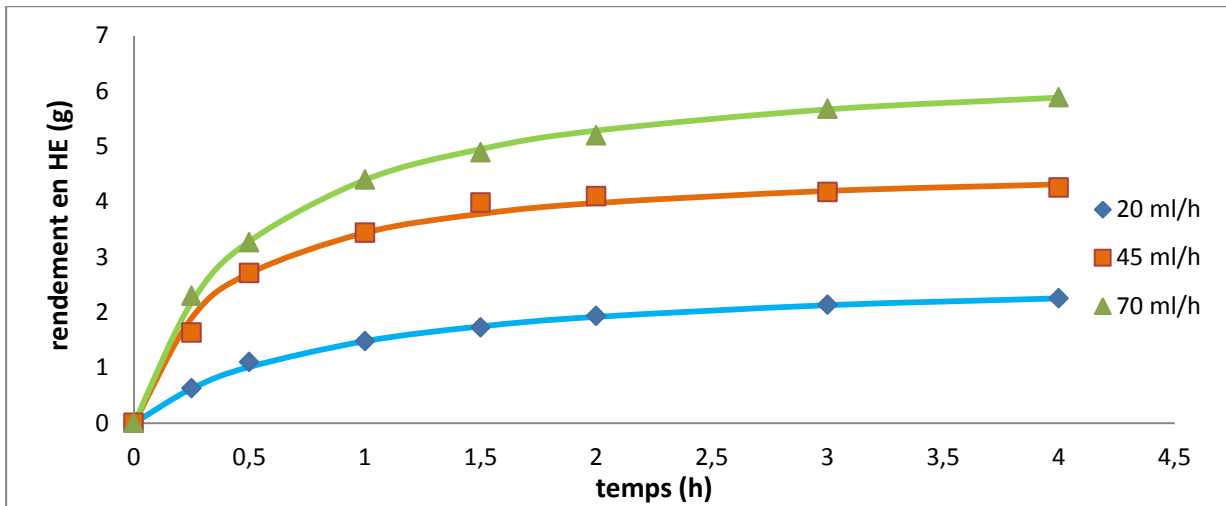


Figure 4.11 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Peng et al, 2012)

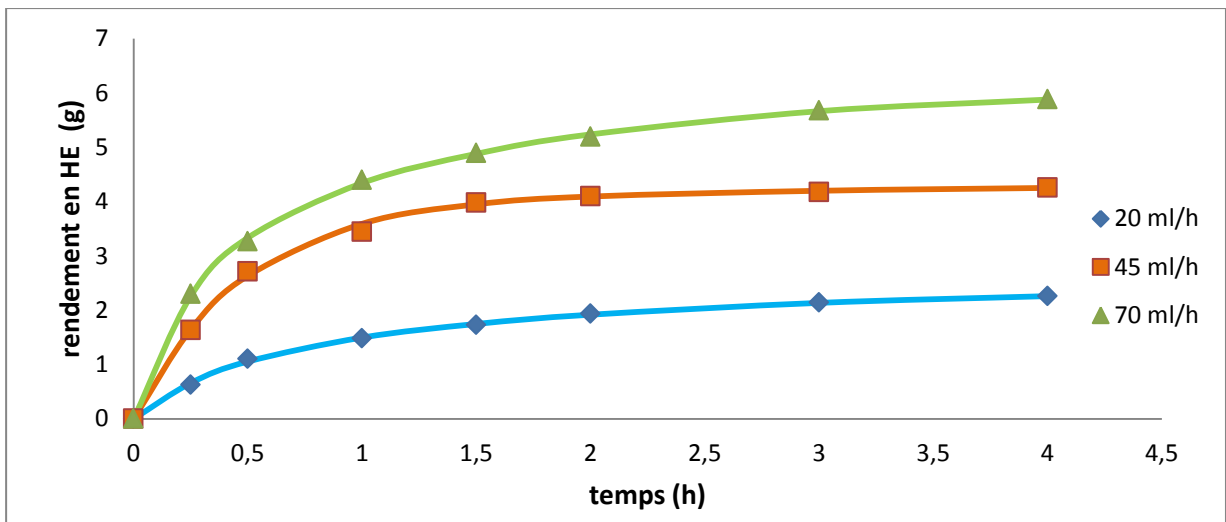


Figure 4.12 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à 2 constantes de temps (Peng et al, 2012).

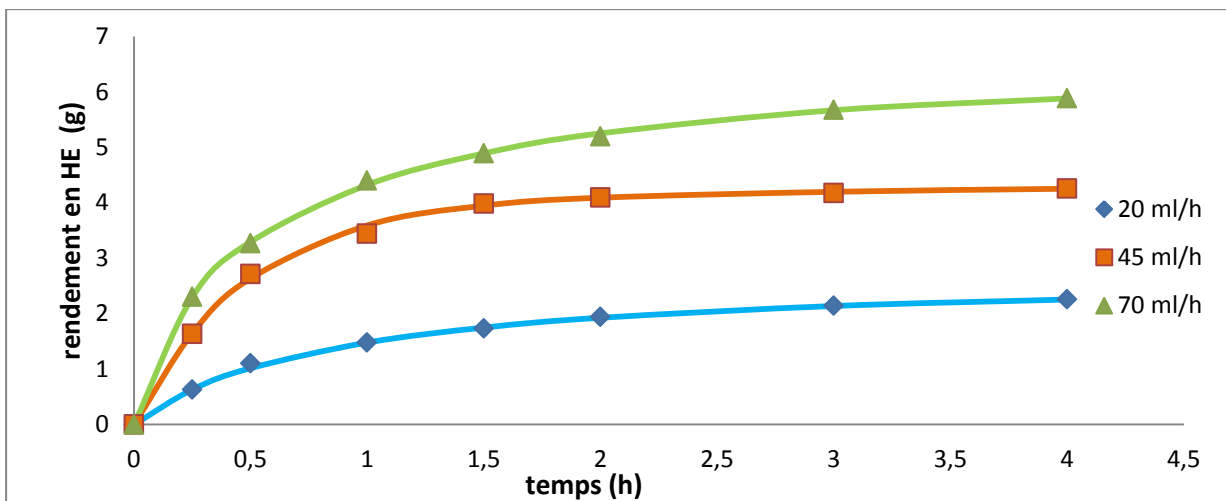


Figure 4.13 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Peng et al, 2012)

Tableau 4.4 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE de rhizome par hydrodistillation (Peng et al, 2012)

Modèle du pseudo premier ordre	Débit de vapeur (mL / h)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	k (h ⁻¹)	R^2		
	20	2,221	1,096	0,989		
	45	4,192	1,949	0,997		
	70	5,712	1,697	0,983		
Modèle de Babu	Débit de vapeur (mL / h)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	b	R^2		
	20	2,730	0,841	0,999		
	45	4,714	0,369	0,992		
	70	6,631	0,508	0,999		
Modèle à deux constantes de temps	Débit de vapeur (mL / h)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	R^2
	20	2,428	0,630	0,551	2,898	0,999
	45	4,809	0,158	0,078	2,063	0,998
	70	6,095	0,559	0,690	4,089	0,999
Modèle 1	Débit de vapeur (mL / h)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	b	k (h ⁻¹)	R^2
	20	2,583	0,771	0,672	0,666	0,999
	45	6,257	0,352	38,92	2,069	0,998
	70	6,289	0,669	0,285	0,703	0,999

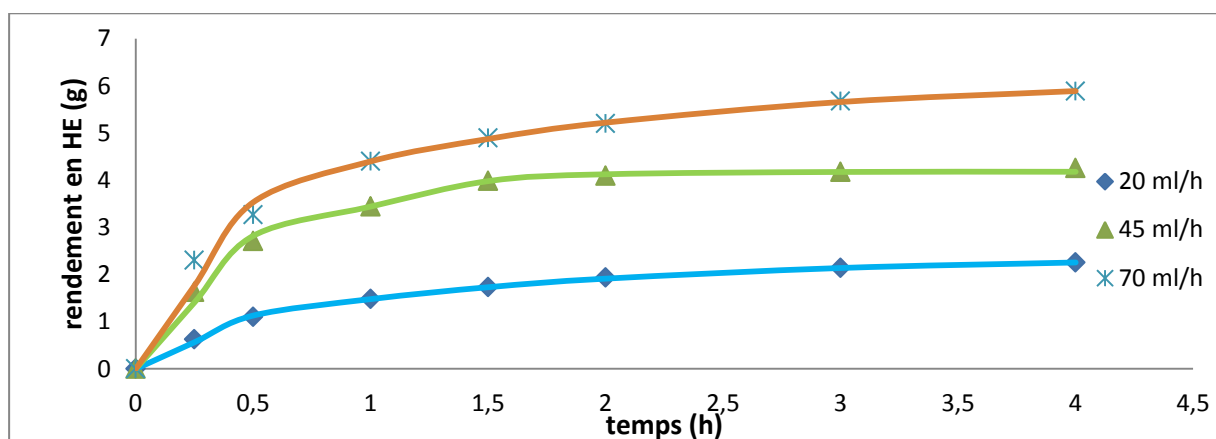
**Figure 4.14** : Simulation de la cinétique d'extraction par le modèle 2 (Peng et al, 2012)

Tableau 4.5 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de rhizome par hydrodistillation (Peng et al, 2012)

	Débit de vapeur (mL/h)	t^* (h)	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			a	b	R^2	q_∞ (%)	G	k (min ⁻¹)	R^2
Modèle 2	20	0,5	2,262	10	0,992	2,382	0,473	0,6558	0,9995
	45	0,5	5,642	10	0,983	4,179	0,342	2,631	0,9838
	70	0,5	7,068	10	0,936	6,155	0,609	0,631	0,9991

De même que pour (Milojevic et al, 2008), les valeurs de f diffèrent d'un modèle à un autre et le modèle pseudo premier ordre est le plus simple à utiliser. Le t^* dans le modèle 2 est constant cette fois ci et après 30 minutes toute l'huile à la surface est extraite.

4.3.2 Entrainement à la vapeur d'eau

❖ Cerpa et al 2008

Cerpa et ses collaborateurs (Cerpa et al, 2008) ont étudié l'extraction de la lavande par entrainement à la vapeur d'eau à divers débits (10, 15 et 35 cm³/min).

Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque débit sont représentés sur les courbes suivantes :

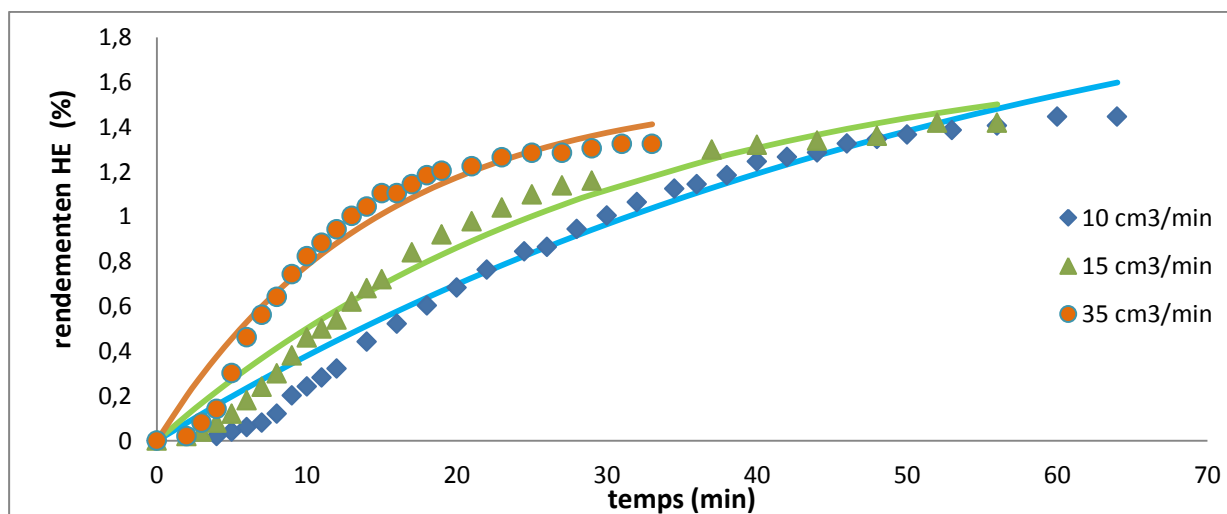


Figure 4.15 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Cerpa et al, 2008)

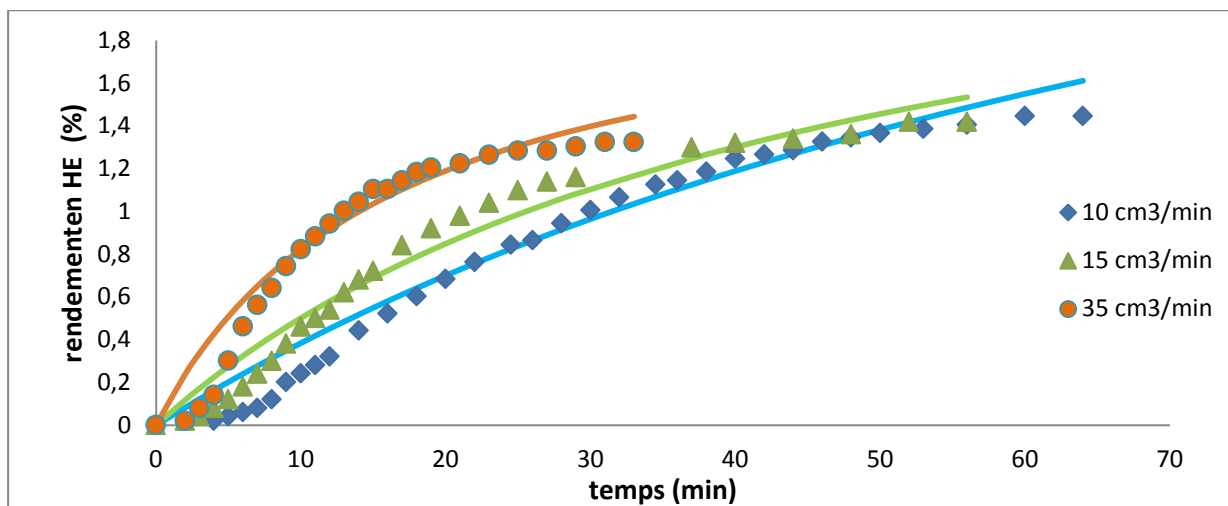


Figure 4.16 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Cerpa et al, 2008)

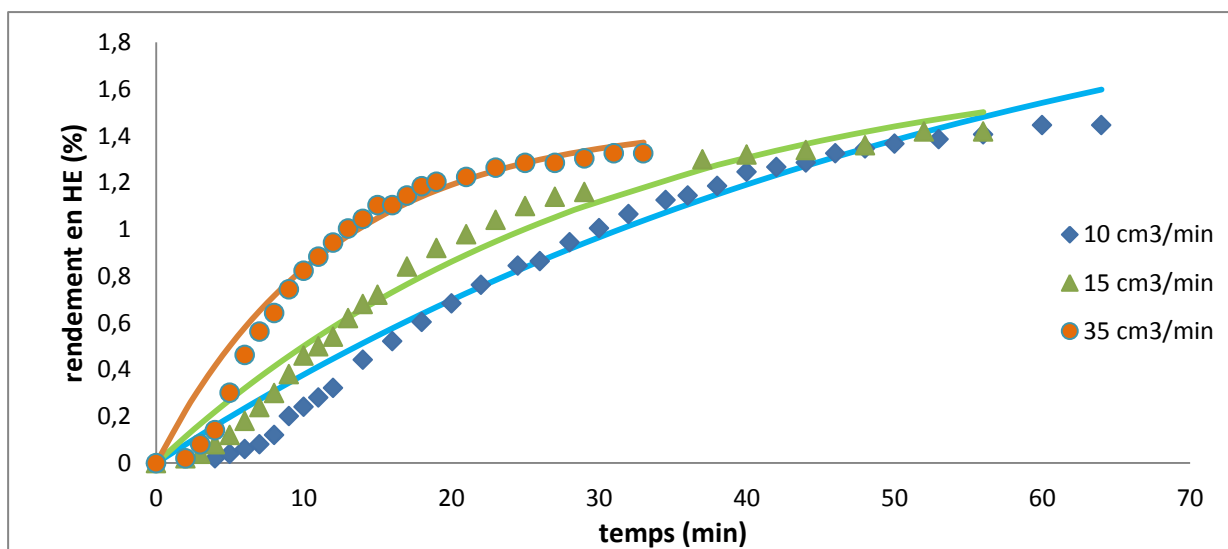


Figure 4.17 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Cerpa et al, 2008)

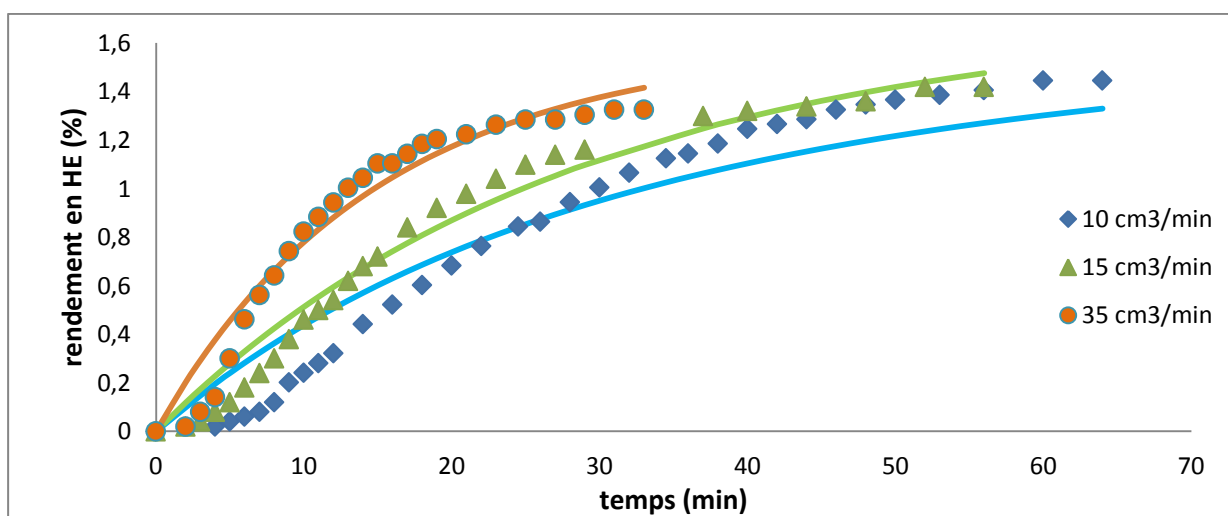


Figure 4.18 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Cerpa et al, 2008)

Tableau 4.6 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Cerpa et al, 2008)

Modèle du pseudo premier ordre	Débit de vapeur (cm ³ /min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R^2		
	10	2,390	0,017	0,964		
	15	1,780	0,033	0,969		
	35	1,577	0,068	0,954		
Modèle de Babu	Débit de vapeur (cm ³ /min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	B	R^2		
	10	3,951	92,89	0,963		
	15	2,783	45,55	0,964		
	35	2,150	16,13	0,936		
Modèle à deux constantes de temps	Débit de vapeur (cm ³ /min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	f	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
	10	2,388	1	0,017	10	0,963
	15	1,781	0,999	0,033	0,028	0,969
	35	1,491	0,980	0,084	2e-014	0,982
Modèle 1	Débit de vapeur (cm ³ /min)	Paramètre du modèle				
		q_{∞} (%)	f	b	k (min ⁻¹)	R^2
	10	1,809	0,563	41,68	0,036	0,920
	15	1,961	0,241	106,50	0,038	0,968
	35	1,746	0,207	41,31	0,071	0,95

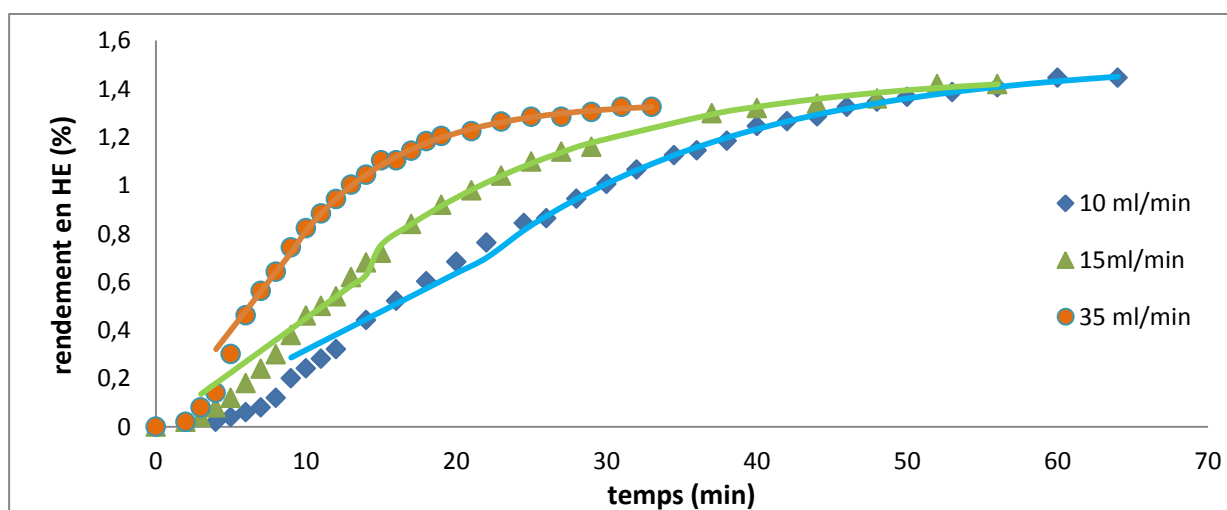


Figure 4.19 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Cerpa et al, 2008)

Tableau 4.7 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par entrainement à la vapeur d'eau (Cerpa et al, 2008).

Modèle 2	Débit de vapeur (mL/min)	t^* (min)	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			a	b	R^2	q_∞ (%)	G	k (min^{-1})	R^2
	10	22	1,284	0,025	0,912	1,523	0,462	0,057	0,997
	15	14	1,004	0,045	0,900	1,472	0,479	0,063	0,995
	35	9	1,294	0,064	0,938	1,345	0,543	0,142	0,996

❖ Masango (2005)

Masango (Masango, 2005) a traité l'extraction de l'huile essentielle de l'armoise citronnelle et la lavande par entrainement à la vapeur d'eau pour différents débits de vapeur (20, 5 et 2.5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Nous avons travaillé qu'avec les données expérimentales de l'huile essentielle de l'armoise citronnelle. Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque débit sont représentés sur les courbes suivantes :

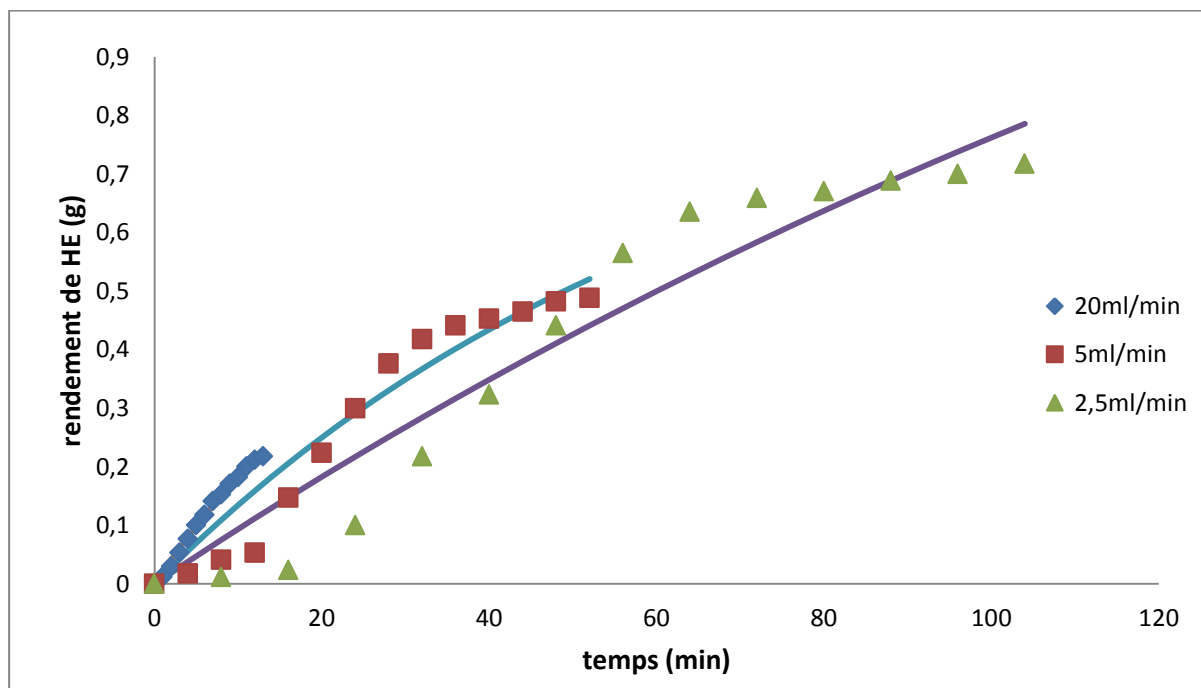


Figure 4.20 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Masango, 2005).

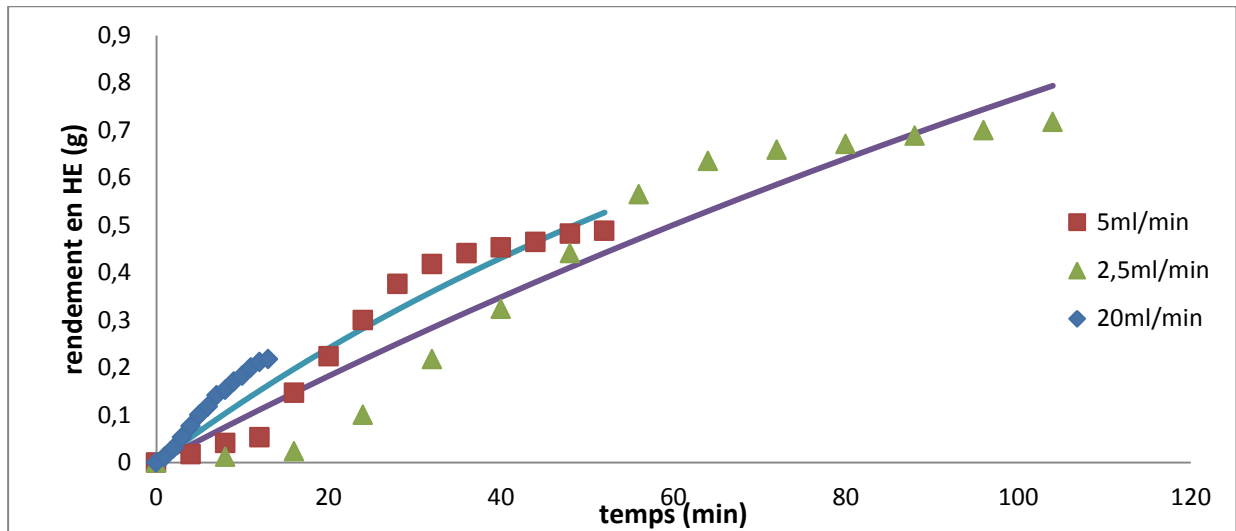


Figure 4.21 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Masango, 2005).

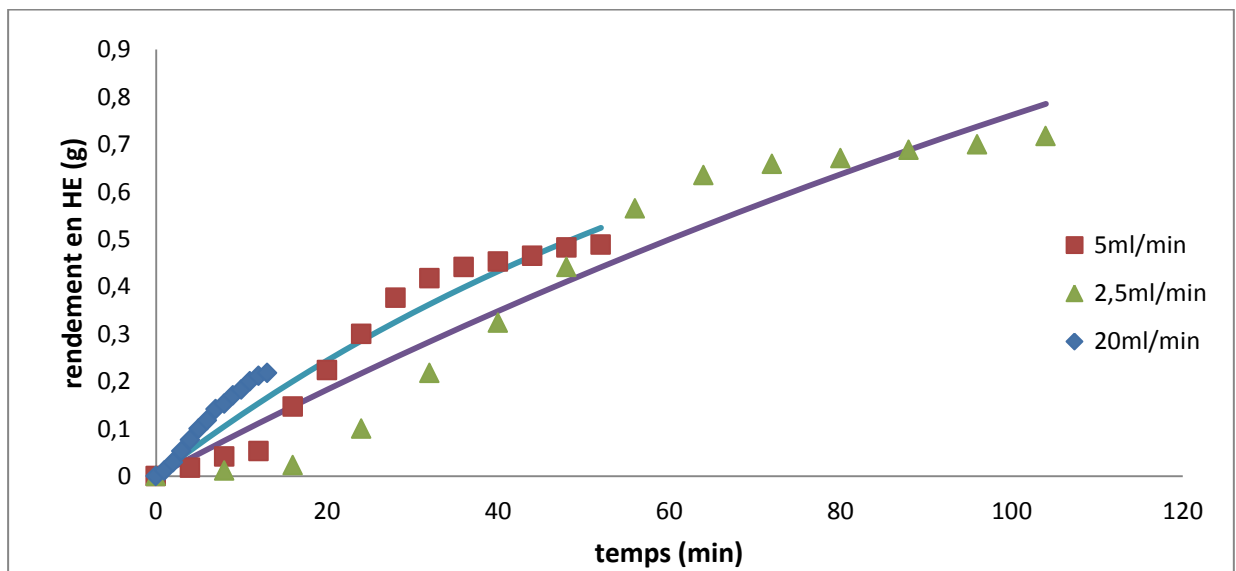


Figure 4.22 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Masango, 2005).

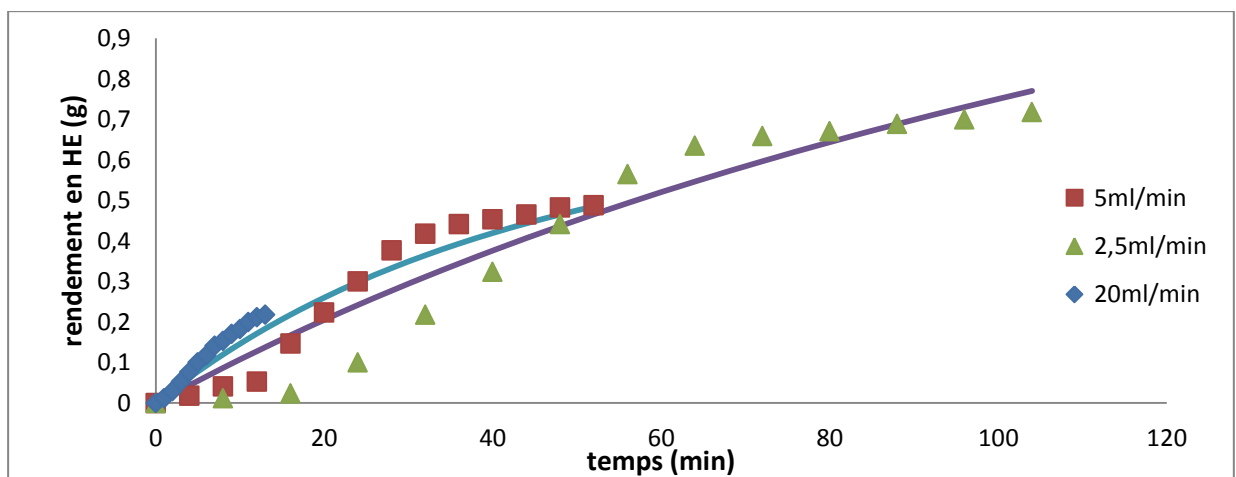


Figure 4.23 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Masango, 2005).

Tableau 4.8 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par entraînement à la vapeur d'eau (Masango, 2005)

Modèle du pseudo premier ordre	Débit de vapeur (cm ³ /min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R^2		
	10	2,020	0,005	0,920		
	15	0,951	0,015	0,938		
	35	0,654	0,032	0,993		
Modèle de Babu	Débit de vapeur (cm ³ /min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	B	R^2		
	10	3,923	409,80	0,932		
	15	2,029	148,20	0,940		
	35	1,227	57,49	0,993		
Modèle à deux constantes de temps	Débit de vapeur (cm ³ /min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	f	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
	10	2,02	1	0,005	0,003	0,920
	15	1,226	0,869	0,013	4e-009	0,940
	35	0,557	0,999	0,039	0,033	0,993
Modèle 1	Débit de vapeur (cm ³ /min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	f	B	k (min ⁻¹)	R^2
	10	2,220	1	196,9	20,37	0,926
	15	0,920	0,550	110	0,029	0,921
	35	0,570	0,305	1,575e+004	0,060	0,989

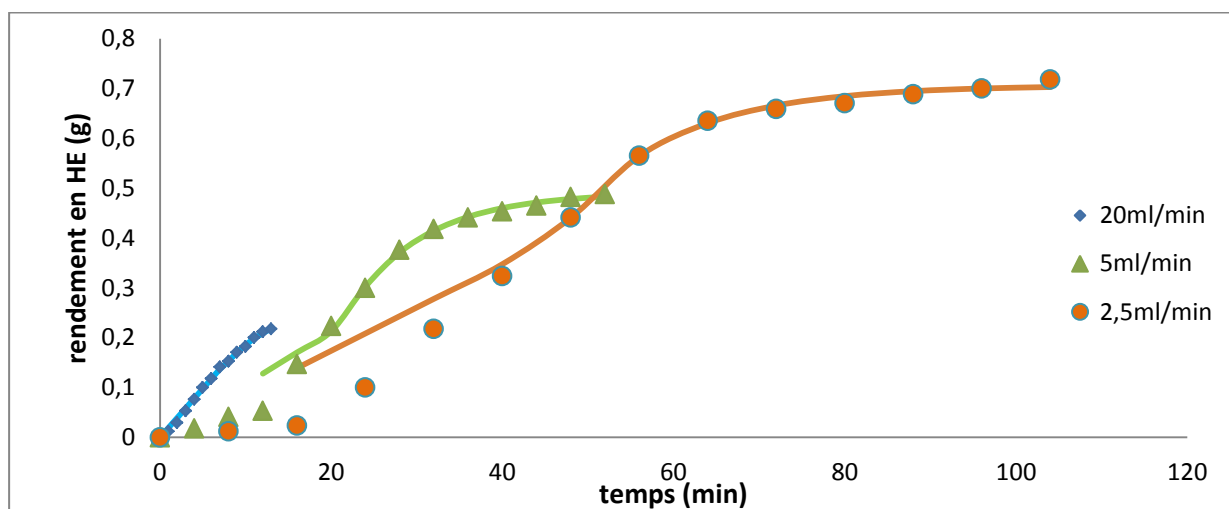


Figure 4.24 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Masango, 2005).

Tableau 4.9 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par entraînement à la vapeur d'eau (Masango, 2005)

Modèle 2	Débit de vapeur (mL/min)	t^* (min)	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			a	b	R^2	q_∞ (%)	G	k (min^{-1})	R^2
	20	7	0,999	0,019	0,988	0,269	0,489	0,163	0,993
	5	12	0,103	0,109	0,753	0,490	0,617	0,113	0,993
	2,5	56	0,018	0,625	0,829	0,706	0,624	0,078	0,990

Les courbes obtenues par Cerpa et ses collaborateurs (Cerpa et al, 2008) et Masango (masango, 2005) lors de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau montrent des cinétiques différentes de celles d'une cinétique de premier ordre mais plutôt proche de celle d'une sigmoïde. Cette allure fait penser aux cinétiques d'adsorption à travers un lit fixe décrit par les courbes de percée. Aucun des modèles utilisés n'a pu simuler correctement les résultats expérimentaux, le modèle 2 proposé par l'équipe de Benyoussef (Hamouma, Belbessai, 2016) où l'adsorption est simulé par une sigmoïde semble mieux adapté pour les décrire.

❖ Malekydozzadeh et al (2012)

Malekydozzadeh et ses collaborateurs (Malekydozzadeh et al, 2012) ont mené l'extraction de l'huile essentielle du romarin par entraînement à la vapeur d'eau avec des débits de vapeur de 4, 7 et 9 L / min. Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque débit sont représentés sur les courbes suivantes :

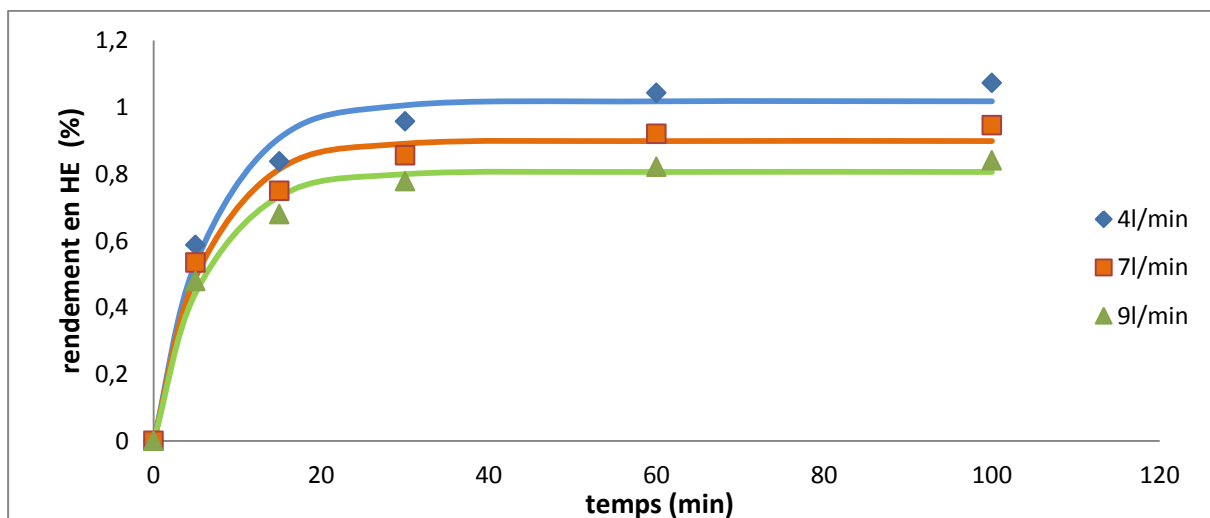


Figure 4.25 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Malekydozzadehet al, 2012)

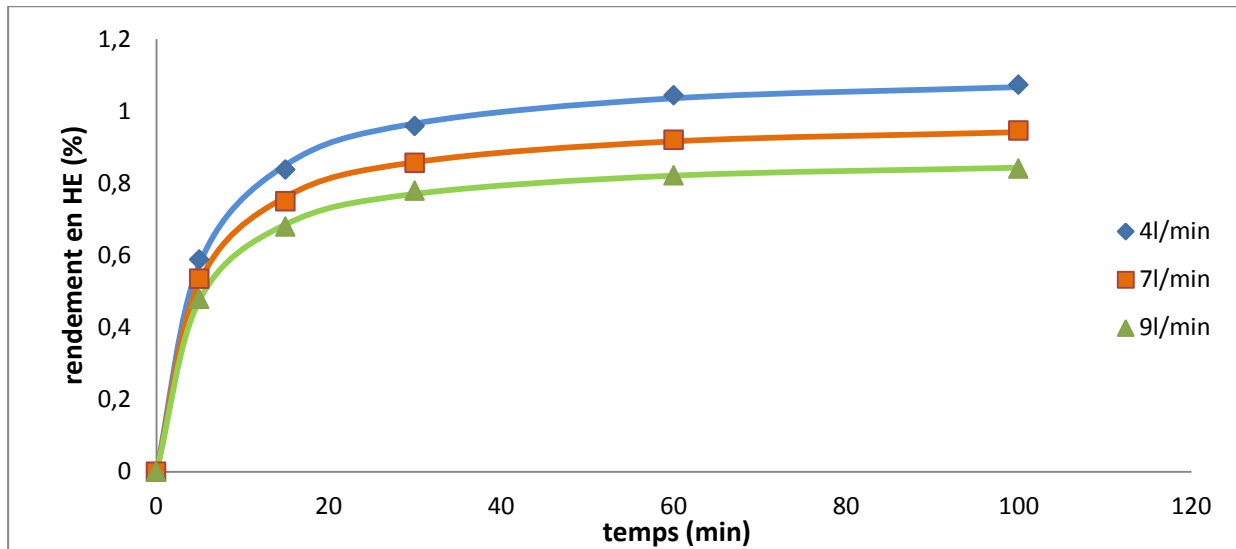


Figure 4.26 : Simulation de la cinétique d'extraction par le modèle de Babu (Malekydozzadeh et al, 2012)

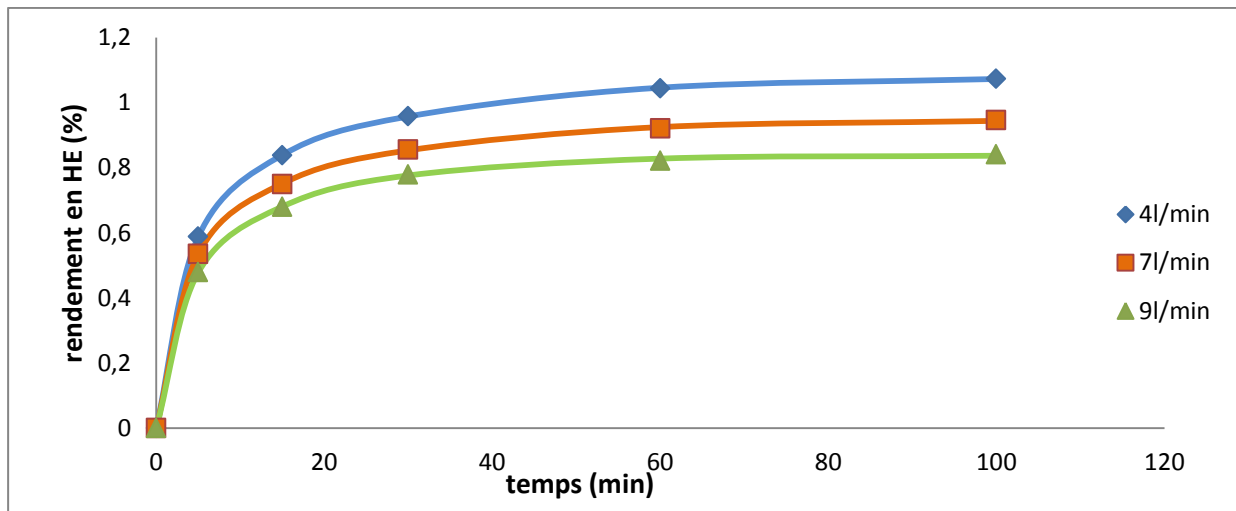


Figure 4.27 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Malekydozzadeh et al, 2012)

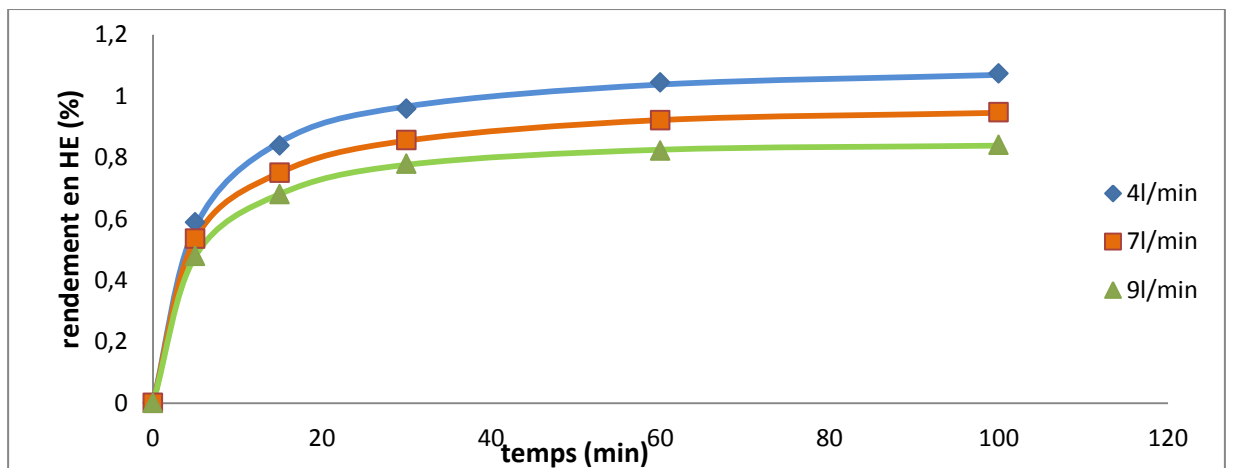


Figure 4.28 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Malekydozzadeh et al, 2012)

Tableau 4.10 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE de romarin par entrainement à la vapeur d'eau (Malekydozzadeh et al, 2012)

Modèle du pseudo premier ordre	Débit de vapeur (L /min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	$k (\text{min}^{-1})$	R^2		
	4	1,018	0,148	0,983		
	7	0,899	0,158	0,984		
	9	0,806	0,160	0,988		
Modèle de Babu	Débit de vapeur (L /min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	B	R^2		
	4	1,117	4,683	0,999		
	7	0,982	4,330	0,999		
	9	0,879	4,213	0,999		
Modèle à deux constantes de temps	Débit de vapeur (L /min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
	4	1,078	0,579	0,319	0,044	0,999
	7	0,947	0,5825	0,339	0,047	0,999
	9	0,837	0,5309	0,368	0,061	0,999
Modèle 1	Débit de vapeur (L /min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	b	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
	4	1,12	0,998	4,778	0,304	0,999
	7	0,969	0,811	2,915	0,046	0,999
	9	0,854	0,722	2,544	0,0694	0,999

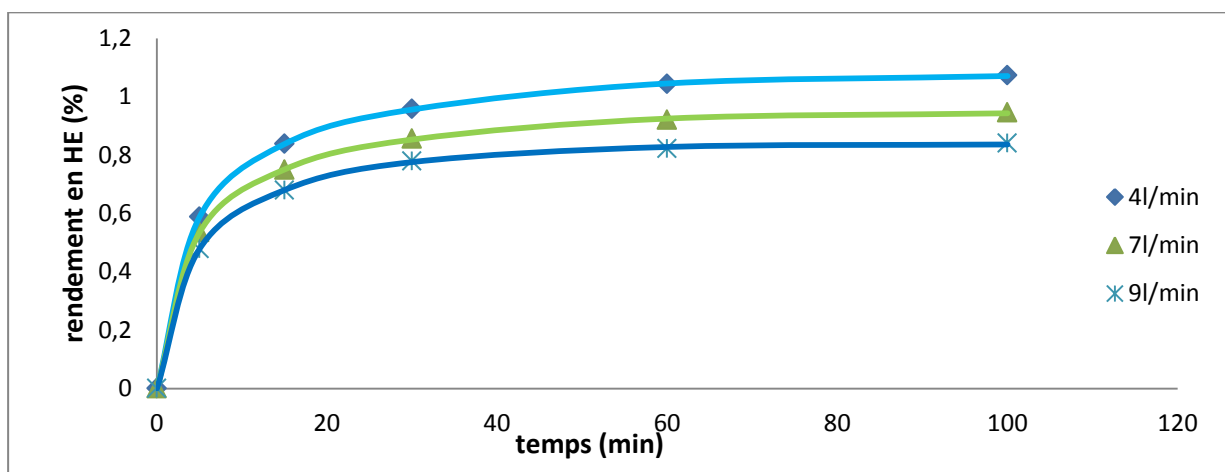


Figure 4.29 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Malekydozzadeh et al, 2012)

Tableau 4.11 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de romarin par entraînement à la vapeur d'eau (Malekydozzadeh et al, 2012)

Modèle 2	Débit de vapeur (L/min)	t^* (min)	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			a	b	R^2	q_∞ (%)	G	k (min^{-1})	R^2
	4	5	0,375	0,375	0,999	1,076	0,650	0,045	0,999
	7	5	0,356	0,356	0,999	0,946	0,661	0,049	0,998
	9	5	0,335	0,335	0,999	0,837	0,648	0,062	0,996

❖ Malekydozzadeh et al (2013)

Malekydozzadeh et ses collaborateurs (Malekydozzadeh et al., 2013) ont appliqués l'entraînement à la vapeur d'eau pour l'extraction de l'huile essentielle de la valeriane avec des débits de vapeur de 4, 7 et 9 L / min.

Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque débit sont représentés sur les courbes suivantes :

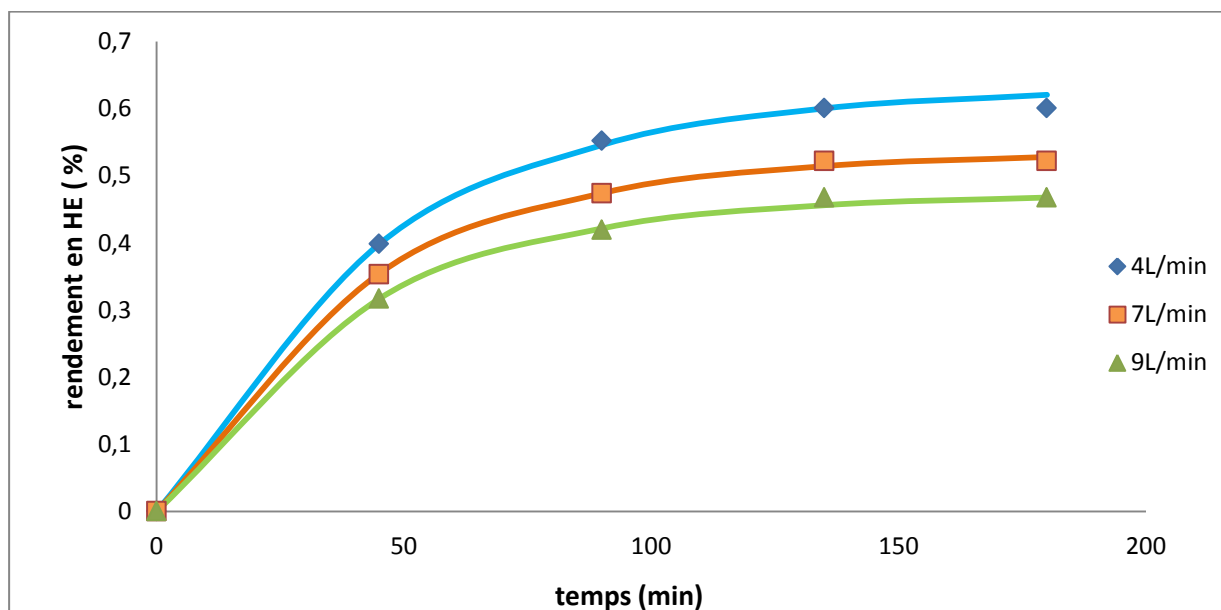


Figure 4.30 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Malekydozzadeh et al, 2013)

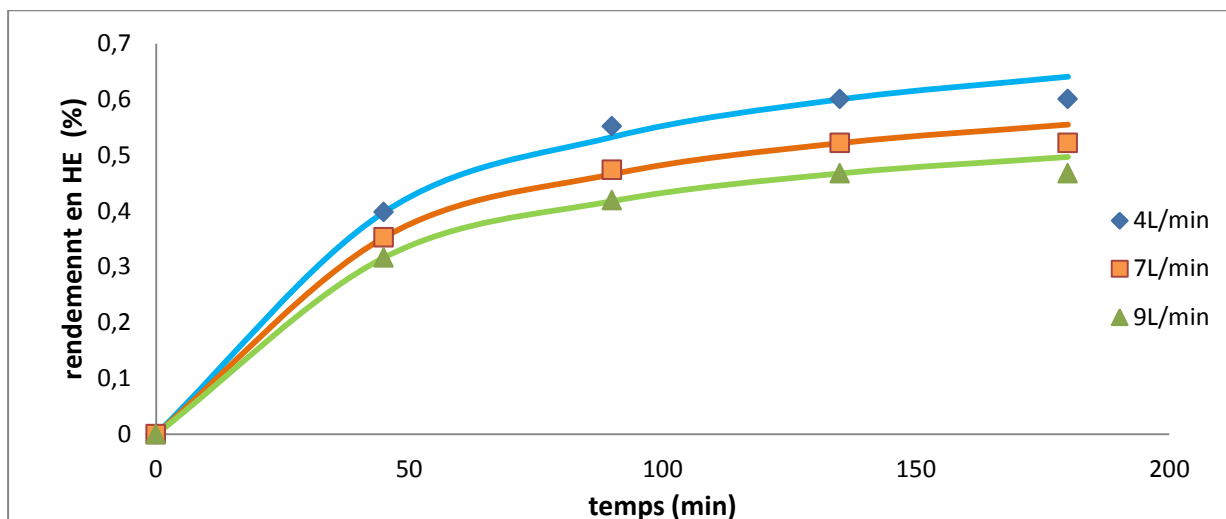


Figure 4.31 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Malekydozzadeh et al, 2013)

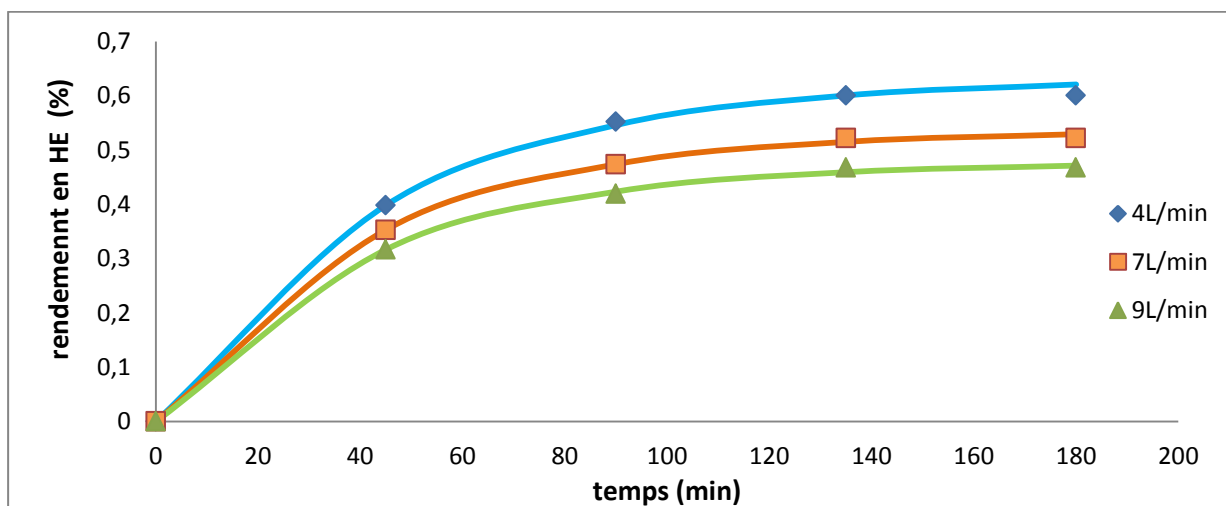


Figure 4.32 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Malekydozzadeh et al, 2013)

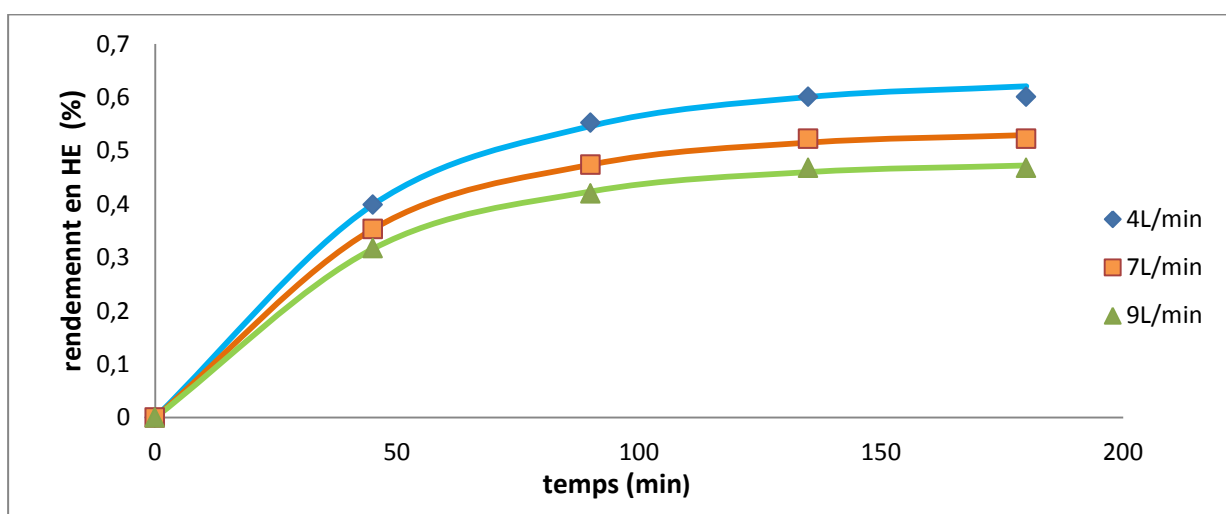


Figure 4.33 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Malekydozzadeh et al, 2013)

Tableau 4.12 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de la valériane par entraînement à la vapeur d'eau (Malekydozzadehet al, 2013)

Modèle du pseudo premier ordre	Débit de vapeur (L /min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	$k (\text{min}^{-1})$	R^2		
	4	0,632	0,022	0,998		
	7	0,535	0,024	0,999		
	9	0,473	0,024	0,999		
Modèle de Babu	Débit de vapeur (L /min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	B	R^2		
	4	0,804	45,91	0,992		
	7	0,686	42,47	0,998		
	9	0,613	42,19	0,998		
Modèle à deux constantes de temps	Débit de vapeur (L /min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
	4	0,632	2e-011	0,9943	0,022	0,998
	7	0,536	4e-007	0,02382	0,023	0,999
	9	0,477	0,091	0,02217	0,024	0,999
Modèle 1	Débit de vapeur (L /min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	b	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
	4	0,633	7e-007	59,26	0,022	0,998
	7	0,536	0,0012	47,79	0,023	0,999
	9	0,478	0,0031	53,32	0,024	0,999

Dans le cas des travaux de Malekydozzadeh et ses collaborateurs (Malekydozzadeh et al, 2012) et (Malekydozzadeh et al, 2013), nous remarquons que tous les modèles représentent bien les points expérimentaux, n'empêche que l'allure des courbes pouvaient changer si les intervalles de temps était plus réduits.

D'autre part, les fractions obtenues (Malekydozzadeh et al, 2013) pour le modèle 1 et à deux constantes de temps tendent vers zéro ainsi ces modèles peuvent être simplifiés à un modèle de premier ordre.

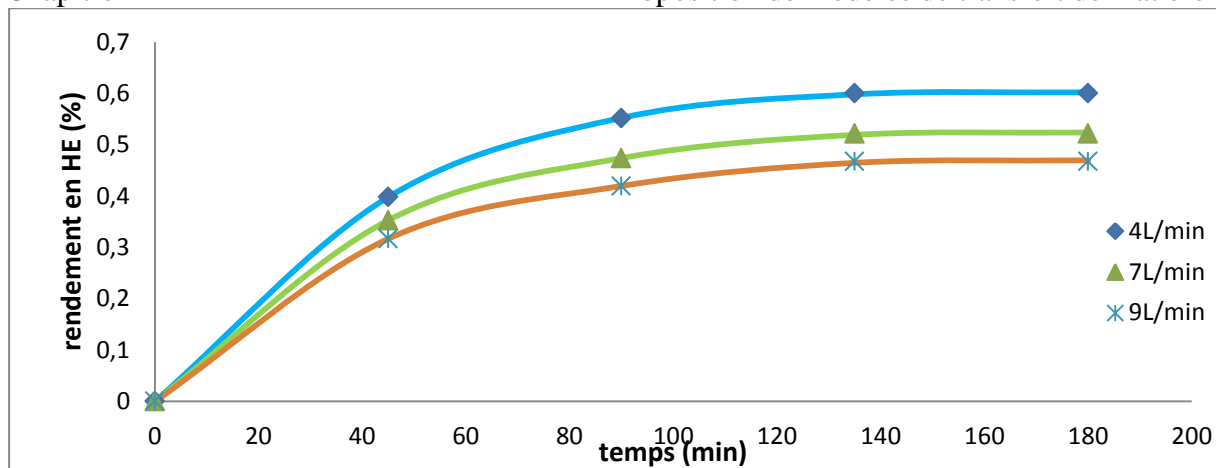


Figure 3.34 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Malekydozzadeh et al, 2013)

Tableau 4.13: Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de la valériane par entrainement à la vapeur d'eau (Malekydozzadehet al, 2013)

	Débit de vapeur (l (L/min))	t^* (min)	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			A	b	R^2	q_∞ (%)	G	k (min^{-1})	R^2
Modèle 2	4	45	0,096	0,096	0,999	0,602	9e-6	0,055	0,995
	7	45	0,090	0,090	0,999	0,524	0,028	0,051	0,993
	9	45	0,101	0,072	0,999	0,470	2e-5	0,049	0,992

Concernant le modèle 2, nous remarquons que pour les mêmes débits dans les deux travaux, nous avons un t^* différent cela est dû à la structure des deux plantes utilisées et à la localisation de l'huile.

❖ Sahraoui et al (2012)

Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al, 2012) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de la lavande par entrainement à la vapeur d'eau à différents débits (4, 6, 8 et 12 g/min). Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque débit sont représentés sur les courbes suivantes :

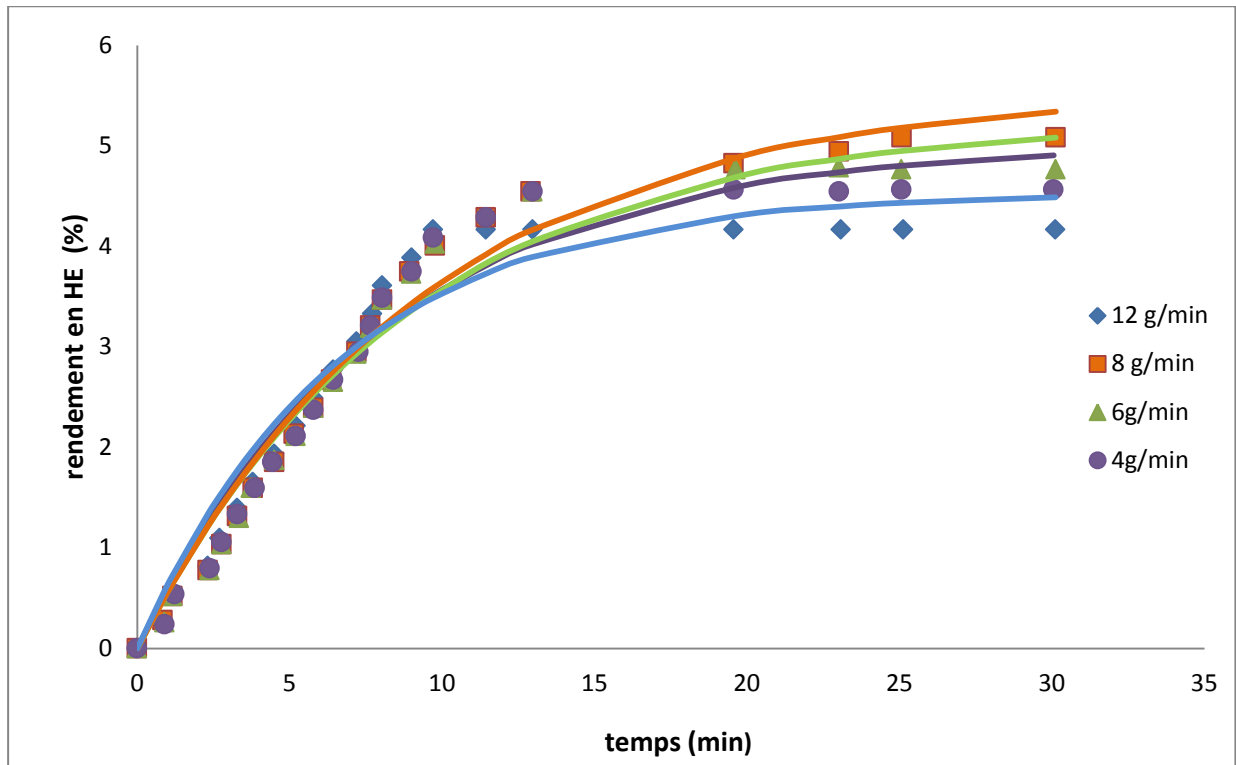


Figure 4.35 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Sahraoui et al, 2012)

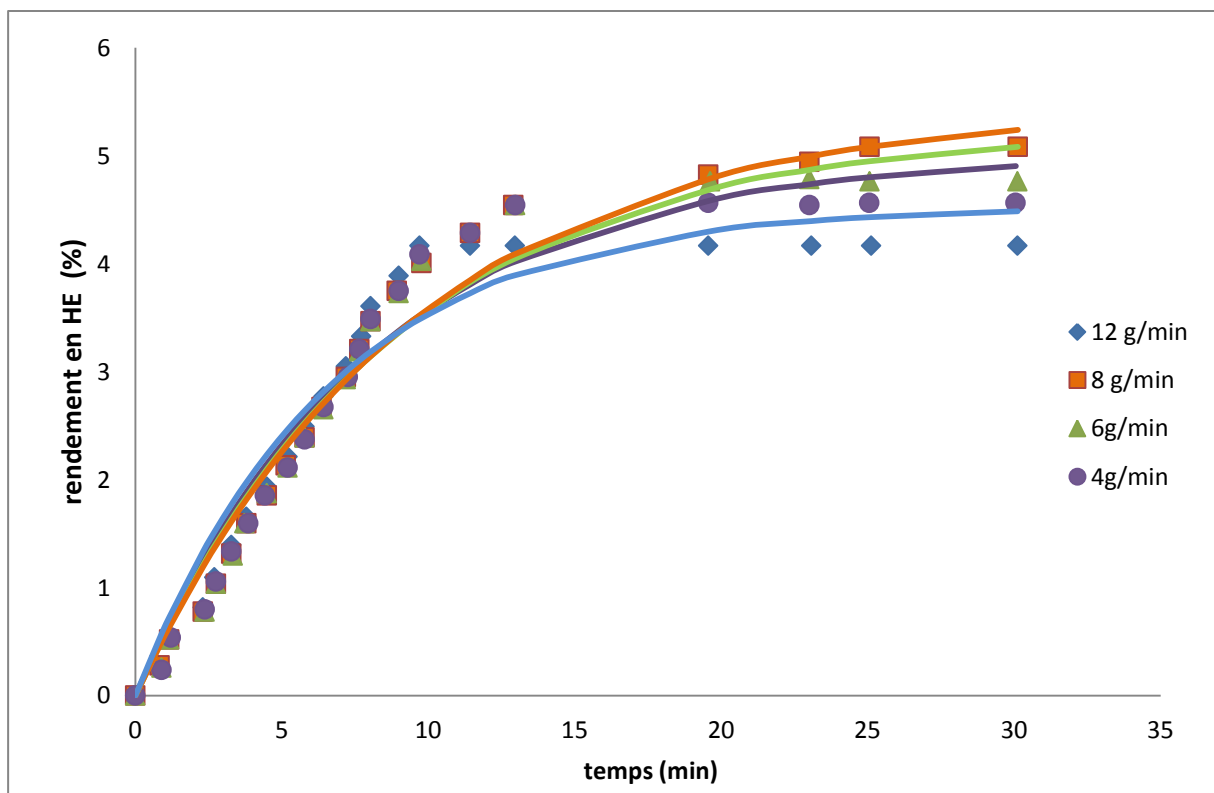


Figure 4.36 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Sahraoui et al, 2012)

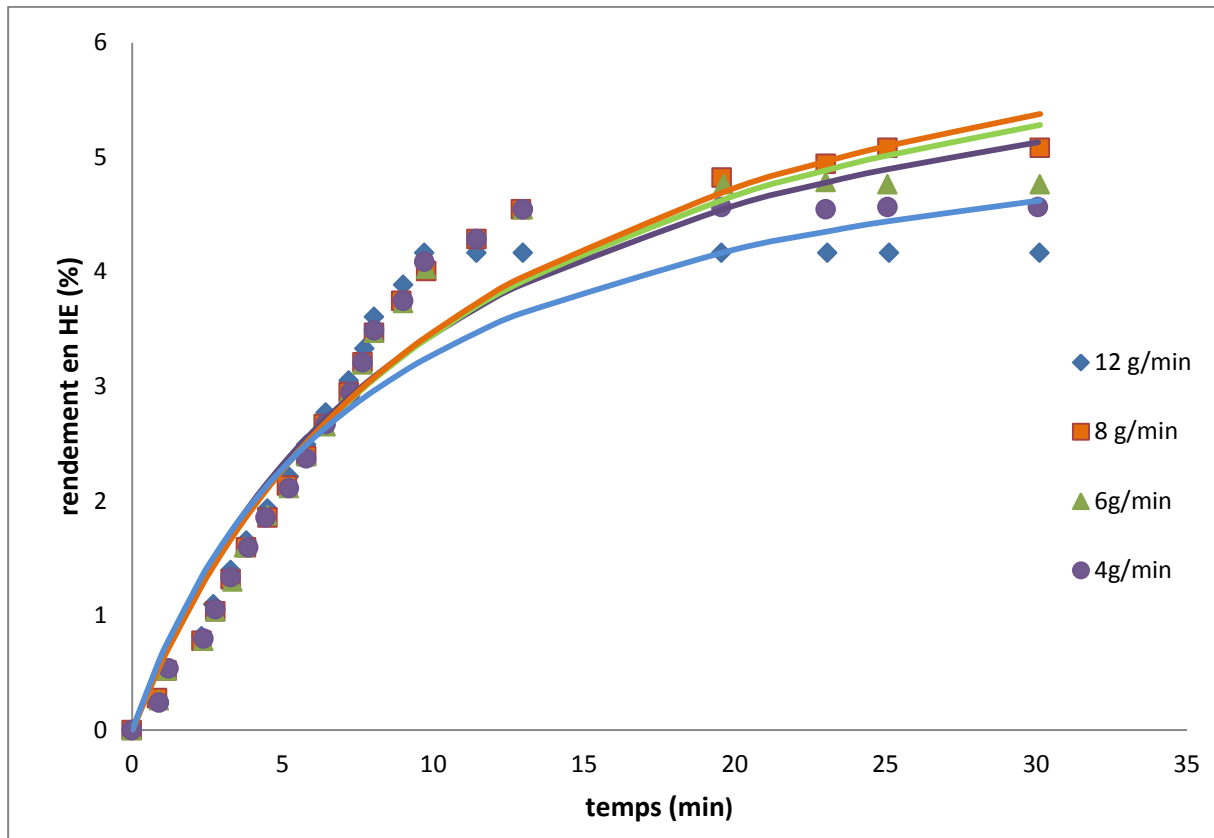


Figure 4.37 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Sahraoui et al, 2012)

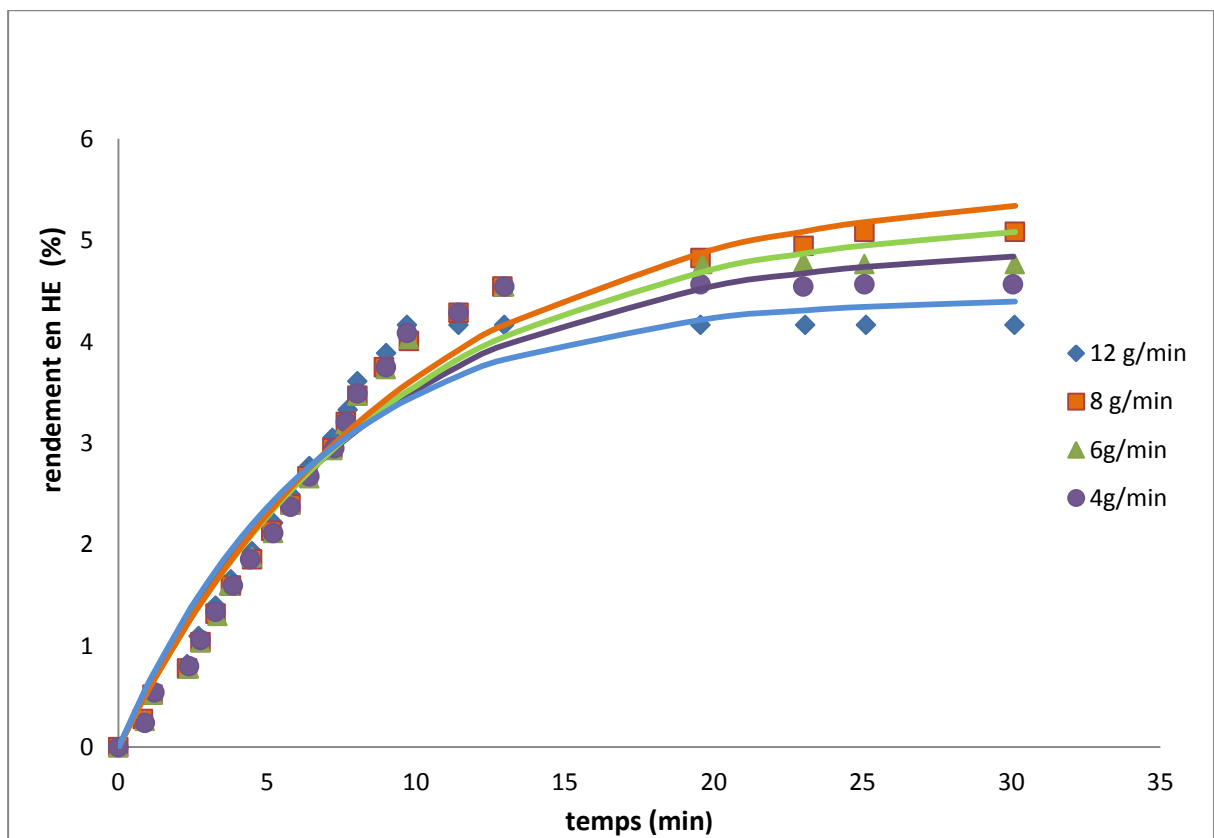


Figure 4.38 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Sahraoui et al, 2012)

Tableau 4.14 : Paramètres des modèles simulé pour les cinétiques d'extraction de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau (Sahraoui et al, 2012)

	Débit de vapeur (g / min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	k (min ⁻¹)	R^2		
Modèle du pseudo premier ordre	4	5,026	0,124	0,957		
	6	5,253	0,113	0,968		
	8	5,565	0,106	0,975		
	12	4,536	0,150	0,946		
	Débit de vapeur (g / min)	Paramètres du modèle				R^2
		$q_{\infty}(\%)$	B			
Modèle de Babu	4	6,766	9,57	0,936		
	6	7,168	10,75	0,953		
	8	7,384	11,23	0,960		
	12	5,804	7,691	0,911		
	Débit de vapeur (g / min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
Modèle à deux constantes de temps	4	5,025	0,965	0,1241	0,124	0,957
	6	5,255	0,961	0,1135	0,113	0,968
	8	5,486	0,995	0,1068	1 e-008	0,974
	12	4,534	0,954	0,151	0,150	0,946
	Débit de vapeur (g / min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞}	f	B	k (min ⁻¹)	R^2
Modèle 1	4	5,584	0,100	1,174e+4	0,124	0,9576
	6	5,916	0,112	1,125e+4	0,113	0,9687
	8	5,608	0,007	9797	0,106	0,9754
	12	4,487	0,010	2,316e+4	0,152	0,9447

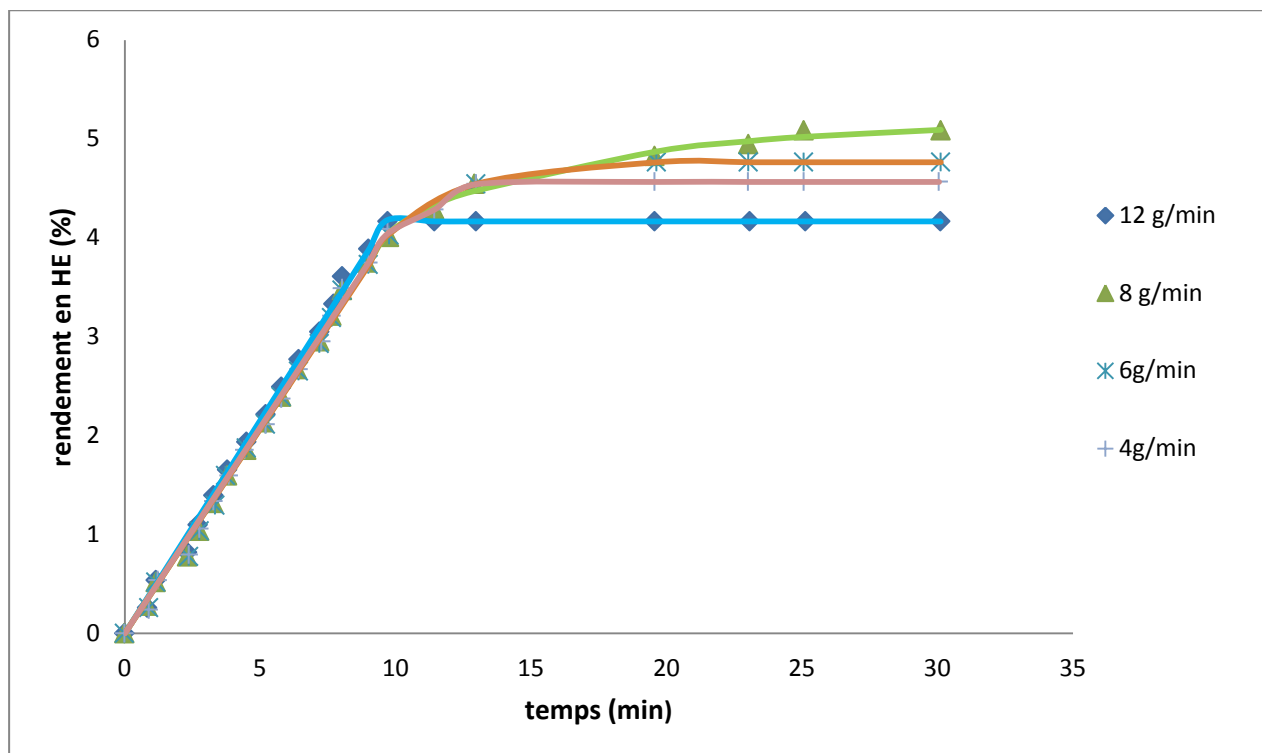


Figure 4.39 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Sahraoui et al, 2012)

Tableau 4.15 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau (Sahraoui et al, 2012)

	Débit de vapeur (g/min)	t^* (min)	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			a	b	R^2	q_∞ (%)	G	k (min^{-1})	R^2
Modèle 2	12	10	0,469	2,504	0,999	1,166	1	0,023	0,999
	8	10	0,421	4,153	0,996	5,172	0,799	0,125	0,972
	6	10	0,418	4,396	0,995	4,764	0,010	0,957	0,999
	4	10	0,421	4,529	0,996	4,565	3e-9	1,615	0,999

Les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de lavande par entraînement à la vapeur d'eau n'ont pu être modélisées que par le modèle 2 à cause de l'augmentation linéaire du rendement au début de l'extraction. Cette étape confirme l'existence d'un équilibre solide liquide, ce résultat vient consolider notre approche de modélisation.

4.3.3 Procédés assistés par micro-ondes

4.3.3.1 Hydrodistillation assistée par micro-ondes

❖ Golmakani et Rezaei 2008

Golmakani et Rezaei (Golmakani et Rezaei, 2008) ont étudiés l'hydrodistillation classique et assisté par micro-onde de l'huile essentielle du thym.

Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque technique sont représentés sur les courbes suivantes :

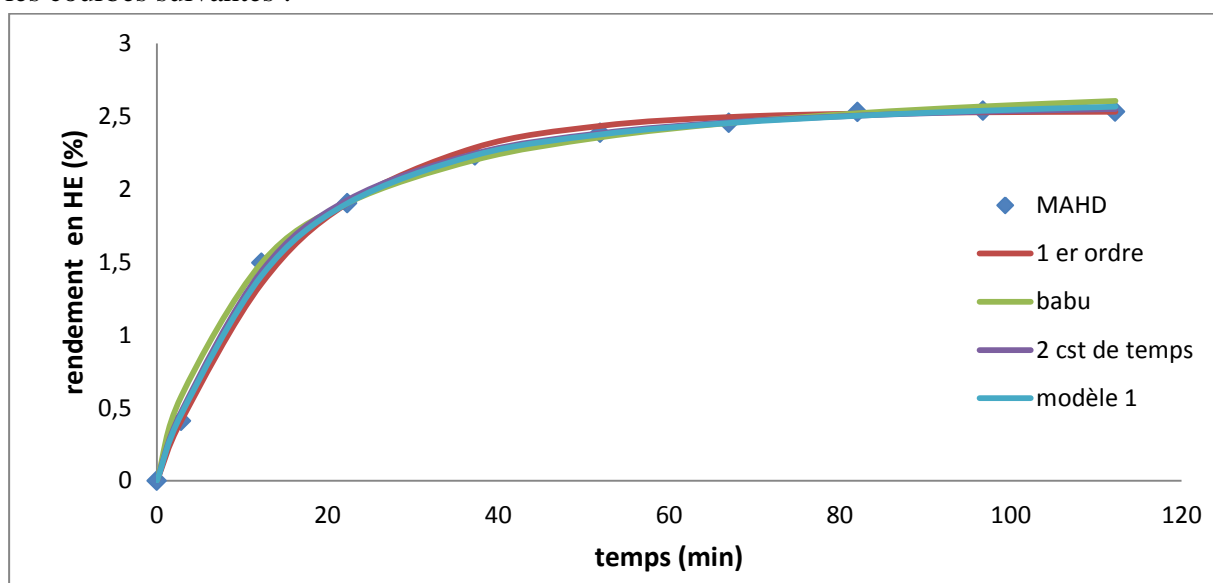


Figure 4.40 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MAHD (Golmakani et Rezaei, 2008)

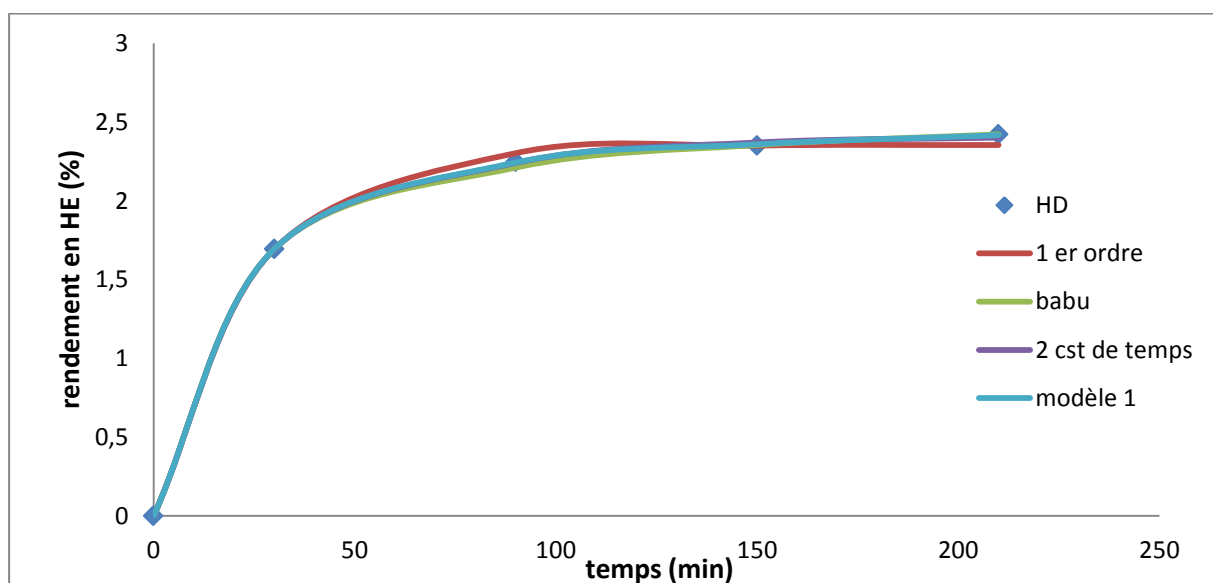


Figure 4.41 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la HD (Golmakani et Rezaei, 2008)

Tableau 4.16 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction du thym par HD et MAHD

Modèle du pseudo premier ordre	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	$k (\text{min}^{-1})$	R^2		
	HD	2,354	0,0423	0,998		
	MAHD	2,533	0,0623	0,999		
Modèle de Babu	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	b	R^2		
	HD	2,608	16,19	0,999		
	MAHD	2,866	11,26	0,995		
Modèle à deux constantes de temps	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
	HD	2,41	0,389	0,664	0,023	0,999
	MAHD	2,58	0,324	0,029	0,092	0,998
Modèle 1	Débit de vapeur (mL / min)	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	b	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
	HD	2,6	0,406	44,36	0,057	0,999
	MAHD	2,782	0,4241	25,19	0,082	0,998

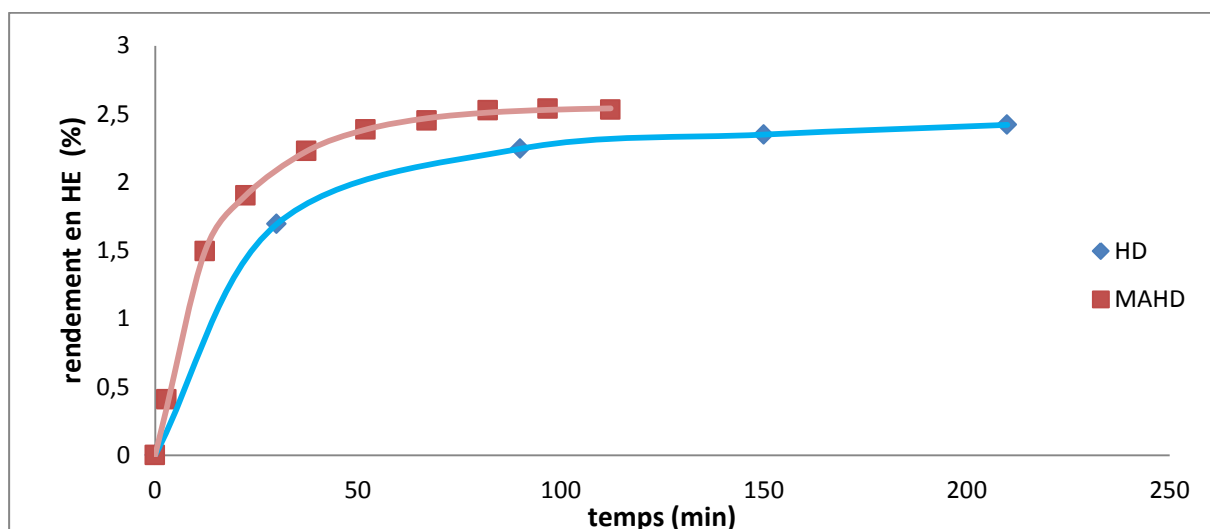
**Figure 4.42** : Simulation des cinétiques d'extraction pour la HD et MAHD par le modèle 2 (Golmakani et Rezaei, 2008)

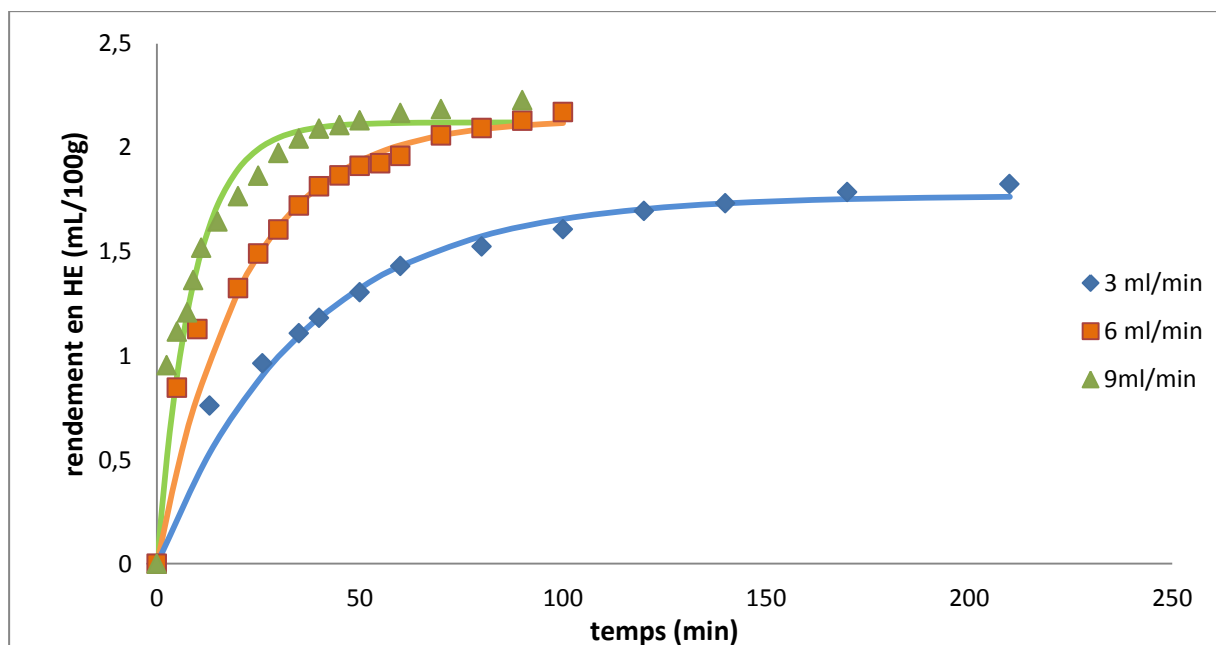
Tableau 17 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction du thym par HD et MAHD

Modèle 2	Technique	t^* (min)	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			a	B	R^2	q_∞ (%)	G	k (min^{-1})	R^2
HD	30	0,130	0,568	0,999	2,577	0,812	0,006	0,999	
MAHD	13	0,172	1,224	0,997	2,552	0,596	0,046	0,997	

❖ Pavicevic et al 2015

Pavicevic et ces collaborateurs (Pavicevic et al, 2015) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de la genièvre par hydrodistillation et hydrodistillation assistée par micro-onde à différent débit de vapeur, Pour l'hydrodistillation assistée par micro-onde, nous avons trois débits (3, 6 et 9 mL/min),

Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque débit sont représentés sur les courbes suivantes :

**Figure 4.43** : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle pseudo premier ordre (Pavicevic et al, 2015)

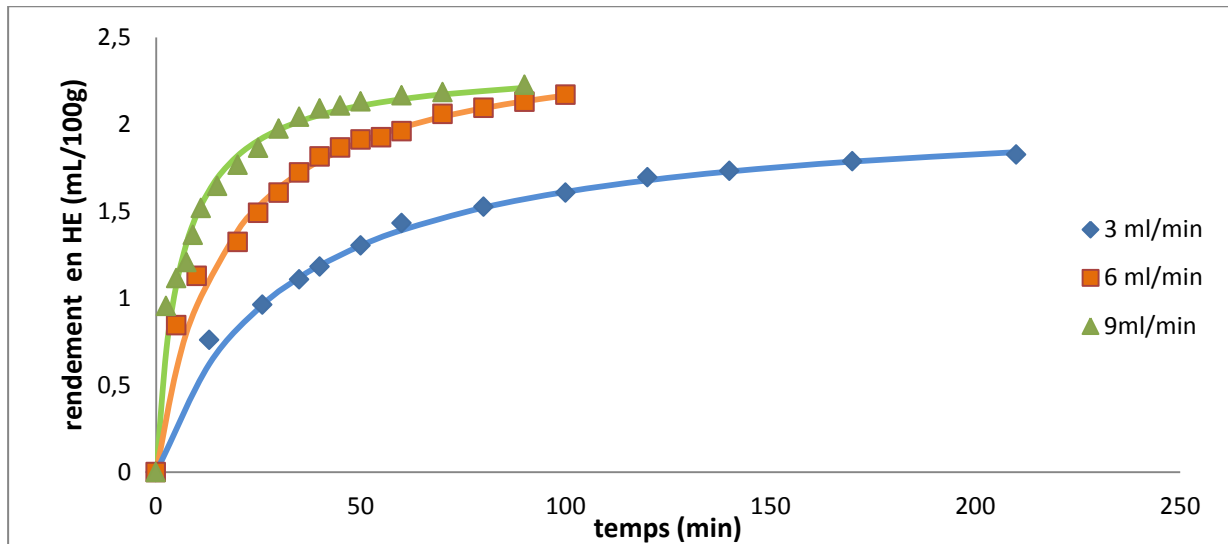


Figure 4.44 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle de Babu (Pavicevic et al,2015)

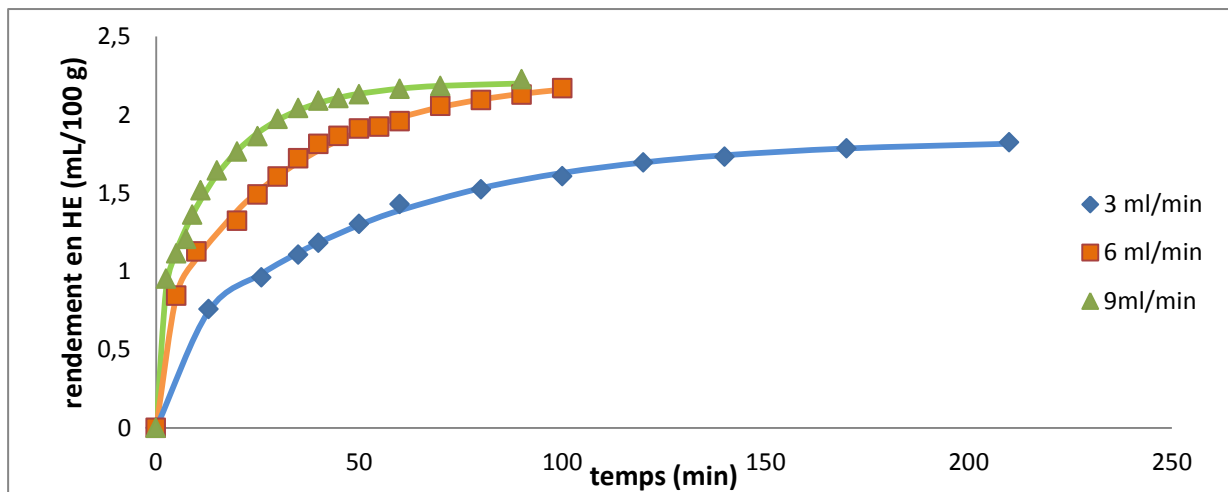


Figure 4.45 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle à deux constantes de temps (Pavicevic et al, 2015)

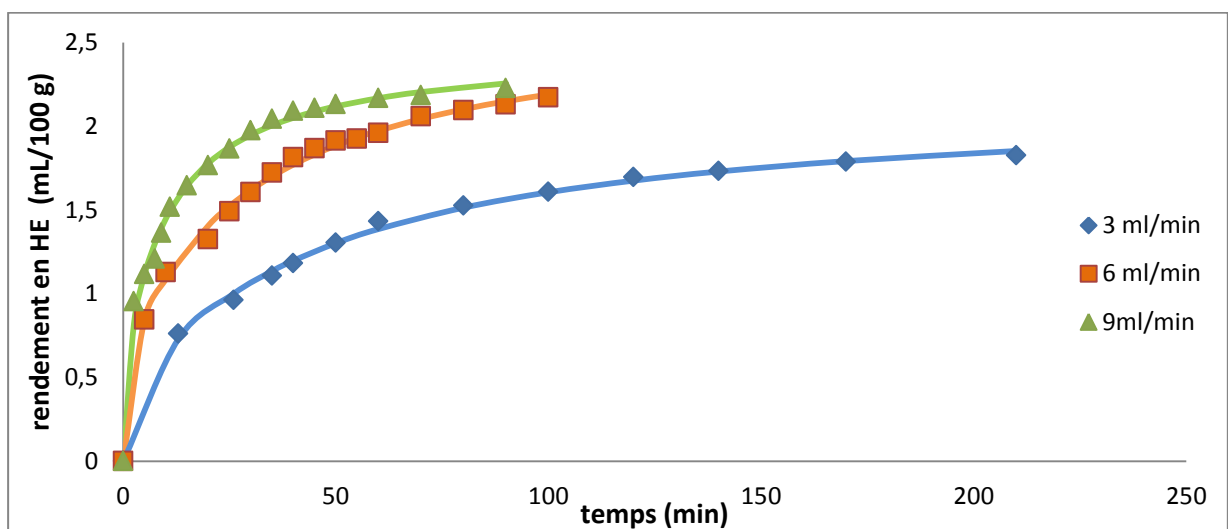


Figure 4.46 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 1 (Pavicevic et al, 2015).

Tableau 4.18 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction du genièvre par hydrodistillation assistée par micro-onde (Pavicevic et al, 2015)

	Débit de vapeur (mL /min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	k (min ⁻¹)	R^2		
Modèle du pseudo premier ordre	3	1,769	0,027	0,995		
	6	2,137	0,047	0,991		
	9	2,121	0,112	0,990		
	Débit de vapeur (mL /min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	B	R^2		
Modèle de Babu	3	2,113	31,04	0,998		
	6	2,517	16,17	0,997		
	9	2,354	5,837	0,983		
	Débit de vapeur (mL /min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	f	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	R^2
Modèle à deux constantes de temps	3	1,843	0,758	0,018	0,995	0,999
	6	2,237	0,694	0,030	0,500	0,997
	9	2,207	0,655	0,059	1	0,997
	Débit de vapeur (mL /min)	Paramètres du modèle				
		q_{∞} (%)	f	B	k (min ⁻¹)	R^2
Modèle 1	3	2,174	0,861	43,61	1	0,997
	6	2,675	0,794	29,6	0,821	0,996
	9	2,463	0,804	10,53	1	0,993

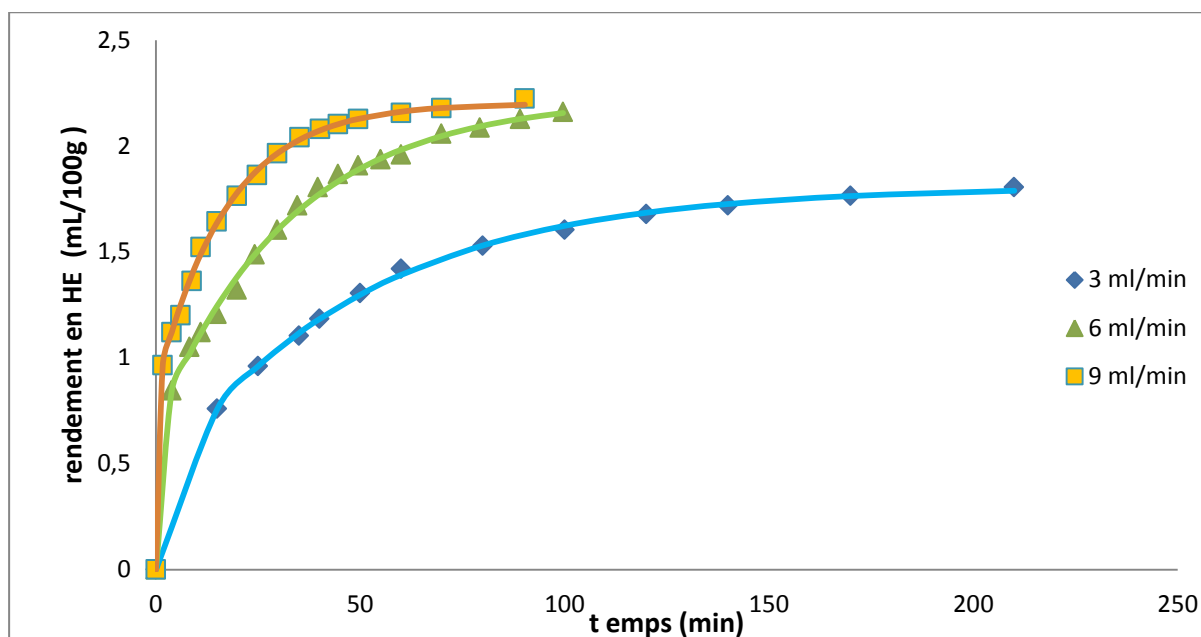


Figure 4.47 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Pavicevic et al, 2015)

Tableau 4.19 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction du genièvre par hydrodistillation assistée par micro-onde (Pavicevic et al, 2015)

	Débit de vapeur (mL/min)	t^* (min)	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			a	b	R^2	q_∞ (%)	G	k (min^{-1})	R^2
modèle 2	3	15	0,126	0,509	0,999	1,809	0,4259	0,020	0,9979
	6	4	0,246	2,197	0,999	2,229	0,3791	0,030	0,9964
	9	2	0,586	5,805	0,999	2,202	0,4411	0,058	0,9964

❖ Chen et al (2015)

Chen et ses collaborateurs (Chen et al, 2015) ont étudiés l'extraction de l'huile essentielle de *Magnolia sieboldii* en utilisant trois méthodes traditionnelles SDE, HD et MAHD, nous nous sommes intéressés à la comparaison entre HD et MAHD,

Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque technique sont représentés sur les courbes suivantes :

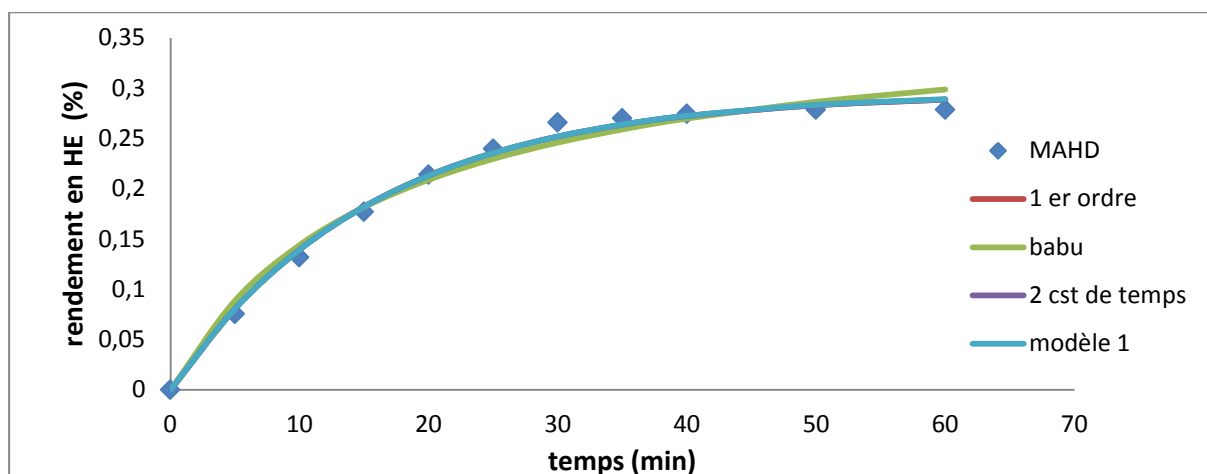


Figure 4.48 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MAHD (Chen et al, 2015)

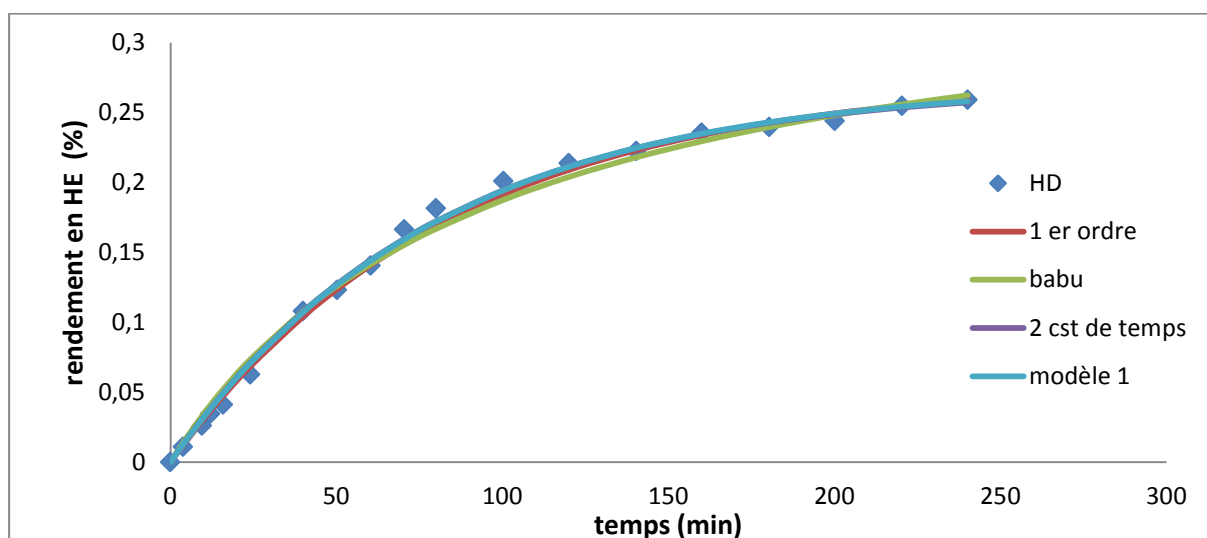


Figure 4.49 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la HD (Chen et al, 2015)

Tableau 4.20 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction d'HE de Mangnolia Sieblodii par HD et MAHD.

Modèle du pseudo premier ordre	Technique	Paramètres du modèle		
		$q_{\infty}(\%)$	$k (\text{min}^{-1})$	R^2
	HD	0,274	0,011	0,996
	MAHD	0,295	0,064	0,994
Modèle de Babu	Technique	Paramètres du modèle		
		$q_{\infty}(\%)$	b	R^2
	HD	0,367	96,21	0,993
	MAHD	0,380	16,4	0,983

Modèle à deux constantes de temps	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
	HD	0,270	0,791	0,012	0,013	0,997
MAHD	0,295	0,675	0,064	0,064	0,994	

Modèle 1	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	b	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
	HD	2,6	0,406	44,36	0,057	0,999
MAHD	0,296	0,002	122,2	0,063	0,994	

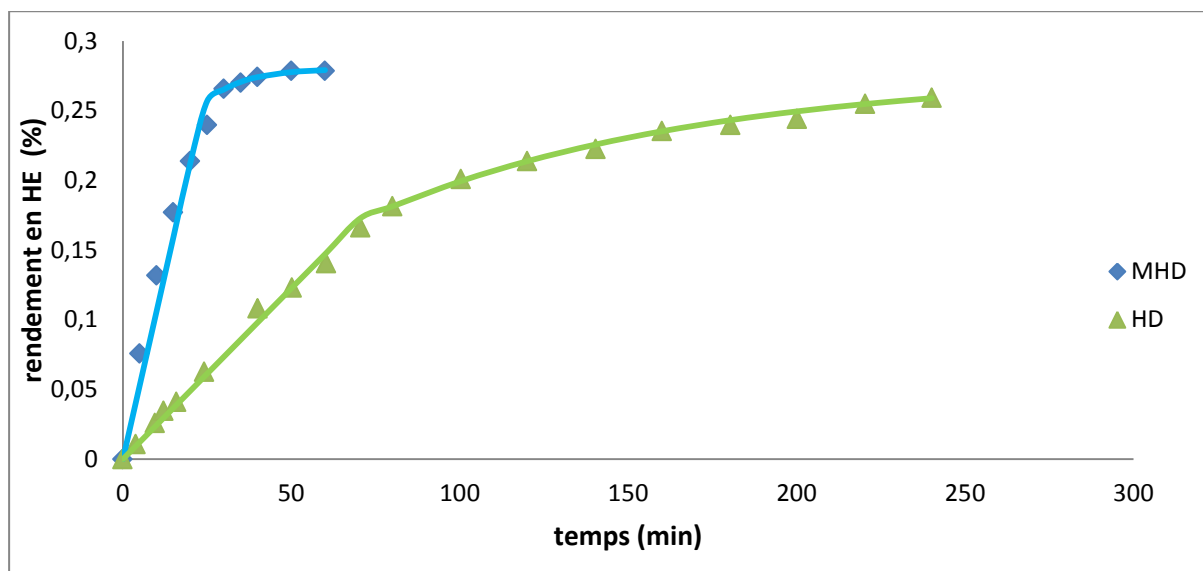


Figure 4.50 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Chen et al, 2015)

Tableau 4.21 : Paramètres du modèle simulé pour les cinétiques d'extraction d'HE de Mangolia Sieblodii par HD et MAHD.

Modèle 2	Technique	t^* (min)	Paramètres du modèle 2						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			a	b	R^2	$q_{\infty}(\%)$	G	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
MAHD	25	0,118	0,094	0,947	0,280	0,917	0,089	0,985	
HD	70	0,1	0,024	0,992	0,277	0,617	0,010	0,989	

Les résultats de la simulation pour les travaux Chen et ses collaborateurs (Chen et al, 2015), Pavicevic et ses collaborateurs (Pavicevic et al, 2015) et Golmakani et Rezaei (Golmakani et Rezaei, 2008) comparant l'hydrodistillation conventionnelle et assistée par micro-ondes montre que tous les modèles simulés permettent une bonne description des données expérimentales pour les deux techniques MAHD et HD.

Dans le modèle à deux constantes de temps et le modèle 1, le paramètre f censé représenter la fraction de l'huile essentielle facilement extractible obtenue à partir des sites superficiels, est plus faible dans le cas des micro-ondes que dans le procédé sans micro-ondes. Ce résultat est en contradiction avec le sens physique que nous avons donné au paramètre f .

Nous remarquons à partir des tableaux (4.18, 4.20 et 4.22) que t^* lors de MAHD est inférieur au t^* lors de HD et que la constante de vitesse décrivant le phénomène de diffusion est supérieure dans le cas du MAHD. En effet ces résultats nous paraissent logiques vu que lors du chauffage par micro-ondes l'ensemble des cellules éclatent et l'huile essentielle se libère totalement et devient superficielle.

4.3.3.2 Entraînement à la vapeur assistée par micro-ondes

❖ Chemat et al (2006)

Chemat et ses collaborateurs (Chemat et al, 2006) ont traité l'extraction à l'entraînement à la vapeur d'eau classique et assisté par micro-onde de l'huile essentielle de lavande.

Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque technique sont représentés sur les courbes suivantes :

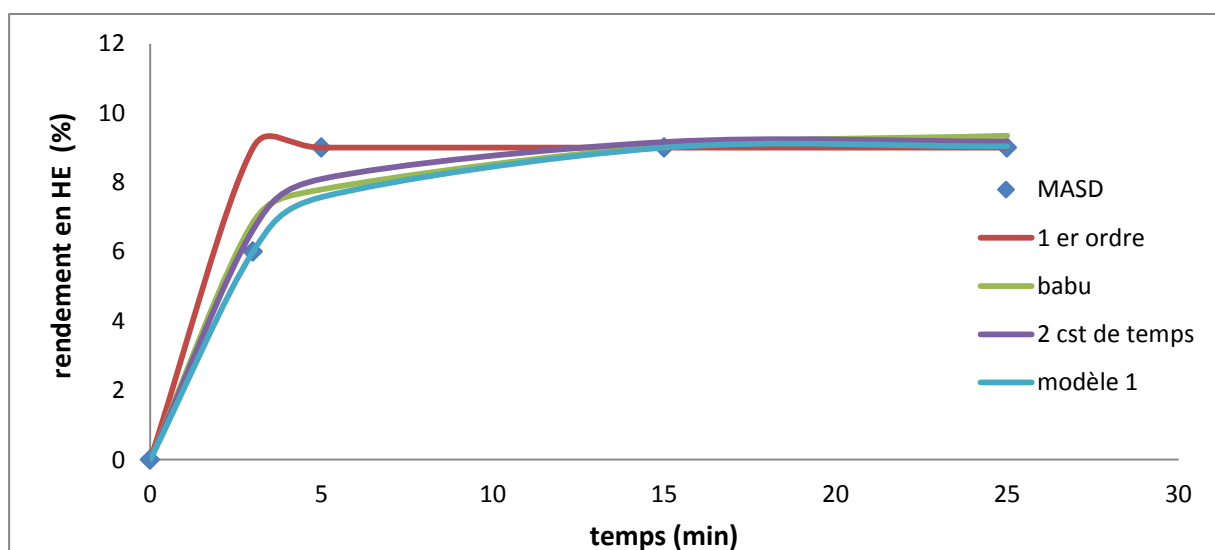


Figure 4.51 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MASD (Chemat et al, 2006).

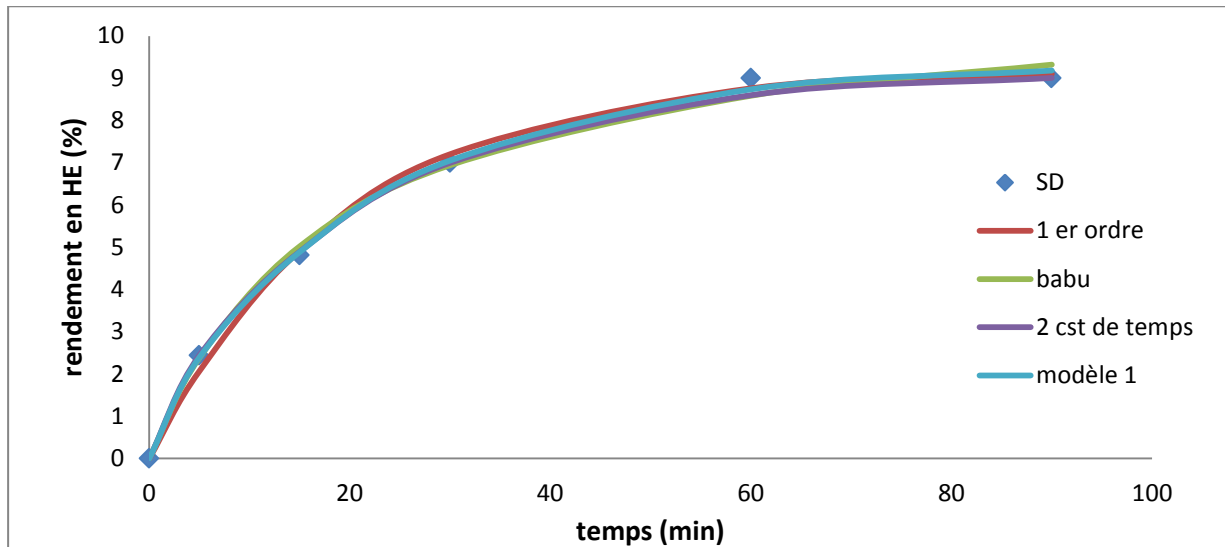


Figure 4.52 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la SD (Chemat et al, 2006).

Tableau 4.22 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Chemat et al, 2006).

Modèle du pseudo premier ordre	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	$k(\text{min}^{-1})$	R^2		
	SD	9,193	0,051	0,996		
	MASD	9	7,974	0,934		
Modèle de Babu	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	b	R^2		
	SD	11,25	18,6	0,995		
	MASD	9,833	1,309	0,962		
Modèle à deux constantes de temps	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
	SD	9,148	0,919	0,045	1	0,997
	MASD	9,175	0,647	0,428	0,428	0,979
Modèle 1	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	b	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
	SD	2,6	0,406	44,36	0,057	0,999
	MASD	9,038	3 e-14	3 e-014	0,363	0,966

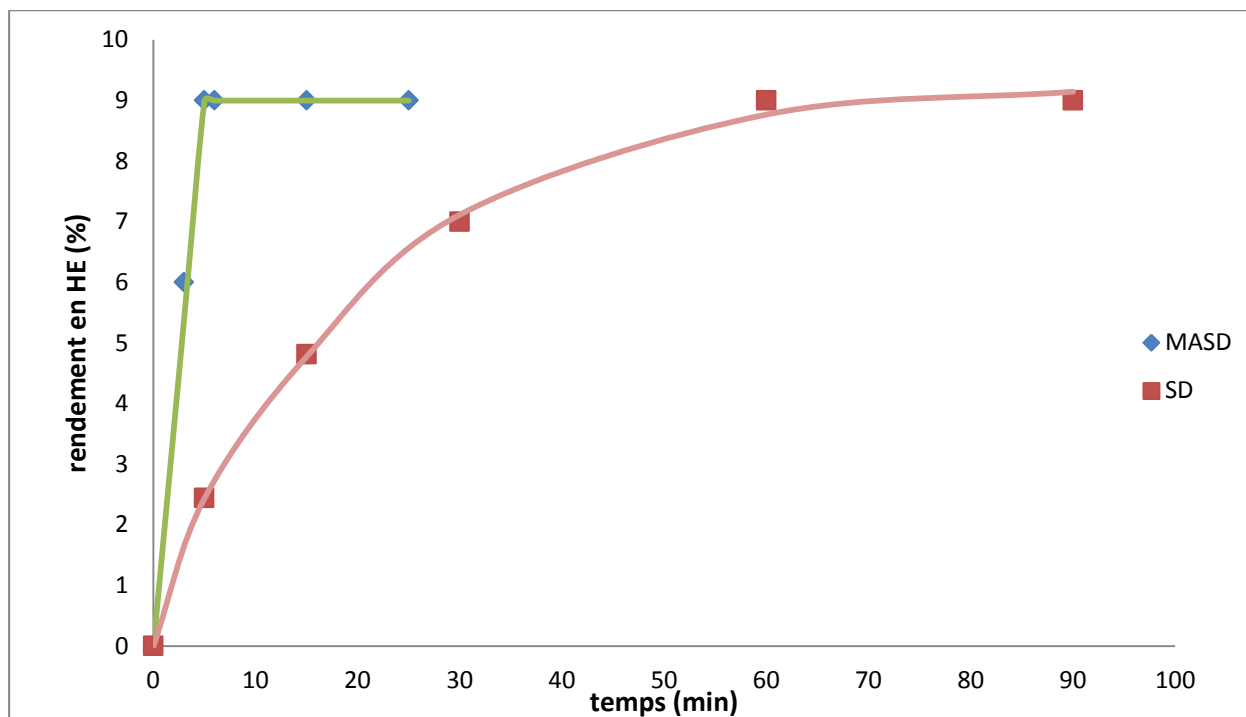


Figure 5.53 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Chemat et al, 2006).

Tableau 4.23 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Chemat et al, 2006).

Modèle 2	Technique	t^* (min)	Paramètres du modèle 2						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			a	b	R^2	q_∞ (%)	G	k (min^{-1})	R^2
	MASD	5	1,8	10,06	0,991	9	1	5,282	0,999
	SD	5	0,491	4,882	0,999	9,257	0,207	0,049	0,992

❖ F.Chemat et al (2013)

F.Chemat et ses collaborateurs (Chemat et al, 2013) ont réalisé l'extraction des huiles essentielles de la lavande à l'aide de huit méthodes différentes. Nous nous sommes intéressés à l'extraction à l'entraînement à la vapeur d'eau classique et assisté par micro-onde.

Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque technique sont représentés sur les courbes suivantes :

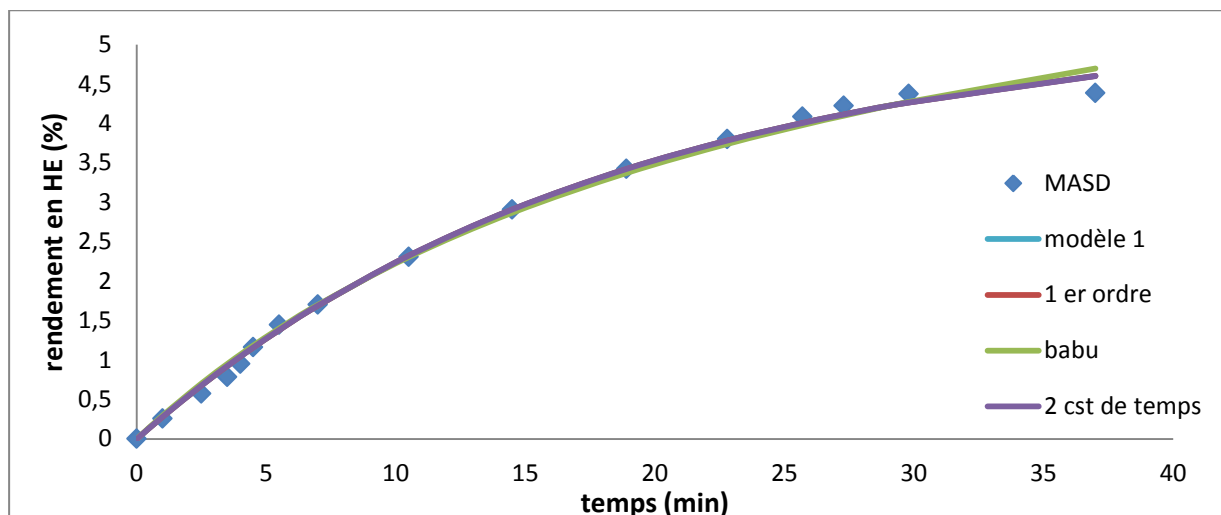


Figure 4.54 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MASD (Chemat et al, 2013).

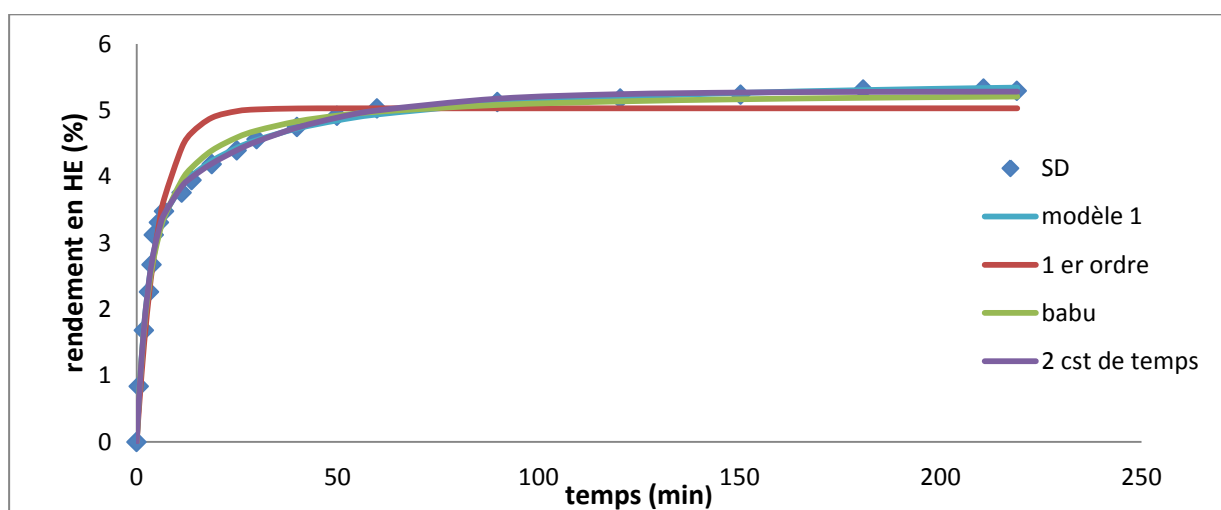


Figure 4.55 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la SD (Chemat et al, 2013).

Tableau 4.24 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Chemat et al, 2013).

Modèle du pseudo premier ordre	Technique	Paramètres du modèle		
		$q_{\infty}(\%)$	$k (\text{min}^{-1})$	R^2
	SD	5,028	0,1911	0,9461
	MASD	5,294	0,05503	0,9968
Modèle de Babu	Technique	Paramètre du modèle		
		$q_{\infty}(\%)$	b	R^2
	SD	5,297	3,851	0,9922
	MASD	7,966	25,74	0,9947

Modèle à deux constantes de temps	Technique	Paramètre du modèle				
		q_{∞}	f	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
	SD	5,281	0,3755	0,032	0,372	0,997
MASD	5,288	0,9965	0,055	0,055	0,996	

Modèle 1	Technique	Paramètre du modèle				
		q_{∞}	f	b	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
	SD	5,534	0,500	16,49	0,418	0,996
MASD	6,557	0,193	9191	0,055	0,996	

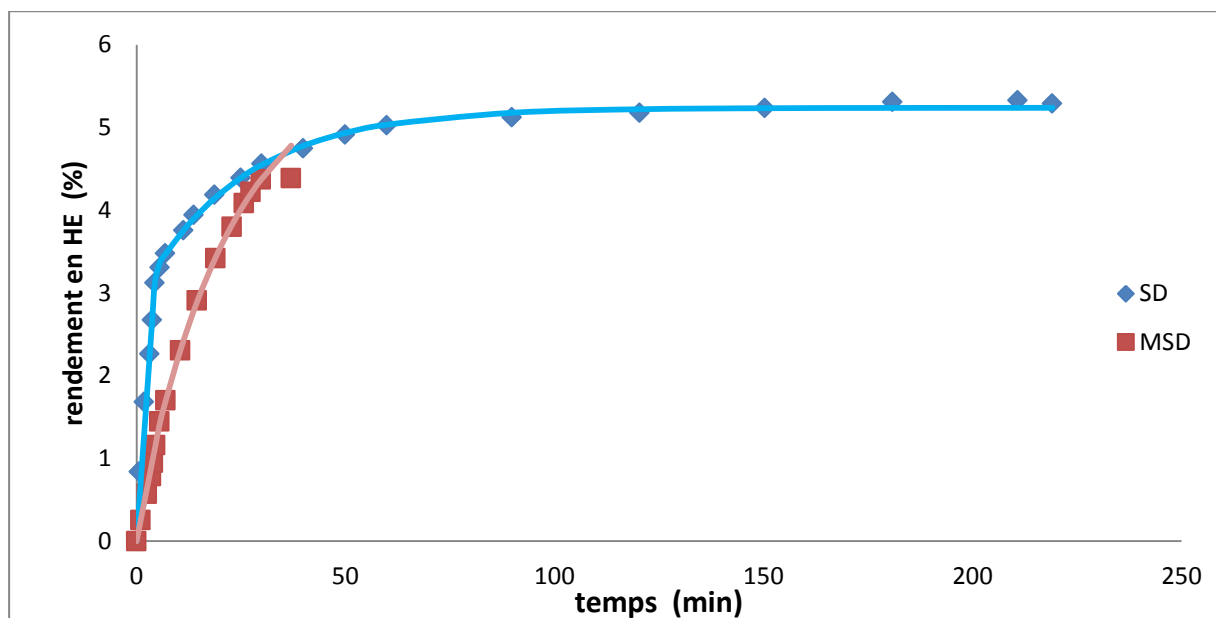


Figure 4.56 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Chemat et al, 2013).

Tableau 4.25 : Paramètres du modèle 2 simulé pour les cinétiques d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Chemat et al, 2013).

Modèle 2	Technique	$t^*(\text{min})$	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			A	b	R^2	$q_{\infty}(\%)$	G	k (min^{-1})	R^2
SD	4,5	0,715	7,141	0,985	5,239	0,625	0,040	0,994	
MASD	5,5	0,262	3,703	0,984	5,845	0,241	0,045	0,997	

❖ Farhat et al (2011)

Farhat et ces collaborateurs (Farhat et al, 2011) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle à partir d'écorces d'orange par vapo-diffusion classique et assisté par micro-ondes.

Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque technique sont représentés sur les courbes suivantes :

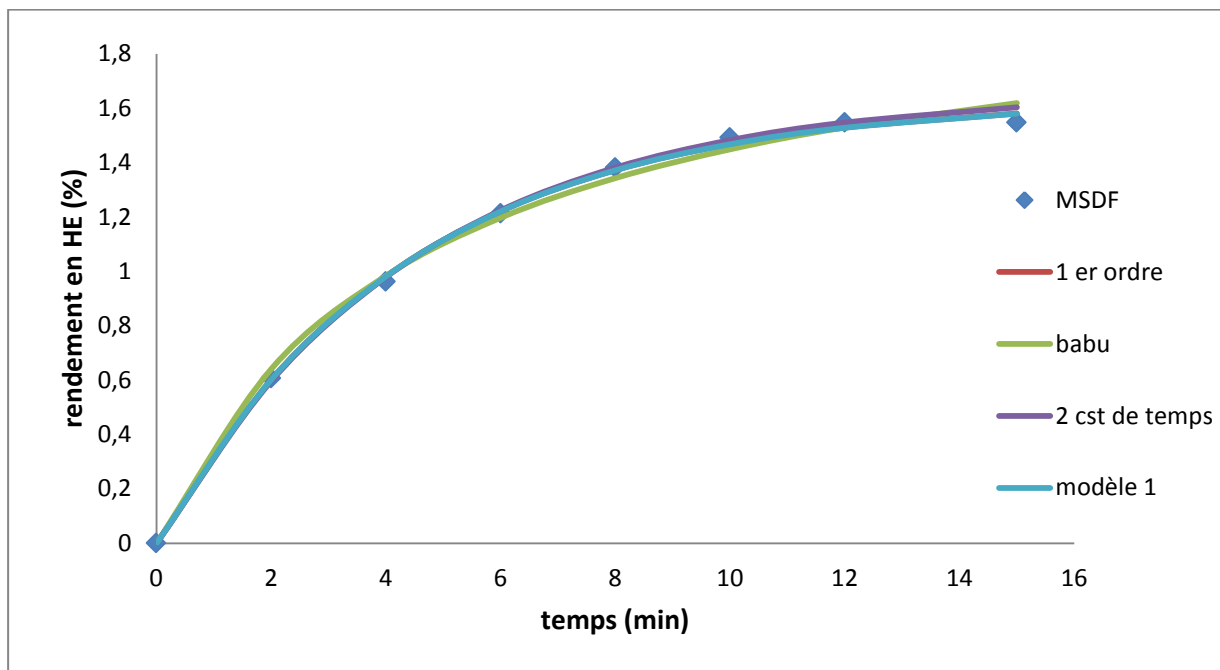


Figure 4.57 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MSDF (Farhat et al, 2011)

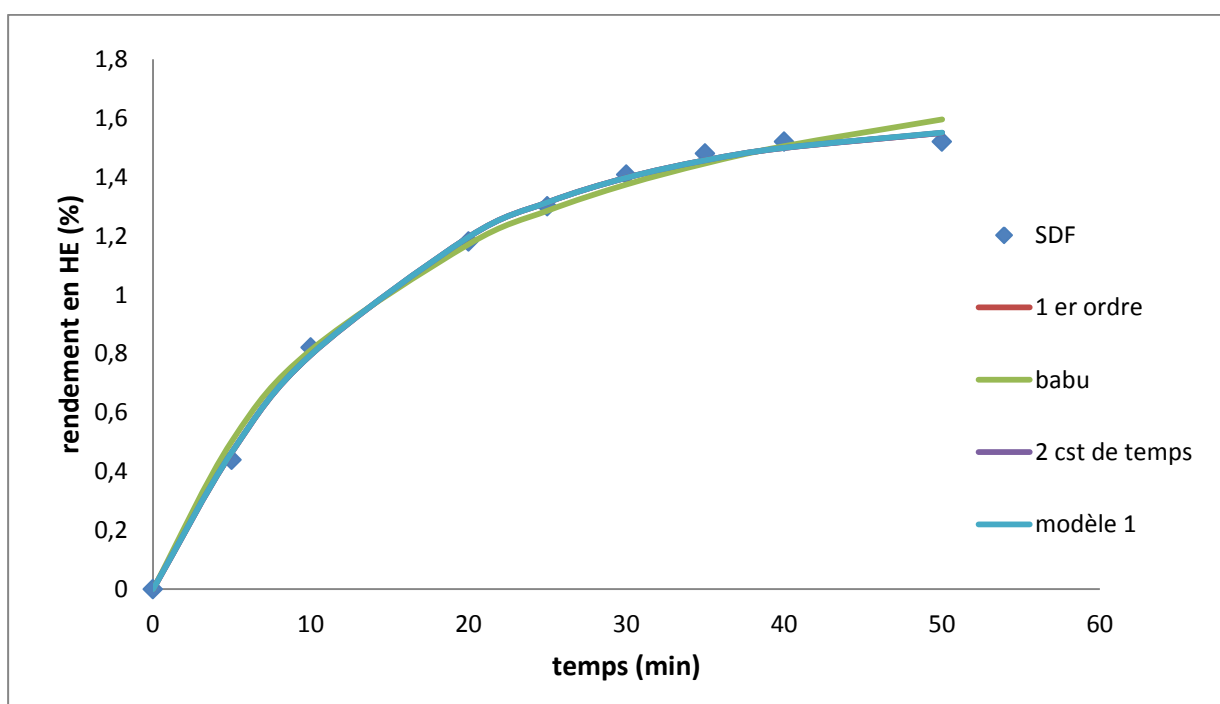


Figure 4.58 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la SDF (Farhat et al, 2011)

Tableau 4.26 : Paramètres des modèles simulés pour les cinétiques d'extraction de HE d'orange par SDF et MSDF (Farhat et al, 2011)

Modèle du pseudo premier ordre	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	$k (\text{min}^{-1})$	R^2		
	MSDF	1,633	0,229	0,998		
SDF	1,601	0,068	0,998			
Modèle de Babu	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	b	R^2		
	MSDF	2,116	4,604	0,995		
SDF	2,102	15,88	0,994			
Modèle à deux constantes de temps	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	k_1	k_2	R^2
	MSDF	1,663	0,0001	0,222	0,222	0,998
SDF	1,601	0,0029	0,064	0,068	0,998	
Modèle 1	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	b	k	R^2
	MSDF	1,637	0,012	5,826	0,23	0,998
SDF	1,613	0,021	28,66	0,069	0,998	

Tableau 4.27 : Paramètres du modèle 2 simulé pour la cinétique d'extraction de HE d'orange par SDF et MSDF (Farhat et al, 2011)

Modèle 2	Technique	$t^*(\text{min})$	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			a	b	R^2	$q_{\infty}(\%)$	G	$k (\text{min}^{-1})$	R^2
MSDF	4	0,275	2,533	0,973	1,655	0,581	0,232	0,988	
SDF	10	0,147	0,835	0,998	1,701	0,482	0,052	0,984	

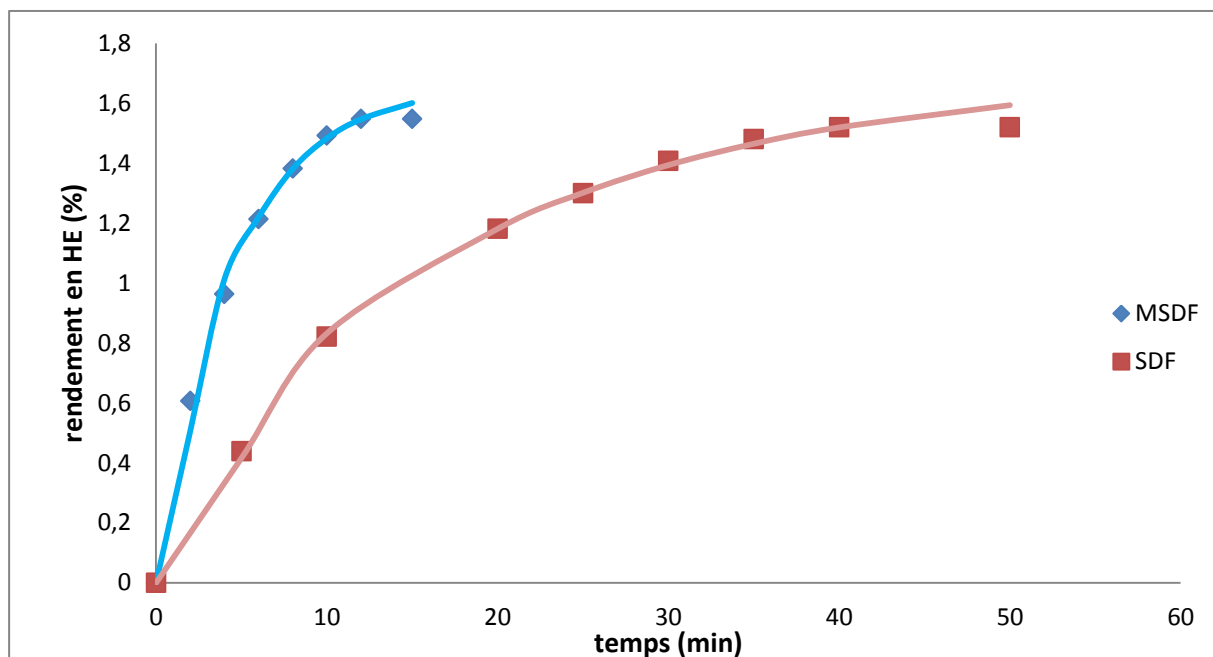


Figure 4.59 : Simulation des cinétiques d'extraction par le modèle 2 (Farhat et al, 2011).

❖ Sahraoui et al (2013)

Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al, 2012) ont mené l'extraction des huiles essentielles de la lavande en comparant entre l'extraction à l'entraînement à la vapeur d'eau classique et assisté par micro-onde.

Les points expérimentaux et les courbes simulées pour chaque technique sont représentés sur les courbes suivantes :

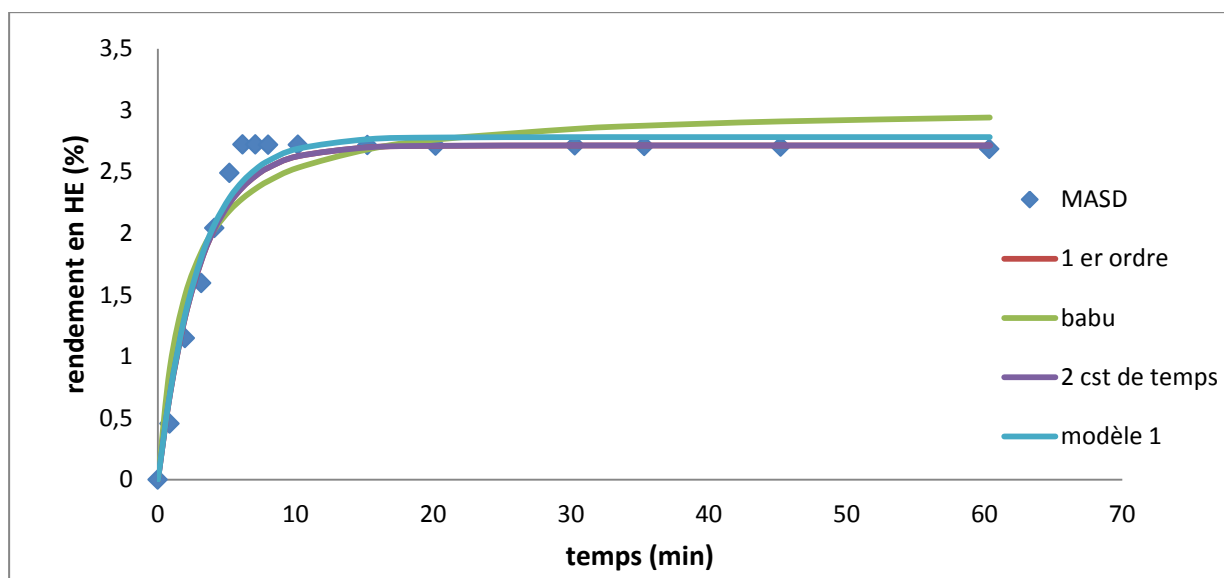


Figure 4.60 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MASD (Sahraoui et al, 2012)

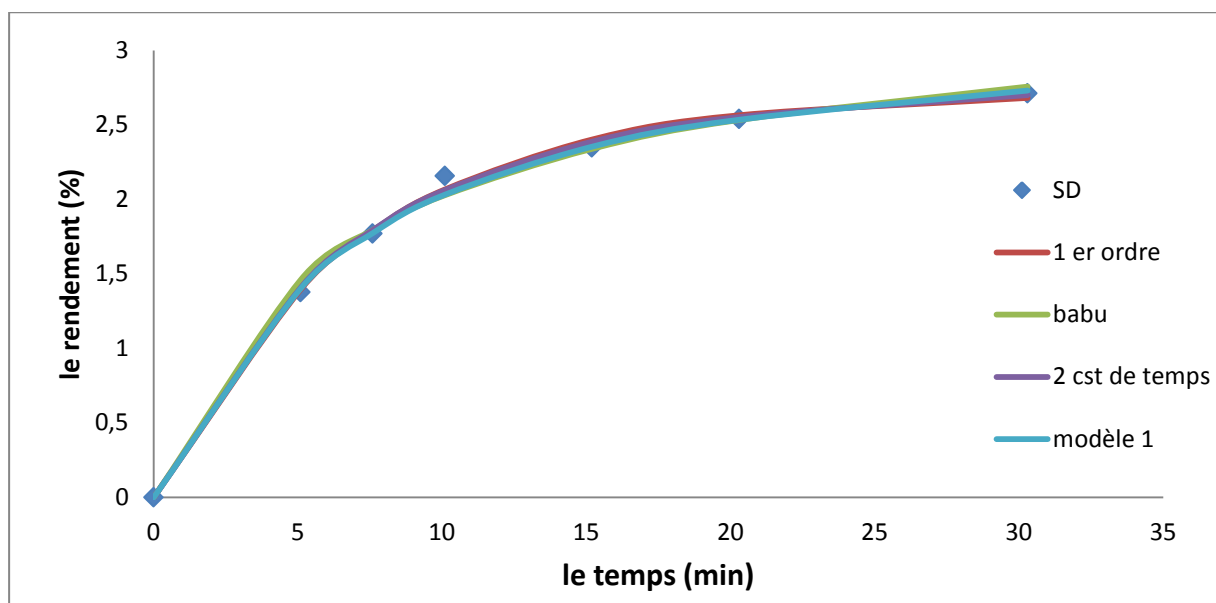


Figure 4.61 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MASD (Sahraoui et al, 2012)

Tableau 4.28 : Paramètres des modèles simulés pour la cinétique d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Sahraoui et al, 2012)

Modèle du pseudo premier ordre	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	$k(\text{min}^{-1})$	R^2		
	SD	2,72	0,141	0,997		
	MASD	2,714	0,338	0,966		
Modèle de Babu	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	b	R^2		
	SD	3,362	6,631	0,9949		
	MASD	3,04	2,032	0,9104		
Modèle à deux constantes de temps	Technique	Paramètres du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	R^2
	SD	3,621	0,299	0,006	0,153	0,997
	MASD	2,714	0,970	0,338	0,338	0,966
Modèle 1	Technique	Paramètre du modèle				
		$q_{\infty}(\%)$	f	b	$k(\text{min}^{-1})$	R^2
	SD	3,505	0,444	29,22	0,1807	0,995
	MASD	2,782	1,055e-5	3,161	0,333	0,962

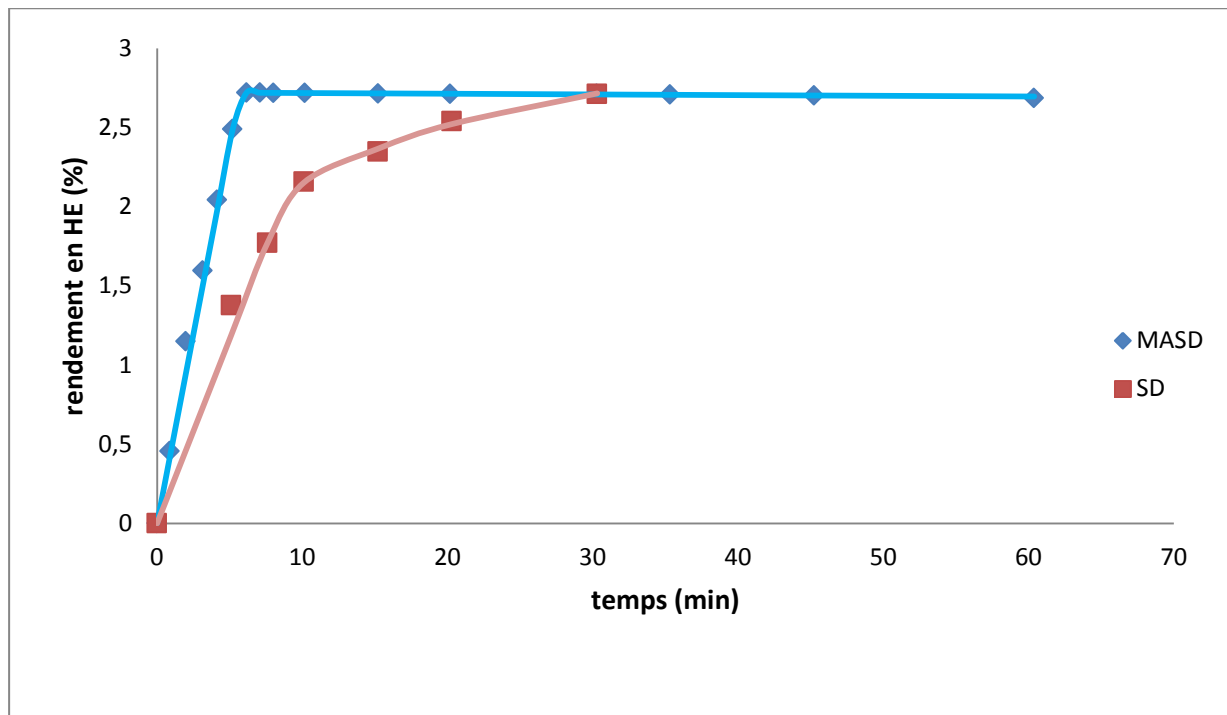


Figure 4.62 : Simulation des cinétiques d'extraction pour la MASD (Sahraoui et al, 2012)

Tableau 4.29 : Paramètres des modèles simulés pour la cinétique d'extraction de HE de lavande par SD et MASD (Sahraoui et al, 2012)

Modèle 2	Technique	t^* (min)	Paramètres du modèle						
			Partie 1 : $t \leq t^*$			Partie 2 : $t > t^*$			
			A	b	R^2	q_∞ (%)	G	k (min^{-1})	R^2
	MASD	6	0,510	2,755	0,983	2,422	1,123	0,001	0,865
	SD	10	0,259	2,295	0,972	2,941	0,731	0,062	0,996

La simulation des travaux de Chemat et ses collaborateurs (Chemat et al, 2006), (Chemat et al, 2013), Farhat et ses collaborateurs (Farhat et al, 2011) et Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al, 2012) a montré que le modèle 2 est celui qui décrit le mieux le mécanisme de transfert de matière qui a lieu lors du MASD.

Les autres modèles ne traduisent pas les résultats de MASD et encore une fois, le paramètre f ne représente pas la fraction essentiellement facilement extractible à partir des sites superficiels, ses valeurs sont plus faibles dans le cas de MASD que dans SD. Ce résultat vient fragiliser la structure du modèle 1. En effet, après traitement du substrat végétal par un procédé assisté par micro-ondes, il a été montré une destruction quasi-totale des structures cellulaires et qui devrait correspondre à des valeurs de f voisines de l'unité.

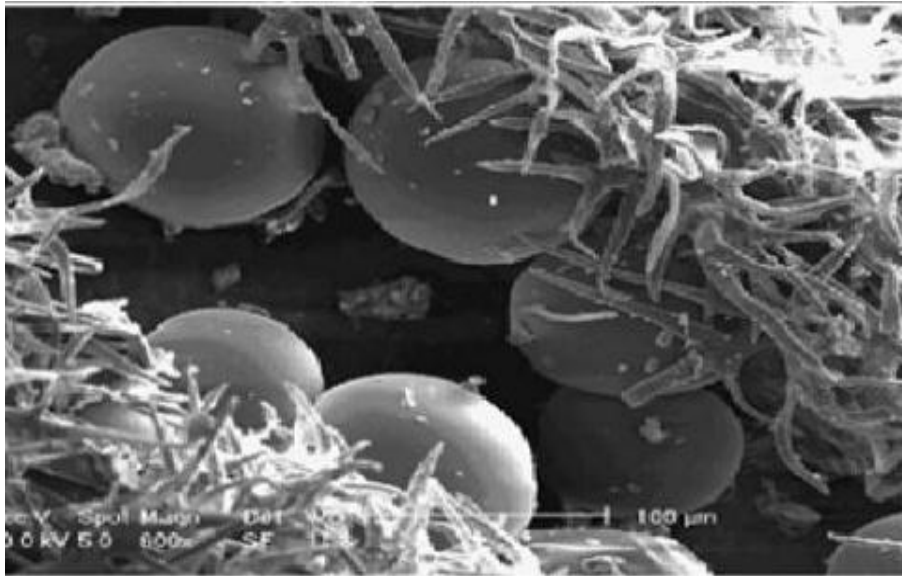


Figure 4. 63 : Structure d'une fleur de lavande observée au microscope électronique avant extraction (Sahraoui et al, 2012)

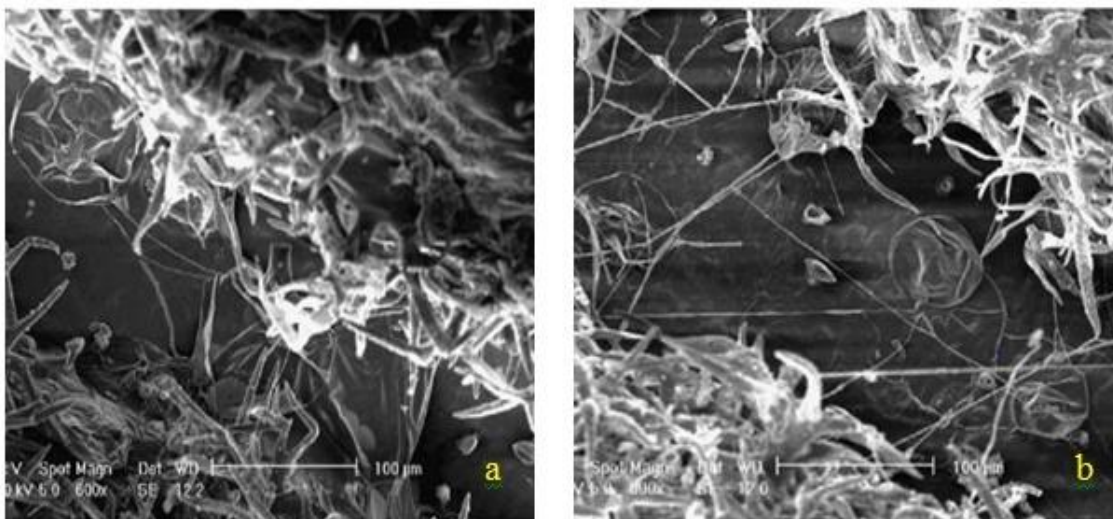


Figure 4. 64 : Structure d'une fleur de lavande observée au microscope électronique après extraction (a) SD, (b) MASD (Sahraoui, 2012)

4.4 Conclusion

Partant d'une approche combinant phénomènes d'équilibre et de diffusion, ou bien en considérant que le transfert se fait en deux étapes successives, des modèles ont été proposés, puis appliqués et comparés avec d'autres modèles existants afin de simuler au mieux les cinétiques d'extraction.

Les résultats obtenus par la simulation ont montré que le modèle 1 convient mieux aux cinétiques d'extraction des techniques dites conventionnelle par contre l'application du modèle 2 est préférable dans le cas des procédés assistés par micro-ondes surtout dans l'entraînement à la vapeur d'eau.

Malgré que le modèle 1, ait donné une bonne simulation, les résultats obtenus convergèrent, pour la majorité, vers des cinétiques du pseudo-premier ordre, indiquant ainsi que ce modèle est celui qui décrit le mieux les procédés d'extraction classiques.

CONCLUSION GENERALE

Ce modeste travail, se porte sur une nouvelle approche de modélisation se basant sur la concentration en phase vapeur et faisant la différence entre l'huile surfacique et l'huile interne. En effet, des études menées sur les extractions assistées par micro-ondes ont montré une modification de la structure cellulaire des substrats végétaux, sous l'effet du chauffage micro-ondes, les cellules sécrétrices sont rapidement détruites, libèrent ainsi la totalité de l'huile essentielle qui se déplacerait vers la phase vapeur par un équilibre solide-fluide.

Afin de décrire les cinétiques d'extraction constituant notre base de données, deux modèles ont été développés. Le premier, considérant la coexistence des phénomènes de surface et de diffusion, le deuxième représente la succession d'un phénomène d'équilibre et un phénomène diffusionnel.

La simulation de ces modèles est une étape importante pour leurs validation dans ce contexte, nous avons testé ces modèles sur les différentes cinétiques étudiées, pour plusieurs procédés notamment l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur d'eau et les procédés assisté par micro-ondes et comparé à trois autres modèles existants dans la littérature, un modèle pseudo premier ordre, un modèle à deux constantes de temps et modèle empirique de Babu.

Les résultats de cette simulation confirment l'existence pour les procédés traditionnels de deux phénomènes parallèles et pour les procédés assistés par micro-ondes de deux étapes successive. Donc, le modèle 1 est plus adapté pour les procédés conventionnels et le modèle 2 est plus approprié pour les techniques assistées par micro-ondes.

Cependant, de nombreux cas, ont montré que le modèle pseudo premier ordre suffit pour modéliser le transfert de matière dans les procédés classiques.

BIBLIOGRAPHIE

AFNOR, 2000 .Huiles essentielles. Ed. PARA Graphic. Tome1 – Echantillonnage et méthode d'analyse 471 P. Tome 2 – Volume 1 Monographie relative aux huiles essentielles 323 P. Tome 2 – Volume 2 Monographie relative aux huiles essentielles 663 P.

Babu G. D. et Singh B ,2009. Simulation of Eucalyptus cinerea oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production. *Biochemical Engineering Journal*, 226–231.

Bakkali, F., Averbeck, S.,Averbeck, D. et Idamomar, M. (2008). Biological effects oils. *A review Science Directe. Food and Chemical Toxicology. Vol 46: 446-475*.

Balandrin M.F., Klocke J.A., Wurtele E.S. and W.H. Bollinger W.H., 1985 .Natural Plant Chemicals: Sources of Industrial and Medicinal Materials, *Science*, Vol. 228, N°4704, pp. 1154 – 1159.

Bali N, 2015. Modélisation de transfert de matière dans les procédé d'extraction traditionnelle , Master, Département génie chimique, École Nationale Polytechnique

Bali N et Belblidia N-B,2015. Intensification des procédés et modélisation de la consommation énergétique. Projet de fin d'étude. École Nationale Polytechnique d'Alger.

Barros F.M.C, Almeida P.C, Scopel R, do Espirito Santo A.T, Aline Machado Lucas, Sérgio A. L. Bordignon, Cassel E, Rubem M. F. Vargas et Gilsane von Poser, 2016 Chromenes from *Ageratum conyzoides*: Steam distillation, supercritical extraction, and mathematical modeling, *Separation Science and Technology*, 51:2, 307-315, DOI: 10.1080/01496395.2015.1086798

Belbessai S ,2016 . Approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles basée sur les phénomènes de surface. Application des cinétiques du 1er ordre et du 2nd ordre. Master, Département génie chimique, École Nationale Polytechnique.

Benyoussef E-H, Hasni S, Belabbes R, Bessiere J.M, 2002.Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre, *Chem. Eng. J.* 85.

Benyoussef, E.H., etSaibi, S, 2013.Influence of essential oil composition on water distillation kinetics. *Flavour and Fragrance Journal* 28, 300-308.

Bocchio E, 1985. *Parfums Cosmét. Arômes*, 63, 61.

Bruneton J, 1993. *Pharmacognosie Phytochimie Plantes médicinales*, Tec&Doc, Lavoisier, Paris, , p915, pp 570-583

Bruneton J, 1995.*Pharmacosie, phytochimie, plantes médicinales*. Tech &doc-lavoisier, Paris ,526 P.

Brunner G, 1994 .Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes; Springer: New York.

Cassel E, Vargas R.M.F, Martinez N, Lorenzo D, Dellacassa E, 2009 .Steam distillation modeling for essential oil extraction process industrial crops and products 29 171–176.

Chemat F, Smadja, J, Lucchesie, M.E, 2004. Solvent Free Micro-wave extraction of volatile natural compound.Brevet Européen, EP 1 439218 B.

Chemat F, Lucchesi M, Smadja J, Favretto, L et Colnaghi, G ,2006. Microwave accelerated steam distillation of essential oil fromLavender: A rapid, clean and environmentally friendly approach. AnalyticaChimicaActa 555, 157–160.

Chen F, Zu Y, Yang L, 2015. 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 154, 271–280

Cerpa Manuel G, Mato Rafael B , and Maria José Cocero, 2008. Modeling Steam Distillation of Essential Oils: Application to Lavandin Super Oil Dept. of Chemical Engineering and Environmental Technology, Faculty of Sciences, University of Valladolid, 47071 Valladolid, Spain

Crank J. The mathematics of diffusion 2e Id, Oxford, London. Clarendon press, 1975.pp 44-96.

Craveiro A.A, Matos F.J.A , Alencar J.W et Plumel, M.M, 1989.Microwave oven extraction of an essential oil.Flavour and Fragrance Journal.

Crouzet J, 1996. Arômes alimentaires. Techniques de l'ingénieur, F 4 100, Paris.

Dubey N. , Srivastava B. and Kumar A., 2008.Current Status of Plant Products as Botanical Pesticides in Storage Pest Management, Journal of Biopesticide, Vol. 1, N°2; pp. 182 – 186.

Eskilsson CS, Björklund E, 2000.Analytical-scale microwave-assisted extraction. J Chromatogr A. Dec 1; 902(1):227-50

Farhat A, Fabiano-Tixier A-S, El Maataoui M, Maingonnat J-F, Romdhane M, Chemat F, 2011.Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: Kinetic data, extract's global yield and mechanism, Food Chemistry 125 255–261

Funk et Wagnalls, 2004.Encyclopédie britannique Funk &Wagnalls. URL :<http://www.Funkandwagnalls.com>.

Franchomme P et Penoel D, 1990. Matière médicale aromatique fondamentale (317-406), livre quatrième, l'aromathérapie exactement, encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles. R.Jollois Edit., Limoge, 446p.

Fernandez X, et Casale A, 2015. Eaux florales et hydrolats - Obtention, compositions, conservations et applications. Techniques de l'ingénieur, p2645.

- Garneau F.X, Collin G.J, 2005.** Huile essentielle de la plante à la commercialisation : manuel pratique corporation Laseve, université du Québec à Chicoutimi.
- Gilly G, 2005.** Les plantes aromatiques et les huiles essentielles à Grasse: botanique, culture, chimie, production et marché. Editions Le Harmattan.
- Guenther, 1948.** The Essential Oils, D. Van Nostrand Company, New York.
- Golmakani M.T, Rezaei K, 2008.** Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris* L, Food Chemistry 109 925–930
- Hamouma ,2016.** Approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles basée sur les phénomènes de surface. Application des courbes de percée. Master, Département génie chimique, École Nationale Polytechnique.
- Heath H.B , 1981.** 'Source Book of Flavors', Springer, XXVI, 864 p.
- Herrero, M., Mendiola, J.A., Cifuentes, A. and Ibáñez, E, 2010.** Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. Journal of Chromatography A, 1217(16), 2495-2511.
- Kalemba et Kunicka, 2003.** Antibacterial and antifungal properties of essential oils. Current Medicinal Chemistry 10, 813-829.
- Koul, 2004.** Steam distillation of lemon grass (*Cymbopogon*). Indian Journal of Chemical Technology. Vol. 11, 135-139.
- Kusuma H.S, Mahfud M, 2015.** Microwave-assisted Hydrodistillation for Extraction of Essential Oil from Patchouli (*Pogostemon cablin*) Leaves. Periodica Polytechnica Chemical Engineering. 8676.
- Lamarti, Badoc , Deffieux et Carde , 1994.** Biogénèse des Monoterpènes-II-La chaîne isoprénique. Bull. Soc.Pharm. Bordeaux 133, 79-99
- Lalou, Rigal, Gourdon, Cassamata, 1994 .**Extraction d'hémicelluloses des coques de tournesol en colonne pulsée, mise au point et modélisation d'un procédé pour un matériau végétal complexe. 1ère conférence maghrébine de génie des procédés. n° 605-608.
- Leybros, Frémeaux, 1990.** Extraction solide-liquide - Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur J2780 V3.
- Likens and Nicker-son, 1964.** Proc. Amer. Soc. Brew. Chem5. Cité in Godefroot, M., Sandra, P. & Verzele, M. 1981 New method for quantitative essential oil analysis. J. chromatography. A203, 325-335
- Lucchesi, 2005.** Extraction sans solvant assistée par micro-ondes. Conception et application à l'extraction des huiles essentielles. Thèse de la faculté des Sciences et technologies. Université de la Réunion, France

- Mafarat et Beliard, 1992.** Génie Industriel Alimentaire. Tome I, Ed Tech et doc, Lavoisier, Paris.
- Malki, 2014.** Étude de transfert de matière lors de l'extraction des essences végétale, projet master. Écolenationalepolytechnique.
- Malekydozzadeh ,Khadiv-Parsi, Rezazadeh , Abolghasemi, Salehiel, 2012.** Application of Multistage Steam Distillation Column for Extraction of Essential Oil of Rosemarinuseofficinalis L. Iranian Journal of Chemical Engineering Vol. 9, No. 4 (Autumn), IChE
- Maleky-dozzadeh ,Khadiv-Parsi , Rezazadeh, Firoozian1 , Sadraeil, Torkmahalleh,2013.** Application of Multistage Steam Distillation Column for Extraction of Essential Oil of Valerianaofficinalis L. Cultivated in Iran Iranian Journal of Chemical Engineering Vol. 10, No. 4 (Autumn), IChE
- Martel, 1977.** Brevet français nO 2388881
- Masango P, 2005.**Cleaner production of essential oils by steam distillation, Journal of Cleaner Production 13 833-839
- Mebrouk K ,2009.**Modélisation de transfert de matière lors de l'extraction solide liquide, mémoire de magister, Ecole nationale polytechnique,
- Milojevic Z, Stojanovic D.T, PalicR ,MiodragLazic, VladaVeljkovic B, 2008 .**Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperuscommunis* L.) berries, Chem. Eng. J. 39 547-553.
- Milojevic S. Z, Radosavljevic D.B., Pavicevic V.P., Pejanovic S, et Veljovic V. B., 2013.**Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials.Hem. Ind. 67 (5) 843–859.
- Moulin J.P., D.Pareau, M.Stambouli ,1998.** Cinétique de Transfert de Matière entre deuxphases . Techniques de l'ingénieur J1075, pp1-20.
- Naik S.N, Lentz H, Maheshwari, R.C, 1989.**Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid-vapor equilibrium conditions. Fluid Phase Equilibria, 49, 115-126.
- Paré, J. R. J, Sigouin M, Lapointe J, 1991.**European patent request, No. 0398798.
- Pavicevic, Markovic, Milojevic, Ristic, Povrenovica and Veljkovicd 2015.** Microwave-assisted hydrodistillation of juniper berry essential oil: kinetic modeling and chemical composition, J ChemTechnolBiotechnol.
- Peng, Don, Tahrel 2012.** Optimisation and Kinetics Studies on the Extraction of Essential Oil from ZingiberCassumunar, Journal of Physical Science, Vol. 23(1), 65–82
- Périno-Issartier, Ginies, Cravotto, Chemat 2013.** A comparison of essential oils obtained fromLavandin via different extraction processes: Ultrasound, microwave,

turbohydrodistillation, steam and hydrodistillation, *Journal of Chromatography A*, 1305 41–47

Sahraoui, Vian, Bornard., Boutekedjiret, et Chemat, 2008. Improved microwave steam distillation apparatus for isolation of essential oils Comparison with conventional steam distillation. *Journal of Chromatography A*, 1210 229-233.

Sahraoui, 2012. Mise au point d'un nouveau procédé d'extraction d'huiles essentielles assisté par micro-ondes: Application à la valorisation de plantes locales et comparaison avec les procédés conventionnels. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Schmidt, 1981. Hydrodiffusion SA, brevet suisse No 2473058.

Sovova, Aleksovski, 2006. Modèle mathématique pour l'hydrodistillation des huiles essentielles *Flavour.Frag.j.* (21) 881-889.

Sovová, 2012. Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times. *Supercrit Fluids*, 66: 73.

Stashenko, Jaramillo, Martinez, 2004. Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian *Xylopiaromatica* (Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1025, 105-113.

Teisseire, 1991. Chimie des substances odorantes. Tec et Doc., Lavoisier, Paris, France.480p

Tournalre, 1980. Parfums Cosmét. Arômes, 35,43.

Xavier, Vargasa, Cassel, Lucasa, Santos, Mondin, Santarem, Astaritac, T. Sartor ,2011. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* spp. by steam distillation, *Industrial Crops and Products* 33 599–604.

Wichtk , Anton, 1999. Plantes thérapeutiques, Technique et Documentation, Paris.