

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique – Alger  
Département de Génie Chimique**



**Projet de fin d'études**

**Thème :**

**Modélisation du transfert de  
matière lors de l'hydrodistillation  
des huiles essentielles**

**Proposé et dirigé par :**

Pr. BENYOUSSEF E-H

**Etudié par :**

HAMMOUDI Amina  
BOUZEGZI Imèn

Soutenu le 20 Juin 2012 devant le jury composé de :

Pr CHARCHARI S. ....Président  
Pr DERRICHE R. ....Examineur  
Pr SELATNIA A .....Examineur  
Pr BENYOUSSEF E-H.....Rapporteur

**Promotion 2012**

## REMERCIEMENTS

*Le travail présenté dans ce projet de fin d'étude a été réalisé au sein du laboratoire de valorisation des énergies 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 tenons en tout premier lieu à exprimer notre reconnaissance et notre gratitude à Monsieur E.H BENYOUSSEF, sa rigueur scientifiques et son souci de la perfection nous ont énormément apporté et nous ont permis de mener à bien cette étude.*

*Nous aimerons lui adresser nos vifs remerciements pour sa disponibilité durant toute la période du projet, ses encouragements, son aide précieuse et surtout sa patience. Les discussions scientifiques qu'il a su générer, ses remarques et ses suggestions nous ont permis de finaliser ce travail.*

*Madame S.CHARCHARI, Professeur à l'ENP, vous avez accepté de présider ce jury , nous sommes sincèrement honorées.*

*Monsieur A. SELATNIA : Professeur à l'ENP, Madame R.DERRICHE : Professeur à l'ENP, nous font l'honneur de participer au jury de soutenance. Qu'ils soient assurés de notre profonde considération.*

*Nous ne pouvons terminer ces remerciements sans y inclure l'ensemble des enseignants du département de Génie Chimique, pour leur qualité d'enseignement. Ainsi Tout le personnel de la bibliothèque de l'ENP et de la bibliothèque de l'INA.*

## Dédicace

Je dédie humblement ce travail à :

Mes très chers parents, que j'aime très tendrement et qui ont été toujours présents pour moi, patients, attentifs et qui m'ont encouragé dans tout ce que j'entreprenais, je les remercie aussi pour leur soutien moral et pour tous les conseils qu'ils m'ont apportés

Mes frères et mes sœurs

Toute ma grande famille

Tous mes enseignants du primaire jusqu'à aujourd'hui

Tous mes amis et spécialement Chahra, Soraya, Ghania , Asmaa,

Imen et Camélia

Tous ceux et celles dont les noms n'ont pu être cités

*Amina*

## Dédicace

*Je dédie ce travail :*

*À mes très chers parents pour leurs amours, leurs soutiens et leurs sacrifices, à qui je dois tout*

*À mes frères Djamil et Abdou Allah*

*À mes sœurs Nassima, Manel et surtout ma jumelle Amina*

*À ma belle sœur Noussa*

*À mes neveux Amine, Aymen, Ayoub, Sami et surtout Anas*

*À mon fiancé Redouane*

*A ma belle famille*

*À ma grande mère Houriya que j'aime beaucoup*

*À tous mes oncles et tantes*

*À tous mes cousins et cousines*

*À toute la famille BOUZEGZI et BOUKOUAR*

*Au meilleur binôme que j'ai jamais eu Amina*

*À tous les camarades de ma promo et surtout Hadjer, Imen, Asma,*

*Sourour, et Meriem*

*À tous mes amis*

*Imen*

## ملخص

### وضع نموذج لنقل المادة أثناء تقطير الزيوت الأساسية

يتناول هذا العمل في أول مرحلة، تطبيق نماذج مختلفة متعلقة بنقل المادة للتحقق من قبولية الافتراض الذي أدلى به أغلب الباحثين الذين يعتبرون الزيت الأساسي مثل مركب واحد ذو خصائص فيزيائية و انتشارية متوسطة. ثم تطرقنا إلى دراسة تأثير التركيب الكيميائي للزيوت على وضع النماذج الرياضية، بعد ذلك حاولنا وضع نهج جديد للنمذجة استنادا إلى مساهمة مختلف مكونات المستخلصات الأساسية في صياغته مع الأخذ بعين الاعتبار عدم تجانس توزيع هذه الأخيرة على مستوى المادة النباتية .

**الكلمات الأساسية:** التقطير ببخار الماء، الزيوت الأساسية، النمذجة، التركيب الكيميائي، توزيع الزيوت الأساسية .

## Résumé

### *Modélisation du transfert de matière lors de l'hydrodistillation des huiles essentielle*

Le présent travail consiste en un premier temps à appliquer différents modèles relatifs au transfert de matière entre phases, afin de vérifier l'acceptabilité de l'hypothèse émise par la majorité des chercheurs qui considèrent l'huile essentielle comme un pseudo composé unique avec des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes.

Nous avons par la suite, étudié l'influence de la composition sur la formulation des modèle mathématique puis tenté d'élaborer une nouvelle approche de modélisation basée sur la contribution des divers constituants de l'huile ainsi leur distribution au sein de la matière végétale dans l'expression globale du rendement.

**Mots clés** : hydrodistillation, huiles essentielles, modélisation, composition chimique, distribution.

## Abstract

### *Modeling of mass transfer during hydrodistillation of essential oils*

This work consists on the first step to apply different models relative to the mass transfer between phases, in order to check the acceptability of the hypothesis emitted by almost researchers who consider the essential oil as a pseudo single compound with medium physical and diffusional properties.

We have subsequently studied the influence of the composition on the development of mathematical models and then attempted to develop a new modeling approach, based on the contribution of various constituents of the oil and its localization in the overall expression of oil yield.

**Keywords:** Hydrodistillation, essential oils, modeling, composition, distribution.

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Extraction Solide-Fluide</b> .....	3
I.1. Procédés d'obtention d'extrait végétaux :.....	4
I.1.1. Hydrodistillation :.....	4
I.1.2. Entraînement à la vapeur d'eau :.....	4
I.1.3. Hydrodiffusion :.....	5
I.1.4. La Cohobation (ou cohobage) :.....	5
I.1.5. Extraction par solvant :.....	6
I.1.5.1. Extraction par solvants non-volatiles:.....	6
I.1.5.2. Extraction par solvants volatiles :.....	7
I.1.6. Expression des épicarpes de Citrus :.....	7
I.1.7. Extraction assistée par micro ondes :.....	8
I.1.8. Extraction par fluide à l'état supercritique :.....	10
I.2. Les huiles essentielles .....	10
I.2.1. Définition d'une huile essentielle : .....	11
I.2.2. Répartition et localisation des huiles essentielles :.....	11
I.2.3. Propriétés physiques :.....	12
I.2.4. Composition chimique des huiles essentielles :.....	12
Conclusion :.....	12
<b>Chapitre II : Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles</b> .....	13
II.1. Théorie de transfert de matière solide-fluide :.....	14
II.1.1. Diffusion moléculaire :.....	14
II.1.2. Loi de Fick :.....	14
II.1.3. Théories de transfert de matière entre phases :.....	15
II.1.3.1. Modèle du double film :.....	16
II.1.3.2. Modèle de la pénétration :.....	16
II.1.3.3. Modèle du renouvellement de l'interface (modèle de Danckwerts) :.....	17
II.1.3.4. Théorie de Torr et Marchello :.....	17
II.2. Les modèles mathématiques pour le transfert de matière solide fluide :.....	17

II.2.1.Solutions analytiques des équations de transfert (Modèle de Crank) :.....	18
II.2.2. Modèle basé sur la détermination du coefficient de transfert :.....	19
II.2.3.Modèle de Sovovà et al :.....	20
II.2.4.Modèle de Benyoussef et al :.....	23
II.2.5.Modèle de Kiran Babu et al :.....	25
II.2.6.Modèle de Milojevic et al.....	25
II.3. Les avantages et les inconvénients des modèles :.....	29
II.3.1. Les avantages :.....	29
II.3.1.1. Modèle de Sovova :.....	29
II.3.1.2. Modèle de kiran Babu :.....	29
II.3.1.3. Modèle de Milojević et al :.....	29
II.3.2. Les inconvénients :.....	29
II.3.2.1. Modèle de Sovova :.....	29
II.3.2.2. Modèle de kiran Babu :.....	29
II.3.2.3. Modèle de Milojević et al :.....	30
Conclusion :.....	30

<b>Chapitre III : Description botanique des plantes et présentation des cinétiques étudiées.....</b>	<b>31</b>
III.1. L'anis vert :.....	32
III.2. La coriandre ( <i>coriandrum sativum L</i> ) :.....	33
III.3. L'eucalyptus :.....	34
III.4. Le romarin : .....	35
III.5. Sauge ( <i>Salvia officinalis L</i> ): .....	36
III.6.Thymus ( <i>Thymus vulgaris L</i> ): .....	37
III.7. Le genévrier commun ( <i>Juniperus communis L.</i> ) :.....	38
Conclusion :.....	39

<b>Chapitre IV : Application des modèles mathématiques et vérification des hypothèses émises</b> .....	40
IV.1. Modèle de Kiran Babu .....	41
IV.2. Modèle de Milojević et al .....	44
IV.2.1. Application du modèle de Milojević aux cinétiques d'extraction de plantes de différentes structures sécrétrices .....	44
IV.2.2. Application du modèle de Milojević aux cinétiques d'extraction des composés d'eucalyptus et d'anis .....	47
IV.2.3. Comparaison entre le modèle de Milojević et le modèle de premier ordre .....	49
IV.3. Influence de la composition sur la structure du modèle .....	51
Conclusion .....	56
<b>Chapitre V : Formulation de modèle mathématique pour l'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation</b> .....	57
V.1. Hypothèses du modèle .....	58
V.2. Théorie .....	59
V.2.1. Expression du rendement en huile superficielle .....	59
V.2.2. Expression du rendement en huile interne .....	60
V.3. Application du modèle proposé à la cinétique d'extraction des baies de genévrier ( <i>fruit de Juniper communis L</i> ) .....	62
V.4. Application du modèle proposé à différentes plantes de différentes structures sécrétrices .....	64
V.5. Application du modèle à la cinétique d'entraînement des composés d'anis et d'eucalyptus .....	67
V.6. Interprétation des résultats .....	71
Conclusion .....	73
<b>Conclusion générale</b> .....	74

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b> : Dispositif d'extraction d'huile essentielle par hydrodistillation.....	4
<b>Figure I.2</b> : Dispositif d'extraction d'huile essentielle par entrainement à la vapeur d'eau.....	5
<b>Figure I.3</b> : Dispositif d'extraction des huiles essentielles avec cohobage.....	6
<b>Figure I.4</b> : Extraction par enfleurage.....	7
<b>Figure I.5</b> : Extraction d'huile d'agrumes par expression.....	8
<b>Figure I.6</b> : Principe schématisé de l'appareillage de système de l'hydrodistillation sous micro-ondes.....	9
<b>Figure I.7</b> : Schéma du système d'extraction par CO <sub>2</sub> des huiles essentielles.....	10
<b>Figure III.1</b> : Schéma représentatif de <i>Pimpinella anisum</i> L.....	32
<b>Figure III.2</b> : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle d'anis et ses composés majoritaires.....	33
<b>Figure III.3</b> : Fuit de coriandre et sa coupe transversale.....	33
<b>Figure III.4</b> : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de coriandre et son composé majoritaire (le linalol).....	34
<b>Figure III.5</b> : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle d'eucalyptus et ses composés majoritaires.....	35
<b>Figure III.6</b> : Micrographie électronique des feuilles de romarin.....	36
<b>Figure III.7</b> : Coupe de la feuille de <i>Salvia officinalis</i> L. (Gx80), Trichome pelté et poche endogène située dans le parenchyme.....	37
<b>Figure III.8</b> : Micrographie électronique des feuilles de thymus.....	38

<b>Figure IV.1</b> : Simulation de l'extraction de l'huile d'eucalyptus et ses différents constituants par le modèle de Kiran Babu.....	41
<b>Figure IV.2</b> : Simulation de l'extraction de l'huile d'anis et ses différents constituants de l'Anis par le modèle de Kiran Babu.....	42
<b>Figure VI.3</b> : Simulation de l'extraction des différentes huiles par le modèle de Milojević.....	45
<b>Figure IV.4</b> : Simulation de l'extraction des constituants majoritaires de l'huile d'eucalyptus par le modèle de Milojevic.....	47
<b>Figure IV.5</b> : Simulation de l'extraction des constituants majoritaires de l'huile d'anis par le modèle de Milojevic.....	48
<b>Figure IV.6</b> : Evolution de la composition de l'huile essentielle d'eucalyptus durant l'hydrodistillation.....	51
<b>Figure IV.7</b> : Evolution de la composition de l'huile essentielle d'anis durant l'hydrodistillation.....	51
<b>Figure IV.8</b> : Simulation comparative de l'hydrodistillation de l'huile essentielle d'Eucalyptus.....	54
<b>Figure IV.9</b> : Simulation comparative de l'hydrodistillation de l'huile essentielle de coriandre.....	55
<b>Figure IV.10</b> : Simulation comparative de l'hydrodistillation de l'huile essentielle d'anis.....	56
<b>Figure V.1</b> : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des baies de genévrier par le modèle proposé.....	63

<b>Figure V.2 :</b> Simulation de l'extraction de différentes huiles essentielles par le modèle proposé.....	65
<b>Figure V.3 :</b> Simulation de l'extraction des principaux constituants d'eucalyptus par le modèle proposé.....	68
<b>Figure V.4 :</b> Simulation de l'extraction des principaux constituants de l'Anis par le modèle proposée.....	69
<b>Figure V.5 :</b> Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle d'Anis et d'eucalyptus par le modèle MCC.....	72

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau IV.1 :</b> Les paramètres du modèle pour l'huile d'eucalyptus et ses constituants.....	42
<b>Tableau IV.2 :</b> Les paramètres du modèle pour l'huile d'anis et ses composés.....	43
<b>Tableau IV.3. :</b> Paramètres évalués à l'aide du modèle de Milojević.....	46
<b>Tableau IV.4 :</b> Les paramètres du modèle de Milojević pour les composés majoritaire de l'huile essentielle d'eucalyptus.....	48
<b>Tableau IV.5 :</b> Les paramètres du modèle de Milojević pour les constituants d'Anis.....	49
<b>Tableau IV.6 :</b> Comparaison entre le modèle de Milojević et le modèle de 1 <sup>er</sup> ordre.....	50
<b>Tableau V.1 :</b> Paramètres évalués par simulation du modèle proposé.....	64
<b>Tableau V.2 :</b> Paramètres évalués par simulation du modèle formulé pour différente huiles essentielles.....	66
<b>Tableau V.3 :</b> Les paramètres du modèle proposé pour les principaux constituants d'eucalyptus.....	69
<b>Tableau V.4 :</b> Les paramètres du modèle formulé pour les constituants d'Anis.....	70

## **SYMBOLES ET ABREVIATIONS**

$A$	<i>constante ;</i>
$A'$	<i>aire interfaciale solide-fluide (<math>m^2</math>)</i>
$B$	<i>coefficient de diffusion rapide ;</i>
$b$	<i>paramètre de modèle de Kiran Babu ;</i>
$b_i$	<i>constante du modèle pour le constituant <math>i</math> ;</i>
$C_j$	<i>concentration de l'espèce diffusante <math>j</math> (<math>moles/m^3</math> ou <math>g/m^3</math>) ;</i>
$C_l$	<i>concentration du soluté dans la phase vapeur (<math>kg/kg</math>) ;</i>
$C_{ji}$	<i>concentration interfaciale de l'espèce <math>j</math> ;</i>
$C_{j0}$	<i>concentration initial de l'espèce <math>j</math> ;</i>
$C_s$	<i>concentration de la phase solide en soluté (<math>kg/kg</math>) ;</i>
$D$	<i>coefficient de transfert de matière ;</i>
$D_a$	<i>coefficient de diffusion apparent (<math>cm^2/s</math>)</i>
$D_0$	<i>paramètre du modèle de Benyoussef ;</i>
$D_j$	<i>coefficient de diffusion de l'espèce <math>j</math> ;</i>
$D_{jk}$	<i>coefficient de diffusion de <math>j</math> dans la phase <math>k</math> (<math>cm^2/s</math>) ;</i>
$D_{eff}$	<i>coefficient de diffusion effectif (<math>m^2/s</math>) ;</i>
$e$	<i>fraction d'huile dans les cellules cassés ;</i>
$F$	<i>fraction volumique de l'huile dans la phase vapeur ;</i>
$f'$	<i>Paramètres du modèle de Sovovà ;</i>
$f$	<i>fraction en huile superficielle et facilement extractible ;</i>
$g(t)$	<i>masse relative de soluté dans la phase vapeur (%) ;</i>
$h'$	<i>paramètre du modèle de Sovova ;</i>
$j_j$	<i>flux de transfert de matière de l'espèce <math>j</math> par diffusion ;</i>
$K_c$	<i>pseudo-constante de vitesse (<math>temps^{-1}</math>) ;</i>
$K$	<i>constante de temps ;</i>
$k$	<i>constante ;</i>
$k'$	<i>coefficient de transfert de matière, (<math>m s^{-1}</math>) ;</i>
$K_i$	<i>constante de temps du constituant <math>i</math> ;</i>
$k_e$	<i>coefficient de partage du soluté entre l'huile superficielle et le liquide ;</i>
$k_v$	<i>coefficient de partage vapeur- liquide ;</i>

$k_w$	coefficient de partage entre les cellules cassées et le liquide ;
$M$	masse de la matrice végétale (Kg) ;
$m$	masse d'huile recueillie dans le séparateur(g) ;
$\dot{m}$	débit massique de transfert du soluté (kg/kg s) ;
$N$	masse de la matière végétale dans le ballon (kg) ;
$N_j$	flux de transfert de matière qui intègre le transport et la diffusion moléculaire ;
$n$	nombre de constituants ;
$P$	coefficient de partage ;
$P_1, P_2$	paramètres du modèle de Sovova ;
$Q$	débit massique de vapeur (masse de vapeur/temps);
$q$	rendement en huile à un temps $t$ ;
$q'$	rendement après un temps infini d'extraction ;
$q_p$	concentration moyenne de l'huile essentielle dans les particules ;
$q_0$	concentration initiale moyenne de l'huile essentielle ;
$R^2$	coefficient de corrélation ;
$S$	vitesse de renouvellement de la surface ;
$s'$	fraction massique du solide dans le mélange ;
$T_1, T_2$	constante de temps (min) ;
$V_{particule}$	volume de la particule solide (cm <sup>3</sup> ) ;
$V_c$	vitesse de libération du soluté (m/s) ;
$W$	débit de soluté à l'interface (kg/h) ;
$X_f$	concentration de soluté à l'état lié ;
$X_l$	concentration de soluté à l'état libre ;
$X_0$	concentration initiale en soluté ;
$x$	distance selon la direction de diffusion ;
$x_b$	concentration massique en cellules cassées (g.kg <sup>-1</sup> ) ;
$x_v$	concentration massique dans la phase vapeur (g.kg <sup>-1</sup> ) ;
$x_w$	concentration massique en eau bouillante (g.kg <sup>-1</sup> ) ;
$x_e$	concentration massique de l'huile dans l'eau bouillante (masse d'huile/ masse d'eau) ;
$x_s$	concentration massique de l'huile hydrosoluble présente dans le flux de cohobage (masse d'huile/masse d'eau) ;
$x_c$	concentration massique de l'huile superficielle à l'instant $t$ ;

$x_{c0}$	<i>concentration massique de l'huile essentielle présente initialement en surface après contact avec l'eau bouillante (masse d'huile/masse de solide) ;</i>
$x_{ci0}$	<i>concentration massique en constituant i présente initialement en surface après contact avec l'eau bouillante ;</i>
$\gamma'$	<i>rapport de l'eau et le la matrice végétale ;</i>
$y$	<i>rendement en huile essentielle (masse d'huile extraite/masse de matière végétale) ;</i>
$y_d$	<i>rendement à partir des cellules internes (masse d'huile/ masse de matière végétale) ;</i>
$y_{d\infty}$	<i>concentration massique finale correspondant à l'étape de diffusion (masse d'huile/ masse de matière végétale);</i>
$y_{di\infty}$	<i>concentration massique finale du constituant i correspondant à l'étape de diffusion ;</i>
$\alpha'$	<i>paramètre sans dimension (modèle de Sovova) ;</i>
$\beta'$	<i>paramètre sans dimension (modèle de Sovova) ;</i>
$\lambda'$	<i>dimension caractéristique du noyau des particules (m) ;</i>

**Abréviations :**

<i>HR</i>	<i>débit d'hydrodistillation (ml/min) ;</i>
<i>MCC</i>	<i>Modèle de contribution des constituants ;</i>
<i>MCCS</i>	<i>Modèle de contribution des constituants simplifié ;</i>

# Glossaire

**Anti inflammatoire :** Produit permettant de lutter contre l'inflammation (qui fait dégonfler et diminuer l'irritation).

**Anti oxydant :** Substance s'opposant aux effets de l'oxydation qui sont la cause de l'altération des aliments et des composés organiques.

**Antifongique :** Se dit des médicaments qui détruisent les champignons parasites du corps.

**Antiseptique :** Se dit de ce qui détruit les microbes et évite l'infection.

**Antispasmodique :** Qui sert contre les spasmes, agit généralement en empêchant la contraction musculaire de l'intestin et des voies urinaires.

**Antisudorale :** Qui permet de réduire la transpiration.

**Arbrisseau :** Petit arbre ramifié à la base.

**Bactéricide :** Se dit des produits qui détruisent les bactéries.

**Balsamique :** Qui a les propriétés du baume (ce qui calme).

**Biliaire :** Qui a rapport à la bile (la bile est le liquide sécrété par le foie).

**Bronchite :** Inflammation des bronches.

**Céphalée :** Mal de tête.

**Colique :** Douleurs ressenties dans les entrailles.

**Désinfectant :** Se dit des substances propres à désinfecter.

**Expectorant :** Qui favorise l'expectoration (aide à l'expulsion des mucosités des bronches et des poumons).

**Hépatique :** Ce qui concerne le foie

**Migraine :** Douleur qui affecte seulement une partie de la tête.

**Sédatif :** Qui apaise la douleur, qui calme.

**Spasmolytique :** Se dit d'un médicament aux propriétés antispasmodiques.

# Introduction générale

L'extraction solide fluide est un processus de transfert d'un ou de plusieurs solutés d'un solide vers un fluide adjacent. La mise en œuvre de l'extraction nécessite la résolution des problèmes délicats tels que la modélisation et la détermination de certains paramètres souvent inexistantes dans les banques de données.

La modélisation est une construction mathématique capable de représenter une partie bien définie de la réalité. Cette technique est indispensable lors du développement des processus, et spécialement lors du passage de l'échelle laboratoires à l'échelle pilote, puis l'échelle industrielle car les modèles, une fois établis, offrent la possibilité de généralisation et d'ajustement des données expérimentales ce qui constitue une étape primordiale lors de la simulation des procédés.

Cependant, lors de l'établissement des modèles mathématiques pour l'extraction des huiles essentielles, les auteurs se trouvent confrontés à la complexité du système solide-fluide étant donné la géométrie des particules solides, généralement pas uniforme, et leur structure interne loin d'être homogène de plus de la composition complexe de l'huile essentielle contenant différentes familles chimiques.

De nombreux modèles ont été proposés dans la littérature avec des succès divers afin de décrire la diffusion du soluté du solide vers la masse fluide. Ces modèles sont basés sur des bilans de matière entre les deux phases et l'intégration des équations différentielles nécessite certaines hypothèses simplificatrices. Toutefois, ces hypothèses simplificatrices, difficiles à vérifier et souvent ne reflétant pas fidèlement l'expérience, peuvent conduire à des modèles mathématiques imprécis.

L'objet de notre travail, dans un premier lieu, est de contribuer à la vérification de la validité de l'hypothèse admise dans tous les modèles rapportés dans la littérature, considérant l'huile essentielle comme étant un composé unique avec des propriétés physiques et

diffusionnelles moyennes; alors que celle-ci est un mélange complexe. Nous tenterons ensuite d'étudier l'influence de la variation de la composition au cours de l'extraction sur la structure du modèle traduisant la cinétique d'extraction de l'huile essentielle.

Dans un second lieu, nous avons essayé de formuler un modèle mathématique qui permet de décrire l'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation en considérant qu'une partie de l'huile est facilement extractible, déposée sur la surface de la matière végétale dans des trichomes glandulaires ou dans des cellules cassées qui serait régie par un équilibre thermodynamique, alors que l'autre partie est située dans des cellules intactes à l'intérieur du solide dont la cinétique d'extraction est gouvernée par les lois diffusionnelles.

Ainsi, notre travail est organisé autour de cinq chapitres:

Dans un premier chapitre, consacré essentiellement à l'extraction solide-fluide, nous avons résumé différents procédés d'obtention des extraits végétaux en général, et des huiles essentielles en particulier.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté des généralités sur le transfert de matière entre phases. Quelques travaux modélisant ce phénomène en extraction solide-fluide ayant soutenu des réflexions autour du sujet sont aussi exposés.

Les descriptions botaniques des différentes plantes qui feront l'objet de la modélisation et les conditions opératoires dans lesquelles ont été établies les courbes cinétiques, feront l'objet d'un troisième chapitre.

Le quatrième chapitre, nous l'avons consacré à l'application de différents modèles mathématiques rapportés dans la littérature à plusieurs cinétiques d'extraction dans le but de la vérification des hypothèses émises.

Enfin, le dernier chapitre est réservé à la description de la démarche adoptée permettant le développement d'un modèle prédictif tenant compte de la distribution non uniforme de l'huile au sein du végétal et de la complexité de sa composition.

# **Chapitre I :**

## **Extraction solide – fluide**

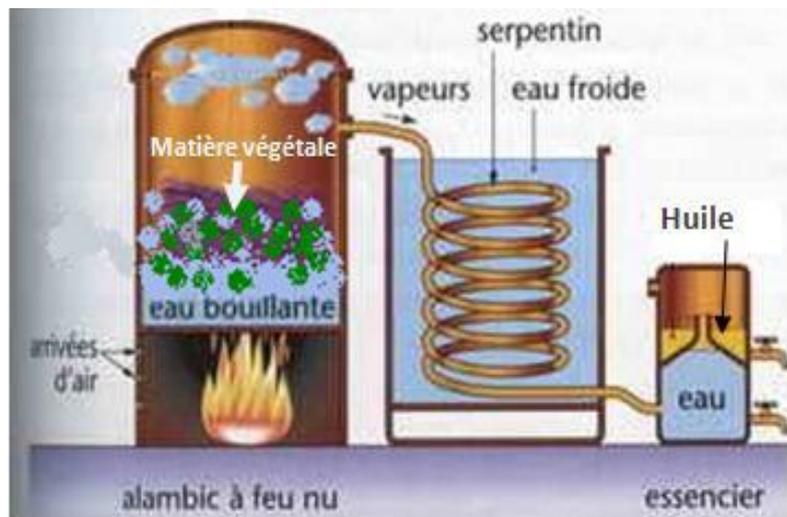
Depuis la nuit des temps l'homme a montré un important intérêt aux propriétés thérapeutiques et aromatiques des huiles essentielles extraites à partir des plantes. A cet effet il a développé différentes procédures permettant d'obtenir ces extraits bénéfiques.

Dans ce chapitre nous allons citer les procédés d'obtention des extraits végétaux en général, et des huiles essentielles en particulier.

## I.1. Procédés d'obtention des extraits végétaux :

### I.1.1. Hydrodistillation :

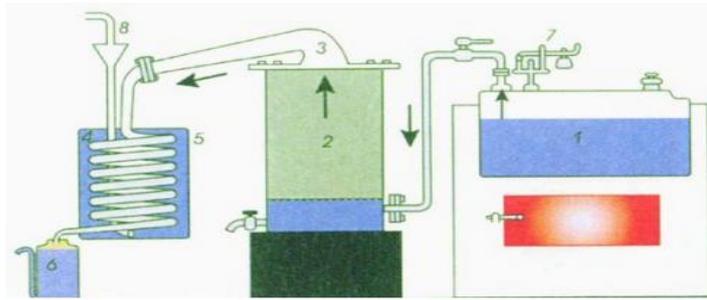
L'hydrodistillation simple consiste à immerger directement le matériel végétal à traiter (intact ou éventuellement broyé) dans un alambic rempli d'eau qui est ensuite portée à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par différence de densité dans un vase florentin (essencier). [1]



**Figure I.1 :** *Dispositif d'extraction d'huile essentielle par hydrodistillation*

### I.1.2. Entraînement à la vapeur d'eau :

Dans la distillation à la vapeur d'eau, le végétale n'est pas en contact direct avec l'eau en ébullition, la vapeur d'eau est injectée à travers la masse végétale déposée sur des plaques perforées. Et ce dans le but de réduire la durée de traitement et éviter d'éventuelles altérations des constituants de l'huile essentielle par suite d'un contact prolongé avec l'eau bouillante, comme c'est le cas de l'hydrodistillation. [1]



Légende  
1 - Générateur de vapeur 2 - Alambic 3 - Chapiteau 4 - Serpentin 5 - Condenseur  
6 - Décanteur 7 - Soupape de sécurité 8 - Alimentation en eau froide

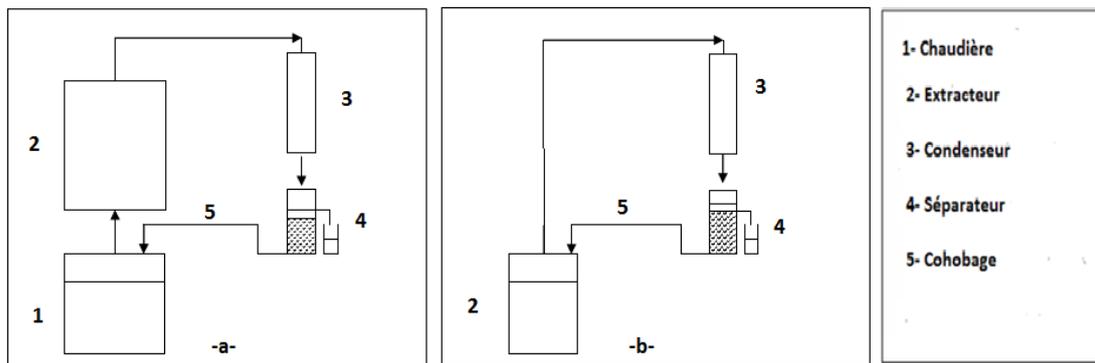
**Figure I.2 :** *Dispositif d'extraction d'huile essentielle par entraînement à la vapeur d'eau*

### **I.1.3. Hydrodiffusion :**

L'hydrodiffusion consiste à pulser de la vapeur d'eau à très faible pression (0,02- 0,15 bar) à travers la masse végétale, du haut vers le bas. La composition des produits obtenus est qualitativement sensiblement différente de celle des produits obtenus par les méthodes classiques (entraînement à la vapeur d'eau et hydrodistillation). Ce procédé permet un gain de temps et d'énergie. [1]

### **I.1.4. La Cohobation (ou cohobage) :**

Ce procédé a pour but de récupérer les constituants hydrosolubles de l'huile essentielle à partir de l'essencier où la phase aqueuse est réinjectée dans la chaudière pour l'entraînement à la vapeur (figure I.3 a) ou directement dans l'alambic dans le cas de l'hydrodistillation (figure I.3 b).



**Figure I.3 :** *Dispositif d'extraction des huiles essentielles avec cohobage (a : Entraînement à la vapeur d'eau, b :Hydrodistillation)*

## I.1.5. Extraction par solvant :

Dans un grand nombre de cas, la distillation permet d'obtenir des huiles essentielles de haute pureté. Cependant, cette méthode peut ne pas produire des arômes satisfaisants, du fait de la possibilité de dégradation thermique en présence d'eau de nombreuses substances aromatiques instables. A cet effet l'extraction par solvant est utilisée. Les solvants utilisés peuvent être volatiles ou non-volatile. [2]

### I.1.5.1. Extraction par solvants non-volatiles :

Les odeurs de certaines fleurs comme le jasmin, la tubéreuse, et fleur d'oranger sont si délicates et volatile que la chaleur nécessaire dans le processus de distillation peut énormément les modifier, d'où la nécessité de ce procédé. [2]

Ce procédé met à profil la liposolubilité des composants odorants des végétaux dans le corps gras. Dans la technique dite de « l'enfleurage », l'extraction se fait par diffusion à froid vers le corps gras, alors que celle dite de « la digestion » se pratique à chaud, par immersion des organes végétaux dans le corps fondu. Le produit obtenu est une pommade florale. [1]



**Figure I.4 :** *Extraction par enfleurage*

### **I.1.5.2.Extraction par solvants volatils :**

Cette méthode est la plus utilisée pour l'extraction de matrices présentant peu de composés lipidiques. L'extrait est obtenu en mélangeant et en agitant un échantillon solide ou liquide avec un solvant, cette opération est suivie de la séparation et de la récupération du solvant. [3]

Le choix du solvant est très important ; il est fonction de la matrice et des composés à extraire. Il faut tenir compte de la polarité des composés, de leurs températures d'ébullition, et de la miscibilité avec les autres solvants. [3]

Les solvants les plus utilisés sont : le pentane, l'éther diéthylique, l'hexane, l'acétone et l'éthanol. [3]

### **I.1.6.Expression des épicarpes de Citrus :**

L'expression est un procédé d'extraction mécanique utilisé exclusivement pour l'obtention d'huiles essentielles d'agrumes. Durant cette opération, orange, citron, citron vert, et d'autres agrumes sont roulés sur une cuvette à extensions pointus destinés à percer la peau des fruits et faire sortir les huiles emprisonnées à l'intérieur. Après élimination des déchets solides, l'huile essentielle est séparée de la phase aqueuse par centrifugation. [4]



**Figure I.5:** *Extraction d'huile d'agrumes par expression*

### **I.1.7. Extraction assistée par micro ondes :**

Les rayonnements micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière. Elles sont caractérisées par une fréquence comprise entre 300 MHz et 30 GHz, c'est-à-dire par une longueur d'onde comprise entre 1 m et 1 cm. Sur le spectre électromagnétique, elles sont situées entre les radiofréquences et les infrarouges. [5]

L'utilisation des micro-ondes dans l'extraction des huiles essentielles implique une interaction directe entre un rayonnement électromagnétique et la matière. Le chauffage par micro-ondes d'un produit résulte ainsi de la conversion en chaleur de l'énergie d'une onde électromagnétique au sein de ce matériau. [5]

Ce procédé peut être mis en place en utilisant un solvant organique ou sans solvant organique :

- **Extraction par solvant assistée par micro-ondes :**

L'élévation brutale de la température à l'intérieur des structures cellulaires riches en eau provoque une augmentation de la pression interne des cellules, conduisant à leur dislocation et au relargage de leur contenu dans le milieu d'extraction. [5]

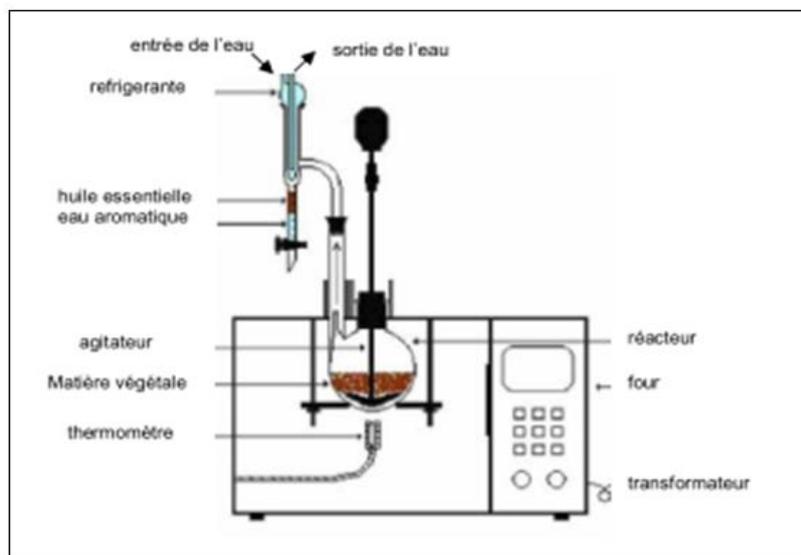
## Chapitre I : Extraction solide - fluide

Dans le cas de matières premières à faible teneur en eau, ce sont les constituants polarisables du solide qui vont s'échauffer sous l'action des micro-ondes. [5]

- **Extraction sous micro-ondes sans solvant organique :**

Dans le cas des plantes à huile essentielle superficielle, les micro-ondes permettent, d'obtenir un éclatement des glandes à huile essentielle. Si la plante est suffisamment riche en eau, les micro-ondes permettent de chauffer la matière première et d'extraire l'huile essentielle en utilisant seulement l'eau de constitution du végétal. [5]

Dans le cas des plantes à huile essentielle non superficielle, l'utilisation des micro-ondes permet d'obtenir un gradient thermique inversé par rapport à celui obtenu par injection de vapeur. Ce gradient thermique inversé accélère la diffusion des molécules d'huile essentielle. L'extraction est plus rapide et permet d'utiliser seulement l'eau de constitution du végétal si celui-ci est suffisamment humide. [5]

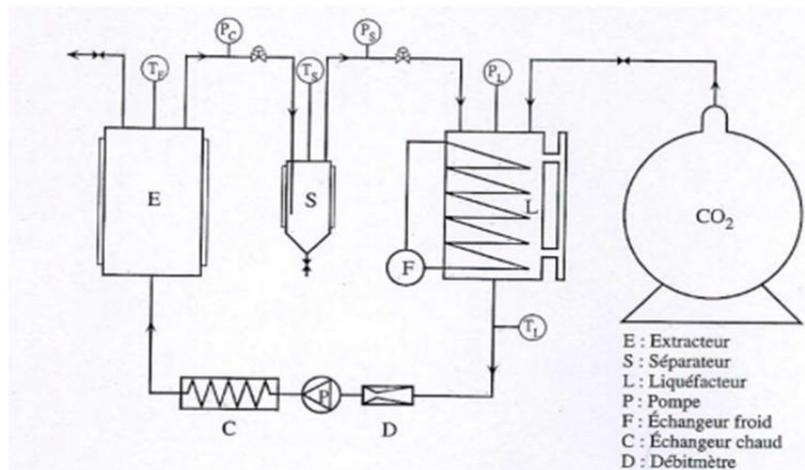


**Figure I.6 :** Principe schématisé de l'appareillage de système de l'hydrodistillation sous micro-ondes .

### I.1.8. Extraction par fluide à l'état supercritique :

# Chapitre I : Extraction solide - fluide

L'extraction par gaz liquéfié ou par fluide à l'état supercritique met en œuvre généralement le dioxyde de carbone. Dans ce système le solvant est utilisé en boucle par interposition d'échangeurs de chaleur, d'un compresseur et d'un détendeur afin de porter le solvant à l'état désiré à chaque stade du processus. La séparation de l'extrait a lieu en phase gazeuse par simple détente. [6]



**Figure I.7 :** Schéma du système d'extraction par  $CO_2$  des huiles essentielles [6]

## I.2. Les huiles essentielles :

### I.2.1. Définition d'une huile essentielle :

Le terme 'huile essentielle' peut être défini ainsi : Produit odorant, généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie, soit par entraînement à la vapeur d'eau soit par un procédé mécanique approprié sans chauffage. Une huile essentielle est le plus souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de sa composition. [7]

Selon l'AFNOR : Ce sont 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. [8]

Les huiles essentielles sont des mélanges de composés lipophiles, volatils et souvent liquides, synthétisés et stockés dans certains tissus végétaux spécialisés. Extraites de la plante grâce à des procédés physiques, les huiles essentielles sont responsables de l'odeur caractéristique de la plante. [9]

### **I.2.2. Répartition et localisation des huiles essentielles :**

- **Répartition :**

Les huiles essentielles n'existent quasiment que chez les végétaux supérieurs, il y aurait plus de 17 500 espèces aromatiques. Les genres capables d'élaborer les constituants qui composent les huiles essentielles sont répartis dans un nombre limité de familles, ex :Apiaceae, Asteraceae, Cupressaceae, Lamiaceae, Lauraceae, Myrtaceae, Piperaceae, Poaceae , etc. [1]

Les huiles essentielles peuvent être stockées dans tous les organes végétaux : fleurs (bergamotier, tubéreuse), mais aussi feuilles (citronnelle, eucalyptus, laurier noble) et, bien que cela soit moins habituelle, dans des écorces (cannelier), des bois (bois de rose, santal), des racines (vétiver), des rhizomes (curcuma, gingembre), des fruits (toute-épice, anis, badiane), des graines (muscade). [1]

Quantitativement, les teneurs en huile essentielle sont plutôt faibles, assez souvent inférieurs à 10 ml /kg. [1]

- **Localisation :**

La synthèse et l'accumulation des huiles essentielles sont généralement associées à la présence de structures histologiques spécialisées, souvent localisées sur ou à proximité de la surface de la plante : cellules à l'huile essentielle des Lauraceae ou des Zingiberaceae, poils sécréteurs des Lamiacées, des poches sécrétrices des Myrtaceae ou des Rutaceae, canaux sécréteurs des Apiaceae ou des Asteraceae.[1]

### **I.2.3. Propriétés physiques :**

Liquides à température ambiante, les huiles essentielles sont volatiles. Elles ne sont que très rarement colorées. Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau (les huiles essentielles de saffran, de girofle ou de cannelle constituent des exceptions). Elles ont un indice de réfraction élevé et la plupart dévient la lumière polarisée. Solubles dans les solvants organiques usuels, elles sont liposolubles. [1]

Entrainables à la vapeur d'eau, elles sont très peu solubles dans l'eau. Elles le sont toutefois suffisamment pour communiquer à celle-ci une odeur. Cette eau est une « eau distillée florale ». [1]

### **I.2.4. Composition chimique des huiles essentielles :**

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et éminemment variables de constitutions qui appartiennent, de façon quasi exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes: le groupe des terpénoïdes d'une part ( monoterpènes et sesquiterpènes) et celui des composés aromatiques dérivés du phénylpropane, beaucoup moins fréquent , d'autre part. Elles peuvent également renfermer divers produits issus de processus de dégradation mettant en jeu des constituants non volatils. [1]

### **Conclusion :**

Les huiles essentielles sont de nature très complexe vu qu'elles comportent énormément de constituants de propriétés physiques différentes, ce qui rend complexe leur processus de transfert entre phases lors de leur extraction.

# **Chapitre II :**

## **Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles**

La modélisation est l'approche mathématique qui permet de décrire le fonctionnement d'un système simple ou complexe par l'établissement d'un modèle à paramètres significatifs.

L'établissement d'un modèle mathématique pour l'extraction des huiles essentielles doit prendre en charge plusieurs aspects, étant donné la complexité de la structure du solide végétal (porosité interne, dimensions du solide et localisation de l'huile essentielle) d'une part, et de la composition de l'huile essentielle contenant différentes familles chimiques de produit d'autre part et aussi des conditions opératoires.

Le modèle une fois établi permet de procéder à l'optimisation et au contrôle du fonctionnement du système même à l'échelle industrielle.

Pendant les dernières décennies, plusieurs auteurs se sont intéressés à la modélisation du transfert de matière entre phases en adoptant différentes approches.

## II.1. Théorie de transfert de matière solide- fluide :

### II.1.1. Diffusion moléculaire :

Dans un fluide constitué d'une seule phase immobile ou en écoulement stationnaire (toutes les grandeurs qui décrivent le fluide sont indépendantes du temps), sitôt qu'existe une hétérogénéité de concentrations, on observe une évolution spontanée vers l'uniformité de ces concentrations : cela est dû à la diffusion moléculaire. Ce phénomène tend à amener tout système à l'équilibre thermodynamique ; il est donc général. En effet, l'uniformité des concentrations au sein d'une même phase est caractéristique de l'équilibre thermodynamique, au même titre que l'uniformité des températures. Les vitesses de transfert de matière se mesurent en flux molaire. [10]

Un tel flux est égal au nombre de moles de constituant privilégié (que nous noterons  $j$ ), qui sont transférées par unité de temps et par unité de surface normale à la direction de diffusion. Dans le cas général il est nécessaire de distinguer deux expressions de ces flux :

- Le flux  $\vec{N}_j$  rapporté à un repère fixe dans l'espace, qui intègre le transport par le mouvement d'ensemble du fluide et la diffusion moléculaire proprement dite ;
- Le flux  $\vec{j}_j$  qui est le flux dû à la diffusion moléculaire ; il est rapporté à un repère local, lié à l'écoulement moyen ; ce repère est animé d'une vitesse  $\vec{u}_{moy}$  égale à la vitesse molaire moyenne de transfert des constituants par rapport à un repère fixe. [10]

### II.1.2. Loi de Fick :

La première loi de Fick donne l'expression du flux de matière dû à la diffusion moléculaire dans les fluides où les interactions entre molécules l'emportent sur les interactions avec les parois, c'est-à-dire les fluides condensés (liquides ou gaz à des pressions non négligeables devant la pression atmosphérique) dans des conduits macroscopiques. [10]

Cette loi permet d'exprimer le flux molaire  $\vec{j}_j$  du constituant  $j$  dû à la diffusion moléculaire. Ce dernier est proportionnel au gradient de concentration de  $j$  et à un

coefficient, le coefficient de diffusion de j. Elle exprime également que ce flux a même direction que le gradient de concentration de j et qu'il le transporte des régions où sa concentration est élevée vers celles où elle est faible. [10]

Pour un mélange binaire dont les constituants sont j et k, la loi de Fick a l'expression suivante :

$$J_j = -D_{jk} \cdot \text{grad}(C_j) \quad (\text{II.1})$$

Avec

$C_j$  : concentration de j,

$D_{jk}$  : coefficient de diffusion de j dans k ;  $D_{jk}$  est caractéristique de j et de k, et dépend de la température et de la pression.

L'expression du flux de j rapporté à un repère fixe est la suivante :

$$\vec{N}_j = C_j \vec{u}_{moy} + \vec{J}_j \quad (\text{II.2})$$

Où  $\vec{u}_{moy}$  est la vitesse moyenne du mélange binaire jk

$$\vec{u}_{moy} = \frac{\vec{N}_j + \vec{N}_k}{C_j + C_k} \quad (\text{II.3})$$

### II.1.3. Théories de transfert de matière entre phases :

La résistance au transfert de matière est concentrée dans la couche limite de chaque côté de l'interface. L'approche la plus courante de ce problème est de développer un modèle théorique sur le transfert dans la région interfaciale puis de le valider expérimentalement.

Plusieurs modèles ont été développés pour simuler les situations réelles et représenter au mieux les caractéristiques du transfert de matière entre deux phases. [10]

### **II.1.3.1. Modèle du double film:**

Ce modèle, dû à Lewis et Whitman, repose sur les hypothèses qui suivent : [10]

- La phase considérée est partagée en deux régions distinctes :
  - Le cœur de la phase où l'agitation turbulente homogénéise les concentrations selon la direction normale à l'axe du transfert ; les concentrations des substances sont constantes suivant la direction précisée;
  - une couche mince au voisinage de l'interface, dite couche limite, où le fluide est en écoulement laminaire.
- Le transfert de matière est gouverné dans cette couche limite par la diffusion moléculaire unidirectionnelle stationnaire.
- L'équilibre est réalisé à l'interface.

L'hypothèse du flux gouverné par la diffusion moléculaire stationnaire signifie que le régime stationnaire est établi instantanément dans la couche limite.

### **II.1.3.2. Modèle de la pénétration :**

Ce modèle est dû à Higbie. Il est fondé sur les hypothèses suivantes : [10]

- Le cœur de la phase à laquelle on applique le modèle est parfaitement agité ;
- Des éléments issus du cœur viennent à l'interface ; ils y séjournent tous un temps identique au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnelle, avant de retourner se mélanger avec le cœur de la phase ;
- Les temps de contact sont tels que le profil stationnaire de concentrations n'est pas établi ;
- l'équilibre est réalisé à l'interface.

### II.1.3.3. Modèle du renouvellement de l'interface (modèle de Danckwerts) :

Le modèle de renouvellement de la surface est une amélioration de la théorie de pénétration. Danckwerts admet que le temps d'exposition des éléments fluides à l'interface est différent. Comme la densité moyenne du flux de transfert dépend du temps de séjour à l'interface, il est donc nécessaire de connaître la fonction de distribution des temps de séjour. [10]

La fonction de distribution introduite par Danckwerts est donnée par une loi exponentielle comme suit :

$$f(t) = s \exp(-st) \quad (\text{II.4})$$

s : vitesse de renouvellement de la surface.

### II.1.3.4. Théorie de Torr et Marchello :

En partant de l'idée de Danckwerts sur la distribution des temps de séjour, ces auteurs admettent que si la durée de vie des éléments fluides est suffisamment longue, le régime permanent a le temps de s'établir, ainsi, les jeunes éléments obéiraient à la théorie de pénétration, alors que les éléments âgés et pour des temps de séjour suffisamment longs répondent mieux au modèle du double film.

## II.2. Les modèles mathématiques pour le transfert de matière solide fluide:

La modélisation permet une représentation mathématique d'un aspect concret. Elle a pour objectif de décrire, prédire et d'expliquer, ainsi un modèle doit être le plus représentatif de la réalité.

La modélisation suit un cheminement méthodique qui est le suivant :

- Fixation de ou des objectifs.
- L'inventaire des informations et données externes (lois, théories, hypothèses, bibliographies, données expérimentales,...).
- Emettre des hypothèses simplificatrices.
- Construction du modèle en fonction des hypothèses.

- Identification des paramètres du modèle.
- Validation du modèle, par confrontation avec la réalité.

### **II.2.1. Solutions analytiques des équations de transfert (Modèle de Crank) :**

Ce modèle est basé sur le mécanisme de transfert de matière d'une phase solide vers une solution ou inversement. Partant de la deuxième équation de Fick,

Crank [11] c'est proposé de résoudre le système d'équations développé pour différentes conditions initiales et aux limites et différentes géométries.

L'adaptation du modèle de Crank à l'extraction des essences végétales en général et aux huiles essentielles en particulier a nécessité plusieurs hypothèses simplificatrices, à savoir:

1. les particules sont homogènes et peuvent être assimilées à trois formes possibles (plaque plane, cylindrique ou sphérique) ;
2. l'extrait est considéré comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes ;
3. 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 ;
4. à l'interface, l'équilibre thermodynamique est atteint quasi-instantanément ;
5. 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 ;
6. absence de réaction chimique.

L'auteur de ce modèle propose des solutions analytique pour trois géométrie différentes soit : la plaque plane, la sphère et le cylindre tout en considérant 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.

### II.2.2. Modèle basé sur la détermination du coefficient de transfert :

Ce modèle repose sur le fait que le transfert de matière s'effectue par convection dans la phase liquide et dans la phase solide à cause du mouvement d'agitation. Par bilan de matière, on écrit :

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = -kA'(C_s(t) - C_l(t)) \quad (\text{II.5})$$

Tels que :

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

$A'$  : aire d'échange de la phase solide, (m<sup>2</sup>) ;

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

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

$k$ : coefficient de transfert de matière. (s<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>) .

Si nous considérons que le volume de la phase solide est maintenu constant, alors que la concentration de celle-ci en soluté varie proportionnellement avec sa masse, nous pouvons ainsi écrire ;

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -k' A [C_s(t) - C_l(t)] \quad (\text{II.6})$$

Le développement théorique se fait en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- 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 équivalent 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.

L'équation finale est :

$$C_l(t) = s' C_s(0) \left[ 1 - \exp \frac{-K' t}{1-s'} \right] = C_l(\infty) [1 - \exp(-\omega t)] \quad (\text{II.7})$$

Où

$s'$  : la fraction massique du solide dans le mélange.

$$C_l(\infty) = s' C_s(0) \quad \text{et}$$

$$K' = k' A$$

$$\omega = \frac{K'}{1-s'}$$

### II.2.3. Modèle de Sovová et al :

Sovová et al. Ont développé un modèle considérant qu'une partie du soluté (huile essentielle) à extraire se trouve localisé dans des cellules à parois cassées et donc facilement extractible alors qu'une autre partie du soluté se trouve dans des cellules à parois intactes et difficilement accessible [12].

- **Les hypothèses du modèle :**

Plusieurs hypothèses simplificatrices ont été proposées : [12]

1. Les particules ont la même taille, la même forme, et le même contenu en huile initialement;
2. Initialement, la fraction ( $\epsilon$ ) d'huile essentielle est présente dans les cellules cassées, facilement accessibles, et la fraction ( $1-\epsilon$ ) est présente dans les cellules intactes;
3. 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 :

$$x_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (\text{II.8})$$

$x_b$  : la concentration massique d'huile dans les cellules cassées, g (huile).Kg<sup>-1</sup> (végétal),

$x_v$  : la concentration massique de l'huile dans la phase vapeur, g (huile). Kg<sup>-1</sup> (vapeur),

$x_w$  : la concentration massique en huile dans l'eau bouillante, g (huile). Kg<sup>-1</sup> (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.

La concentration initiale de l'huile localisée dans le noyau constitué de cellules intactes est égale à la concentration de l'huile dans les particules non traitées,

$$x_i(t=0) = x_u \quad (\text{II.9})$$

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

Le rendement en huile essentielle s'écrit ainsi :

$$q(t) = \frac{Q}{N} \int_0^t (x_v - x_s) dt \quad (\text{II.10})$$

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

$$q = q_0 \left[ 1 - f' \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - (1 - f') \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right] \quad (\text{II.11})$$

où :

$$q_0 = [1 - \beta(\gamma'k_w + 1)]x_u \quad (\text{II.12})$$

$$\alpha' = \gamma'k_w + e \quad (\text{II.13})$$

$$\beta = \frac{x_s}{k_v k_w x_u} \quad (\text{II.14})$$

$$Z = \frac{Qk_v k_w \lambda'}{MK\alpha'^4} \quad (\text{II.15})$$

$$f' = \frac{Z}{2p_1} \frac{y - \alpha' \beta - B_2}{1 - \beta(\gamma' k_w + 1)} \quad (\text{II.16})$$

$$T_1 = \frac{\lambda'}{k' p_1} \quad (\text{II.17})$$

$$T_2 = \frac{\lambda'}{k' p_2} \quad (\text{II.18})$$

$$p_1 = \frac{1}{2} \left( h' + \sqrt{h'^2 - 4Z} \right) \quad (\text{II.19})$$

$$p_2 = \frac{1}{2} \left( h' - \sqrt{h'^2 - 4Z} \right) \quad (\text{II.20})$$

$$h' = 1 + \frac{1 - y}{\alpha'} + Z \quad (\text{II.21})$$

$$B_1 = \frac{2(Z + 1/\alpha') - h'(1 + \beta)}{\sqrt{h'^2 - 4Z}} \quad (\text{II.22})$$

$\alpha'$  paramètre sans dimensions,

$\beta$  la concentration sans dimensions,

$B_2, f', p_1, p_2$  paramètres du modèle,

$k'$  le coefficient de transfert de matière,

$h'$  paramètre du modèle,

$Z$  : paramètre du modèle définit par l'équation II.15,

$\gamma'$  : le rapport eau / masse de matière végétale,

$M$  : la masse de la matière végétale, (Kg),

Q : débit de vapeur, ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

#### II.2.4. Modèle de Benyoussef et al :

Benyoussef et al [13] ont étudié l'hydrodistillation de l'huile essentielle de coriandre et ont proposé un modèle de transfert de matière qui fait état d'une étape de libération du soluté avant le processus de diffusion. D'après ces auteurs, il s'agirait d'un transfert de matière avec réaction chimique ce qui conduirait à deux termes dans l'équation du modèle avec deux constantes cinétique comme dans le cas de l'équation proposée par Sovovà et al [12]. Les équations aux dérivées partielles traduisant les bilans de matière ont été intégrées numériquement et les résultats obtenus ont montré une meilleure simulation par cette approche que dans le cas d'un processus purement diffusionnel. De plus dans leur approche, ces auteurs ont admis un coefficient de diffusion variable avec la concentration du soluté dans la matrice végétale.

- **Hypothèses du modèle :**

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

1. L'entraînement des constituants volatils, d'un substrat végétal, par la vapeur d'eau est un processus de transfert entre les particules solides et la phase fluide.
2. Dans le cas de l'hydrodistillation, on considère que le système se comporte comme un lit fluidisé (les particules solides ne se touchent pas et sont en suspension dans le liquide) à trois phases (solide, liquide et vapeur). On pourra ainsi supposer que les phases liquides et solides sont parfaitement mélangées, alors que la phase gazeuse pourra être supposée en écoulement piston.
3. Les particules solides sont assimilées à des formes géométriques simples de distance radiale caractéristique **R**.
4. Puisque les propriétés moyennes de l'huile essentielle varient peu, celle-ci sera considérée comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes. Ce qui revient à dire que le soluté est considéré comme ayant la même

propriété diffusionnel, bien qu'il soit en réalité composé d'une grande variété de constituants.

5. La répartition initiale du soluté est considérée comme étant homogène.
6. 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 ( $t$ ).
7. Pour tenir compte de l'accessibilité de plus en plus difficile du soluté au cours de l'avancement de l'opération d'extraction, un coefficient dépendant de la concentration résiduelle en soluté considéré en se basant sur les travaux introduit par A.Lalou et al. [14], sous la forme:

$$D = D_0 X_f^\sigma \quad (\text{II.23})$$

La diffusion du solvant est négligeable devant les autres étapes du processus et la vitesse  $V_c$  de libération du soluté est décrite par l'équation suivante:

$$V_c = K_c X_f \quad (\text{II.24})$$

Où  $K_c$  représente la pseudo-constante de vitesse.

8. A l'interface, il y a évaporation du soluté, de ce fait l'équilibre liquide-vapeur est atteint quasi instantanément et l'on pourra écrire sous la forme :

$$g(t) = P X_l \quad (\text{II.25})$$

Où :  $g(t)$  désigne la masse relative de soluté dans la phase vapeur et  $P$  un coefficient de partage.

Ce modèle relativement complexe comporte quatre paramètres, la constante de la cinétique de libération de l'huile essentielle  $K_c$ , le coefficient de diffusion à l'instant initial  $D_0$ , le paramètre  $\sigma$  pour décrire l'évolution du coefficient au cours l'extraction et le coefficient de partage  $P$ .

### II.2.5. Modèle de Kiran Babu et al :

Kiran Babu et al [15] ont proposé une équation analogue à celle de l'équation d'adsorption de Langmuir, pour simuler l'extraction de l'huile essentielle des feuilles d'Eucalyptus Cinerea par hydrodistillation.

Il a été assumé que :

- Durant les moments initiaux de l'extraction (courts), l'augmentation du rendement en huile est linéaire.
- Pour les longues périodes d'extraction le rendement en huile essentielle reste constant.

L'examen des cinétiques d'extraction de l'huile ( $q/q' = f(t)$  avec  $q$  : rendement en huile après un temps d'extraction infini,  $q'$  : rendement en huile à la fin de l'hydrodistillation,  $t$  : temps de l'hydrodistillation) a indiqué une fonction du type de l'isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$q = \frac{q' t}{b + t} \quad (\text{II.26})$$

$q'$  étant le rendement après un temps infini d'extraction,  $b$  est un paramètre du modèle.

La forme linéaire de l'équation (II.37) peut être utilisée pour déterminer les paramètres  $q'$  et  $b$  :

$$\frac{1}{q} = \frac{b}{q'} \frac{1}{t} + \frac{1}{q'} \quad (\text{II.27})$$

### II.2.6. Modèle de Milojević et al:

Milojević et ses collaborateurs [16] ont proposé un modèle décrivant les cinétiques de d'extraction de l'huile des baies de genévrier.

- **Modèle cinétique :**

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

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = D_{eff} \frac{\delta^2 q_p}{\delta x^2} \quad (\text{II.28})$$

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, et  $D_{eff}$  : le coefficient de diffusion effectif.

- **Les hypothèses du modèle :**

Des hypothèses simplificatrices ont été émises pour permettre la résolution de l'équation précédente : [16]

1. Les particules végétales sont isotropes, de même taille et forme et contiennent la même quantité d'huile essentielle initialement ;
2. L'huile essentielle est considérée comme étant un pseudo composé ;
3. 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 ;
4. Le coefficient de diffusion effectif est constant ;
5. La concentration de l'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 ;
6. Absence de résistance au transfert de matière depuis les surfaces externes des particules végétales.

L'intégration de l'équation précédente, en prenant en compte les conditions aux limites donne l'expression suivante :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = A e^{-Kt} \quad (\text{II.29})$$

Où :

$q$  : le rendement en huile à un temps  $t$ ,

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

A : constante ;

K : constante cinétique comprenant le coefficient de diffusion effectif.

Le développement du modèle mathématique décrivant la cinétique d'extraction de l'huile essentielle à partir des baies de genévrier est 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.

La 1<sup>ère</sup> étape est caractérisée par une augmentation rapide du rendement en huile au tout début du processus,

$$t = 0 : q = q_w \text{ ou } q/q_0 = q_w/q_0 = B \quad (\text{II.30})$$

La seconde étape est caractérisée par une augmentation exponentielle lente du rendement en huile avec la progression d'hydrodistillation.

En combinant les équations (II.40) et (II.41), on obtient l'équation décrivant la cinétique de l'extraction de l'huile essentielle suivante :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - B)e^{-Kt} \quad (\text{II.31})$$

Les hypothèses suivantes ont été émises pour établir le bilan massique de l'huile du genévrier dans l'appareil d'hydrodistillation :

1. La pression et la température sont constantes dans l'appareil d'hydrodistillation ;
2. La condensation de la vapeur se produit uniquement dans le condenseur ;
3. L'eau de distillation est saturée par les composés hydrosolubles de l'huile du genévrier ;
4. La masse d'eau (vapeur ou liquide) contenue dans le condenseur, dans les tubes de connexion et dans le séparateur est négligeable devant la masse d'eau contenue dans le ballon d'extraction ;
5. La suspension dans le ballon est parfaitement mélangée ;
6. L'écoulement de la phase vapeur à travers le ballon, les tubes de connexion et le condenseur ainsi que l'écoulement de l'eau condensée à travers le condenseur, le séparateur et les tubes de connexion est considéré comme écoulement piston.

Equation de bilan de matière :

$$\frac{dm}{M} = \frac{HR.F}{M} dt = dq \Rightarrow \frac{m}{M} = q \quad (\text{II.32})$$

$m$  : étant la masse d'huile recueillie dans le séparateur,

$M$  : la masse de la matière végétale

$q$  : le rendement en huile essentielle à un temps  $t$ .

Le modèle proposé est un modèle à deux paramètres, où le 1<sup>er</sup> paramètre,  $b$  caractérise l'étape d'extraction rapide de l'huile, et le 2<sup>ème</sup>,  $k$ , caractérise l'étape d'extraction lente de l'huile.

La forme linéaire de l'équation (II.31) est la suivante :

$$\ln\left(\frac{q_0 - q}{q_0}\right) = \ln(1 - B) - Kt \quad (\text{II.33})$$

### **II.3. Les avantages et les inconvénients des modèles :**

#### **II.3.1. Les avantages :**

##### **II.3.1.1. Modèle de Sovova :**

Le modèle proposé par Sovova permet de distinguer la différence entre le corps dissous des cellules cassées près de la surface du solide où l'huile est facilement accessible et celui dissout des cellules intactes.

##### **II.3.1.2. Modèle de kiran Babu :**

Le modèle de kiran babu est un modèle mathématique simple qui permet de décrire le système d'extraction et donne un bon ajustement des valeurs expérimentales.

##### **II.3.1.3. Modèle de Milojević et al :**

Ce modèle est un modèle simple du premier ordre basé sur la distinction entre l'huile essentielle facilement et difficilement extractible.

#### **II.3.2. Les inconvénients:**

##### **II.3.2.1. Modèle de Sovova :**

Le modèle présenté par Sovova (exponentielle) est valide pour décrire la diffusion de l'huile dans les solides mais seulement pendant des périodes suffisamment longues. Pour les temps courts c'est l'équilibre entre phases (solide, liquide, vapeur) qui prédomine, ce qui implique deux cinétiques différentes.

##### **II.3.2. 2. Modèle de kiran Babu :**

Le modèle de kiran babu est un modèle empirique qui n'est pas basé sur la résolution des équations et l'écriture des bilans de transfert de matière donc ses paramètres n'ont pas de signification physique correspondante à l'extraction.

### **II.3.2.3. Modèle de Milojević et al :**

Milojovic et al. ont considéré qu'il est possible d'épuiser totalement l'huile essentielle contenue dans la matière végétale sans aucune limitation par l'établissement d'équilibres de concentration entre les phases solide, liquide et vapeur.

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons donné un bref aperçu sur la théorie de transfert de matière entre phases pour présenter après les différents modèles mathématiques déjà établi dans le but de décrire les systèmes d'extraction d'huile essentielle par hydrodistillation dont lesquelles les auteurs ont adopté chacun une approche théorique différente.

# **Chapitre III :**

## **Descriptions botaniques des plantes et présentation des cinétiques étudiées**

L'objet de l'étude est de faire une revue sur la modélisation de l'hydrodistillation. Pour y parvenir nous allons dans un premier temps appliquer les différents modèles présentés dans le chapitre II aux résultats expérimentaux relatifs aux cinétiques d'hydrodistillation et rapportés dans des travaux antérieurs.

Dans ce chapitre sont présentées les descriptions botaniques des différentes plantes qui feront l'objet de la modélisation et les conditions opératoires dans lesquelles ont été établies les courbes cinétiques.

### III.1. L'anis vert :

L'anis vert (*Pimpinella anisum L.*) est une plante aromatique annuelle d'environ 60 cm de hauteur appartenant à la famille des *Apiaceae*. Elle est originaire du bassin Méditerranéen et très réputée pour sa propriété à faciliter la digestion, et elle est aussi dotée de propriétés antispasmodiques, anti-inflammatoires antimicrobiennes et anti oxydantes. [17,18,19]

Toute la plante est odorante mais seules les graines sont distillées pour la récupération de l'huile essentielle qui s'accumule dans des canaux sécréteurs (endogène). [20]

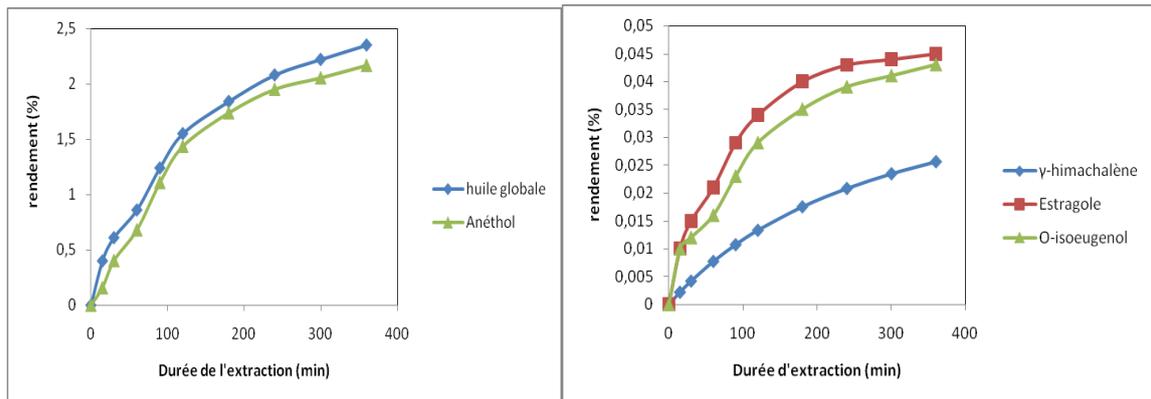
L'huile essentielle est constituée majoritairement de Trans-anéthol (80 à 95%) accompagné d'estragole (1 à 4%), de  $\gamma$ -himachalène, d'anisaldéhyde (0.5 à 0.9%), etc. [21]



**Figure III.1.** Schéma représentatif de *Pimpinella anisum L.*

- **Cinétique d'extraction (Saibi, Benyoussef et al):**

Saibi, Benyoussef et al [22] ont étudié l'extraction de l'huile essentielle d'anis vert par hydrodistillation en faisant appel à un appareil de type Clevenger modifié. La cinétique d'extraction a été établie pour 250g de graines sèches pendant 360 min. Les différents constituants de l'huile ont été évalués par la CPG/SM et de même des courbes présentant l'évolution de la teneur de quatre composés majoritaire représentant 97% de l'huile ont été déterminées.



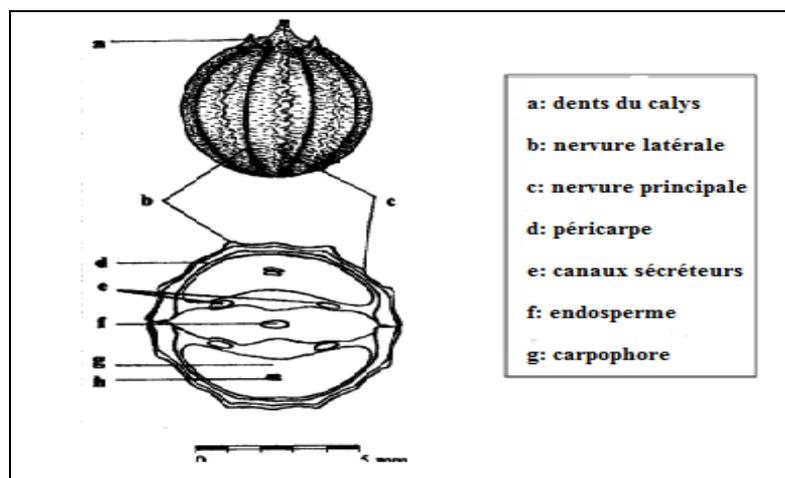
**Figure III.2.** Cinétique d'extraction de l'huile essentielle d'anis et ses composés majoritaires

### III.2. La coriandre (*coriandrum sativum L*) :

La coriandre est une plante annuelle appartient à la famille *Apiaceae*, pouvant atteindre 0,8 m de hauteur. [9]

L'huile essentielle est présente dans les fruits de coriandre à 0,1 jusqu'à 0,2 %, son principal constituant est le linalol ou coriandol atteignant 45 à 85 % ; il est accompagné d' $\alpha$ - pinène, de limonène, de terpène de camphre ; etc. [23]

Les fruits de coriandre possèdent une faible activité spasmolytique et stimulent les sécrétions salivaires et gastriques, favorisant ainsi la digestion. L'huile essentielle présente des propriétés antibactériennes et antifongiques. [9, 24, 25]

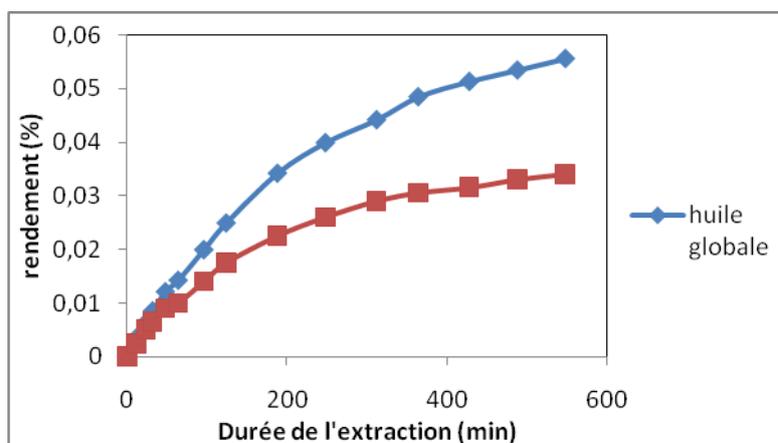


**Figure III.3 :** Fuit de coriandre et sa coupe transversale [26]

- **Cinétique d'extraction (Benyoussef et al) :**

Ces auteurs [13] ont effectué l'hydrodistillation de 60g de graines de coriandre pendant 9h, l'huile entraînée a été séparée du distillat par extraction liquide-liquide au moyen de l'éther diéthylique.

L'analyse de l'huile essentielle obtenue par CG/SM a permis de déterminer l'évolution de la constitution de l'huile en son composé majoritaire, soit le linalol.



**Figure III.4.** Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de coriandre et son composé majoritaire (le linalol)

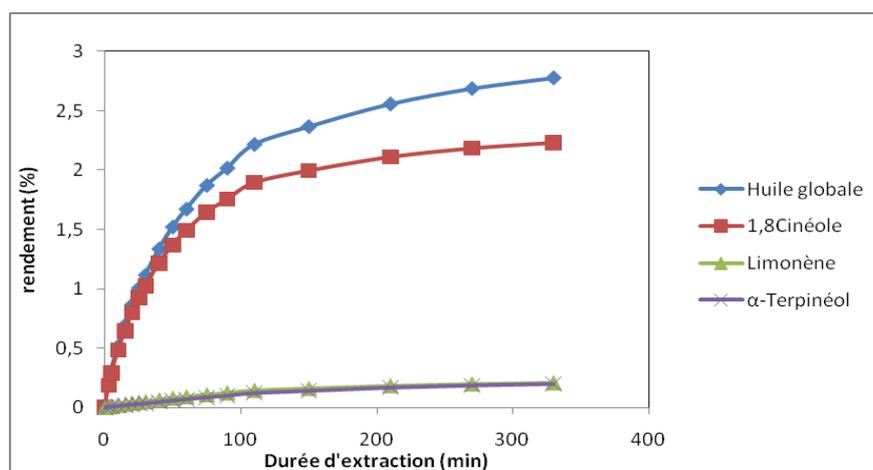
### III.3. L'eucalyptus :

Les eucalyptus sont des arbres appartenant à la famille des myrtacées pouvant atteindre 40m de hauteur. La feuille renferme de 1 à 3% d'huile essentielle dont le constituant principal est le cinéol (eucalyptol). L'huile essentielle contient également de nombreux monoterpènes, diterpènes et sesquiterpènes dont la nature et la concentration varient d'une espèce à l'autre. L'eucalyptol (cinéol) est antiseptique et balsamique, en usage externe et interne, il est également expectorant, désinfectant, bactéricide et sédatif. [27]

L'huile d'eucalyptus est présente dans des poches endogènes vu que les feuilles sont recouvertes d'une épaisse couche cireuse [15].

• **Cinétique d'extraction (Kiran Babu et al):**

Ces auteurs [15] ont effectué l'hydrodistillation de 2 Kg de feuilles fraîches d'*eucalyptus cinerea* pendant 5.5h dans un appareil Clevenger et les prélèvements de l'huile ont été collectés séparément pendant différents intervalles de temps dans le but de déterminer les cinétiques d'évolution de l'entraînement des composés majoritaires représentant 95% de l'huile par GCMS.



**Figure III.5.** Cinétique d'extraction de l'huile essentielle d'*eucalyptus* et ses composés majoritaires

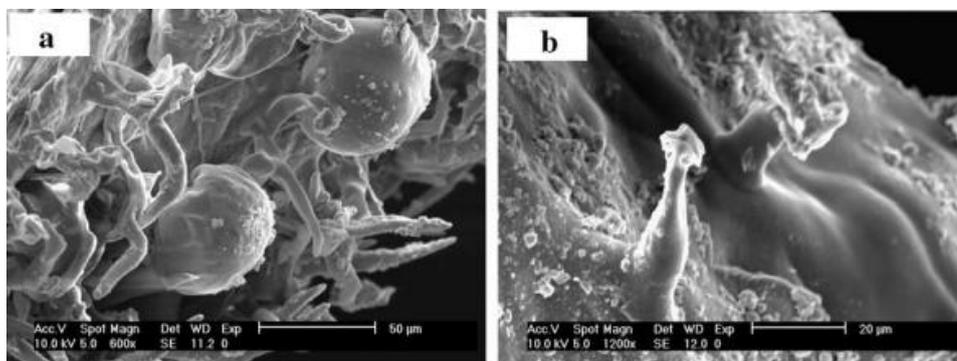
**III.4. Le romarin :**

*Rosmarinus officinales L.* est un sous arbrisseau touffu appartient à la famille des *Lamiaceae* pouvant atteindre jusqu'à 2 m de haut. [9]

L'huile essentielle est présente dans la plante avec des teneurs atteignant 1 à 3%. Sa composition dépend fortement des chimiotypes ainsi du degré de développement de la plante. Ses principaux constituants peuvent être du 1,8-cinéole (teneur entre 3 et 60%), de l' $\alpha$ -pinène (1 à 57%), du camphre (1 à 57%), du bornéol (1 à 18%) etc. [28]

L'huile essentielle de romarin est très utilisée en cas de troubles digestifs, pour améliorer les fonctions hépatiques et biliaires. Le romarin aide à la digestion, traite les céphalées et les migraines, les bronchites, les coliques, les infections des voies respiratoire, les troubles des vois urinaire, etc. [9, 29]

La structure sécrétrice de *Rosmarinus officinales L.* est exclusivement exogène. Ces feuilles sont recouvertes d'une cuticule épaisse et une uni-couche épidermique est présente sur leur surfaces axiales et adaxiale. [30]



**Figure III.6.** Micrographie électronique des feuilles de romarin: (a) trichomes capités non traités; (b) trichomes peltés non traités.[31]

- **Cinétique d'extraction (Charchari et al):**

Ces auteurs [32] ont évalué l'influence de l'utilisation de tensioactif sur le rendement en huile essentielle de romarin en comparant entre le rendement obtenu par hydrodistillation seule pendant 2h 30min et le rendement obtenu par macération préalable à l'hydrodistillation de la matière végétale dans le tensioactif.

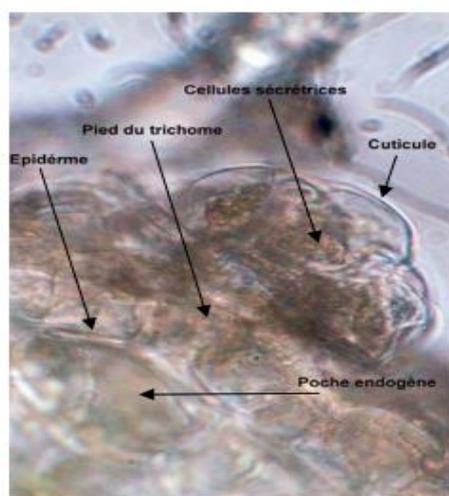
### III.5. Sauge (*Salvia officinalis L.*):

*Salvia officinalis L.* est un sous-arbrisseau buissonnant et persistant appartenant à la famille des Lamiacées, formant une touffe ligneuse pouvant atteindre jusqu'à 80 cm de haut. [9]

L'huile essentielle est présente dans la plante avec des teneurs allant de 1.2 jusqu'à 3.6 %, surtout riche en thuyone (atteignant de 30 à 70%), présence également de camphre (8 à 37%), de 1,8- cinéole (8 à 24%) et de limonène (0.3 à 15%). [33]

L'huile essentielle de sauge est dotée de propriétés antispasmodiques, antisudorales, antimicrobiennes et antioxydantes. [9, 34, 35]

La synthèse et l'accumulation de l'huile essentielle s'effectuent dans des structures histologiques spéciales, localisées à la surface des différents organes de la plante, sites exogènes, et dans des poches, sites endogènes [36, 37], comme il est montré sur la figure ci-dessous :



**Figure III.7 :** Coupe de la feuille de *Salvia officinalis* L. (Gx80)

*Trichome pelté et poche endogène située dans le parenchyme* [36,37]

- **Cinétique d'extraction (Charchari et al):**

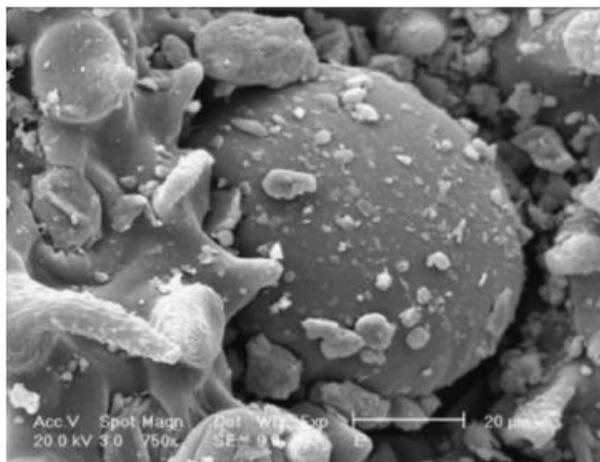
Ces auteurs [32] ont évalué l'influence de l'utilisation de tensioactif sur le rendement en huile essentielle de sauge en comparant entre le rendement obtenu par hydrodistillation seule pendant 3h et le rendement obtenu par macération préalable à l'hydrodistillation de la matière végétale dans le tensioactif.

### **III.6.Thymus (*Thymus vulgaris* L):**

*Thymus vulgaris* L. (thym commun) est une plante aromatique médicinale appartenant à la famille des Labiacée dont l'huile essentielle est très utilisées pour la production de plusieurs produits alimentaires dans le but de leurs procurer un arôme spécifique à cette plante et aussi dans les produits pharmaceutiques pour ses propriétés antiseptiques et antioxydantes [38,39].

L'huile essentielles est présente dans la plante avec des teneurs atteignant 1.5 à 4%. Les constituants principaux sont très différents selon les races chimiques, Nous pouvons citer : le thymol ; le carvacrol, le linalol et le camphre. [40]

L'huile essentielle de *Thymus vulgaris* se situe dans des trichomes glandulaires sur les deux cotés des feuilles de la plante comme il est montré sur la figure III.8 [39].



**Figure III.8.** Micrographie électronique des feuilles de thymus [39]

- **Cinétique d'extraction :**

Ces auteurs [39] ont effectué une étude comparative entre le rendement d'extraction de thym obtenu par hydrodistillation traditionnelle et par hydrodistillation assistée par micro-ondes.

### **III.7. Le genévrier commun (*Juniperus communis* L.) :**

Le genévrier commun faisant partir de la famille des Cupressacées est un arbuste à feuillage persistant dont les baies sont largement utilisées pour produire les parfums, les aromes et les produits pharmaceutiques pour ses diverses propriétés thérapeutiques. [41,42, 43]

Les baies de genévriers comportent des tubercules longitudinaux de formes différentes qui jouent le rôle de réservoirs d'huiles essentielles. [16]

• **Cinétique d'extraction (Milojević et al) :**

Ces auteurs [16] ont étudié l'influence du débit d'hydrodistillation et du ratio matière végétale- eau sur le rendement en huile essentielle des baies de genévrier en établissant différentes cinétiques d'extraction.

Les baies (364 ou 1000g) sont au début introduites dans un malaxeur avec de l'eau distillée avant l'introduction de la patate obtenue dans un appareil de distillation de type Clevenger.

Les différents débits d'hydrodistillation ont été obtenus par variation de la capacité de chauffage du manteau.

**Conclusion :**

Les huiles essentielles sont présentes dans la matière végétale en très faible quantité et leur extraction nécessite de longues durées d'extraction. A cet effet la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de ces huiles est nécessaire pour la généralisation des résultats expérimentaux et permettre l'optimisation des procédés d'extraction.

# **Chapitre IV :**

## **Application des modèles mathématiques et vérification des hypothèses émises**

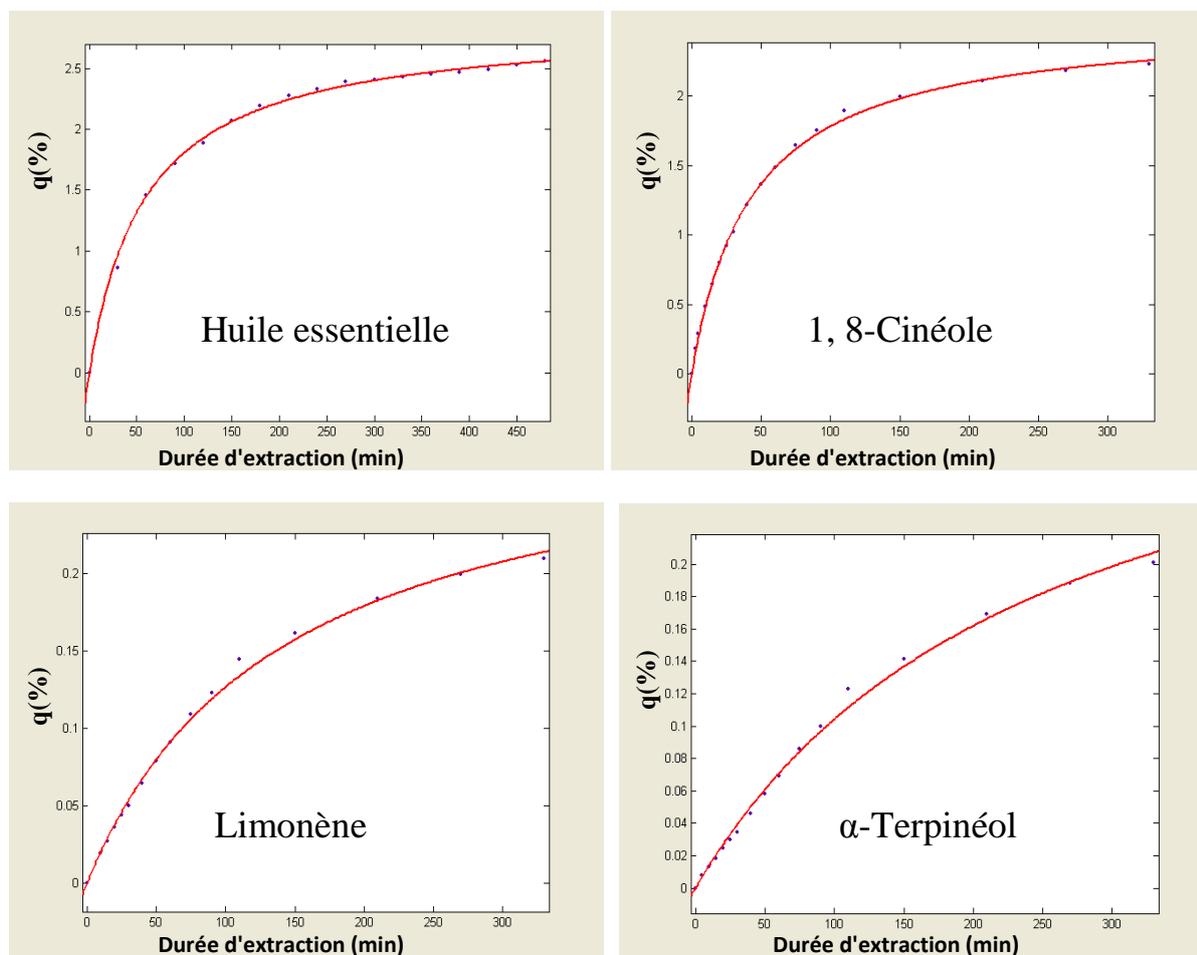
Plusieurs modèles ont été rapportés dans la bibliographie pour décrire le processus d'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation. Les auteurs ont entrepris différentes approches admettant toutes l'hypothèse considérant l'huile globale comme étant un pseudo constituant unique avec des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes et ce, malgré la diversité de la composition de l'huile extraite et sa variation au cours de l'extraction.

Cette hypothèse semble être primordiale pour l'établissement d'un modèle décrivant le transfert de matière solide-liquide. Nous avons ainsi porté notre attention sur l'étude de sa validité.

### IV.1. Modèle de Kiran Babu:

Kiran Babu et al [15] ont proposé une équation empirique similaire à l'équation d'adsorption de Langmuir. Les auteurs de ce modèle ont aussi considéré l'huile essentielle comme un pseudo composé unique de propriétés physiques et diffusionnelles moyennes. Dans le but de la vérification de cette hypothèse nous avons appliqué cette équation aux cinétiques d'hydrodistillation des constituants majoritaires des huiles essentielles de l'huile essentielle anis et d'eucalyptus.

L'application de l'équation de Kiran Babu aux cinétiques d'hydrodistillation de l'huile essentielle d'eucalyptus et de ses principaux constituants majoritaires a donné les résultats représentés par les courbes de la figure ci-dessous :



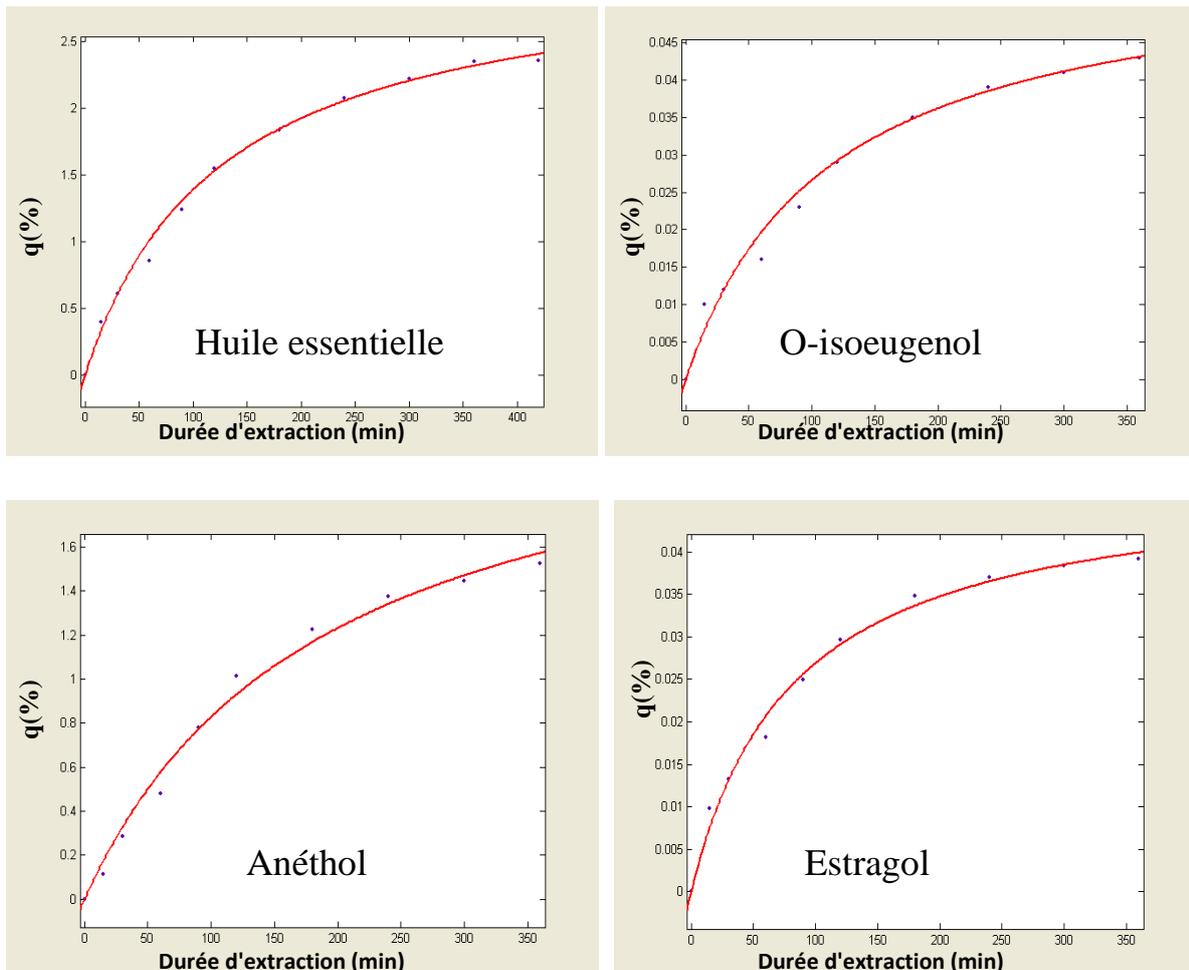
**Figure IV.1.** Simulation de la cinétique d'hydrodistillation l'huile essentielle d'eucalyptus est de ses constituants majoritaires par le modèle de Kiran Babu et al

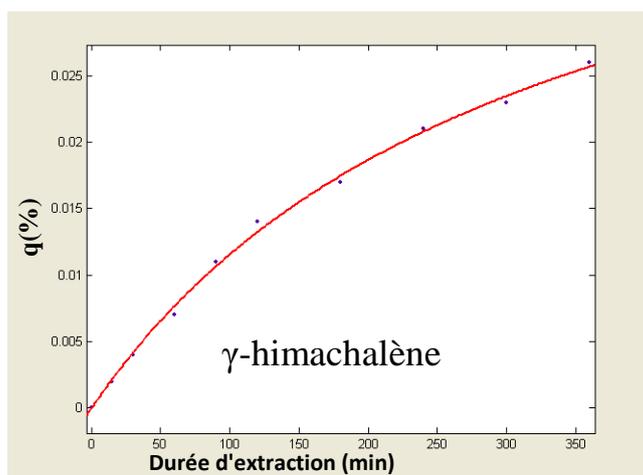
Les paramètres du modèle estimés par la minimisation de la somme des carrés des erreurs entre les valeurs expérimentales et les prédictions données par le modèle sont représentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau IV.1.** Les paramètres du modèle pour l'huile d'eucalyptus et ses constituants

Paramètres	Huile essentielle	Limonène	1,8Cinéole	$\alpha$ -Terpinéol
q	2.868	0.3052	2.549	0.3616
b	58.530	140.6	42.96	246.5
R <sup>2</sup>	0.9984	0.9969	0.9991	0.9958

La simulation de la cinétique d'hydrodistillation l'huile d'anis et de ses principaux constituants par le modèle de Kiran Babu [15] nous a donné les résultats suivants :





**Figure IV.2.** Simulation de l'extraction de l'huile d'anis et ses constituants majoritaires par le modèle de Kiran Babu

Nous avons porté sur le tableau ci-dessous, les différents paramètres du modèle :

**Tableau IV.2.** Les paramètres du modèle pour l'huile d'anis et ses composés.

Paramètres	HE	Estragol	Anéthol	O-isoegenol	$\gamma$ -himachalène
q	3.118	0.04895	2.401	0.05651	0.04834
b	123.7	81.86	189.5	111.700	317.6
R <sup>2</sup>	0.9965	0.9916	0.9885	0.9960	0.9973

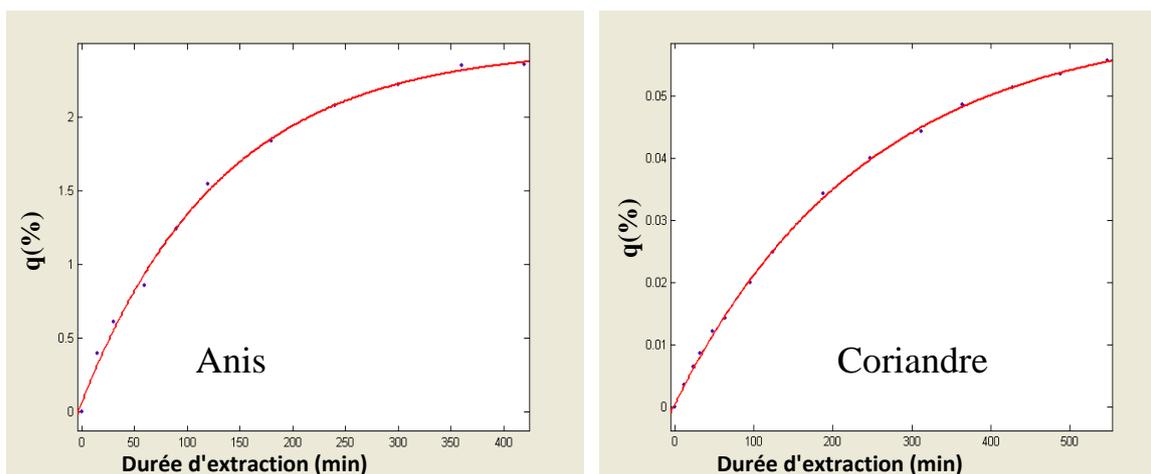
L'application de ce modèle aux huiles essentielles d'eucalyptus et d'anis vert et à leurs principaux constituants représentant dans chaque cas plus de 95% soit la quasi-totalité de l'huile, a fourni des valeurs pour les paramètres du modèle, et en particulier la grandeur b, dans le cas de l'huile essentielle et des constituants sont loin d'être comparables pour les deux espèces considérées. Ces différences dans les valeurs des paramètres ne peuvent être que la conséquence d'une différence dans les propriétés physiques et diffusionnelles. Cette constatation permet de remettre en cause l'hypothèse admise par l'ensemble des auteurs et qui considère l'huile essentielle comme un composé unique avec des propriétés diffusionnelles moyennes et constantes pendant l'extraction.

## IV.2. Modèle de Milojević et al:

Milojević et ses collaborateurs [16] ont établi un modèle mathématique semblable au modèle de premier ordre en introduisant un paramètre B qui suppose une quantité d'huile de surface extractible quasi instantanément et un rendement non nul à l'instant initial. Ces auteurs ont aussi considéré que l'hydrodistillation permet l'épuisement total de la matière végétale de son huile, ce qui implique aucune limitation par l'établissement d'équilibres de concentration entre les phases solide, liquide et vapeur et le rendement en huile doit atteindre une même valeur limite considérée comme étant la quantité initiale de l'huile contenue dans la matière végétale et ce, quelque soit le débit spécifique de vapeur (masse de vapeur par unité de masse de végétal et par unité de temps) et quelque soit « l'hydromodule » (volume d'eau par unité de masse de matière végétale). Cette partie du travail se propose de vérifier la validité de ces hypothèses.

### VI.2.1. Application du modèle de Milojević à la cinétique d'extraction de plantes de différentes structures sécrétrices :

Les simulations effectuées sur les cinétiques d'entraînement de l'huile essentielle d'anis, coriandre, eucalyptus, thym, romarin et de sauge par le modèle de Milojević sont présentées sur les figures ci-dessous :



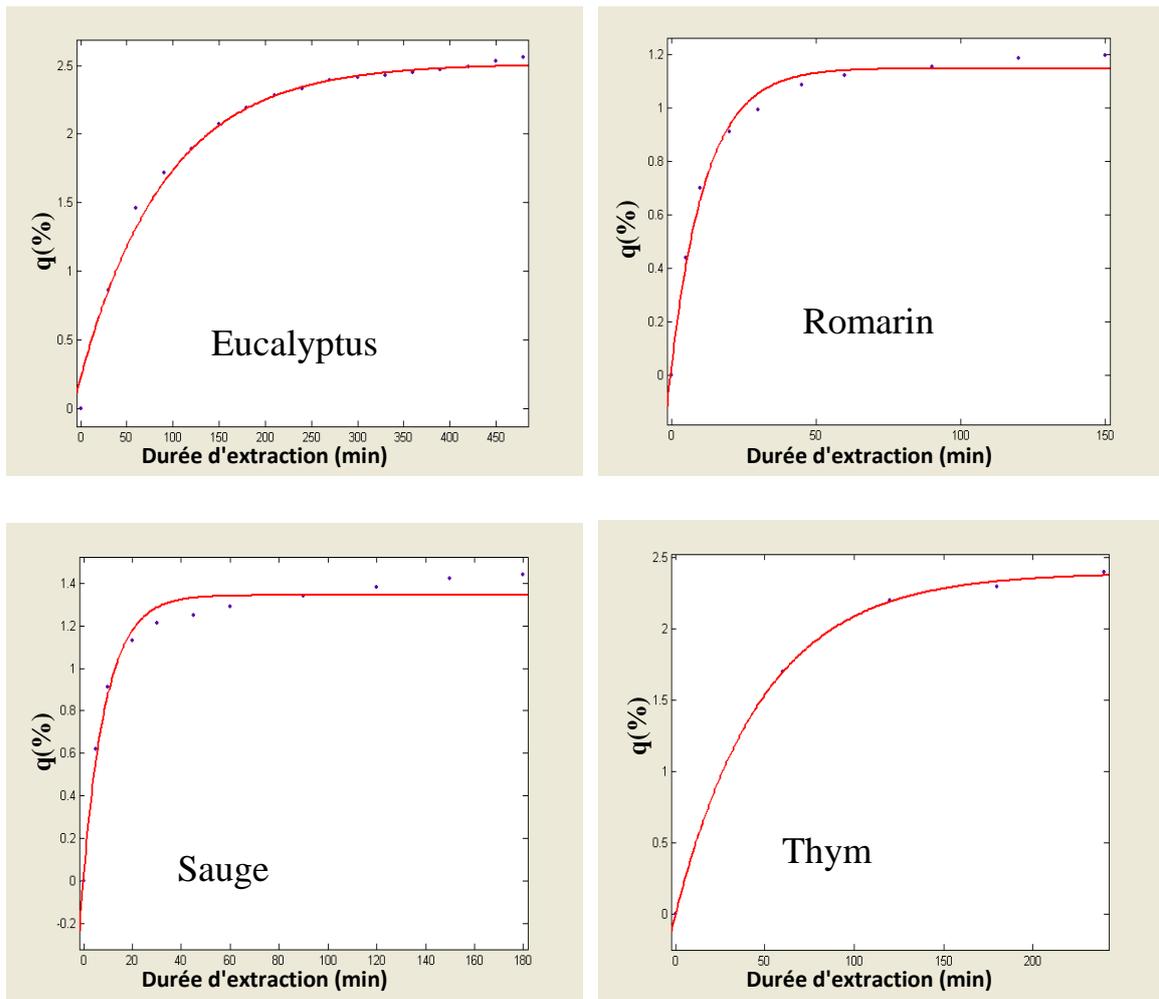


Figure VI.3. Simulation de l'extraction des différentes huiles par le modèle de Milojević

Nous avons porté sur le tableau ci-dessous, les différents paramètres du modèle :

**Tableau IV.3.** Paramètres évalués à l'aide du modèle de Milojević.

Structure sécrétrice	Nom de l'huile	$q_0$	B	k	R <sup>2</sup>
Endogènes	Anis	2.478	0.02705	0.007546	0.9963
	Coriandre	0.06192	0.008083	0.004128	0.9995
	Eucalyptus	2.511	0.09223	0.01086	0.9975
Exogènes	Romarin	1.148	0.02596	0.08266	0.9895
	Thym	2.393	0.000154	0.02063	0.9995
Mixte	Sauge	1.343	0.02513	0.1044	0.9765

Notre approche pour la validation de cette hypothèse repose sur le fait que nous avons considéré deux familles d'espèces, celles à dépôts endogènes comme l'anis, la coriandre et l'eucalyptus et celles à majorité d'huile superficielle comme le romarin, la sauge ou le thym. Selon les auteurs de ce modèle on devrait avoir des valeurs du paramètre B, plus élevées dans le cas des espèces à huile superficielle. Les résultats obtenus montrent le contraire et remettent en cause la signification physique donnée aux paramètres du modèle par ses auteurs.

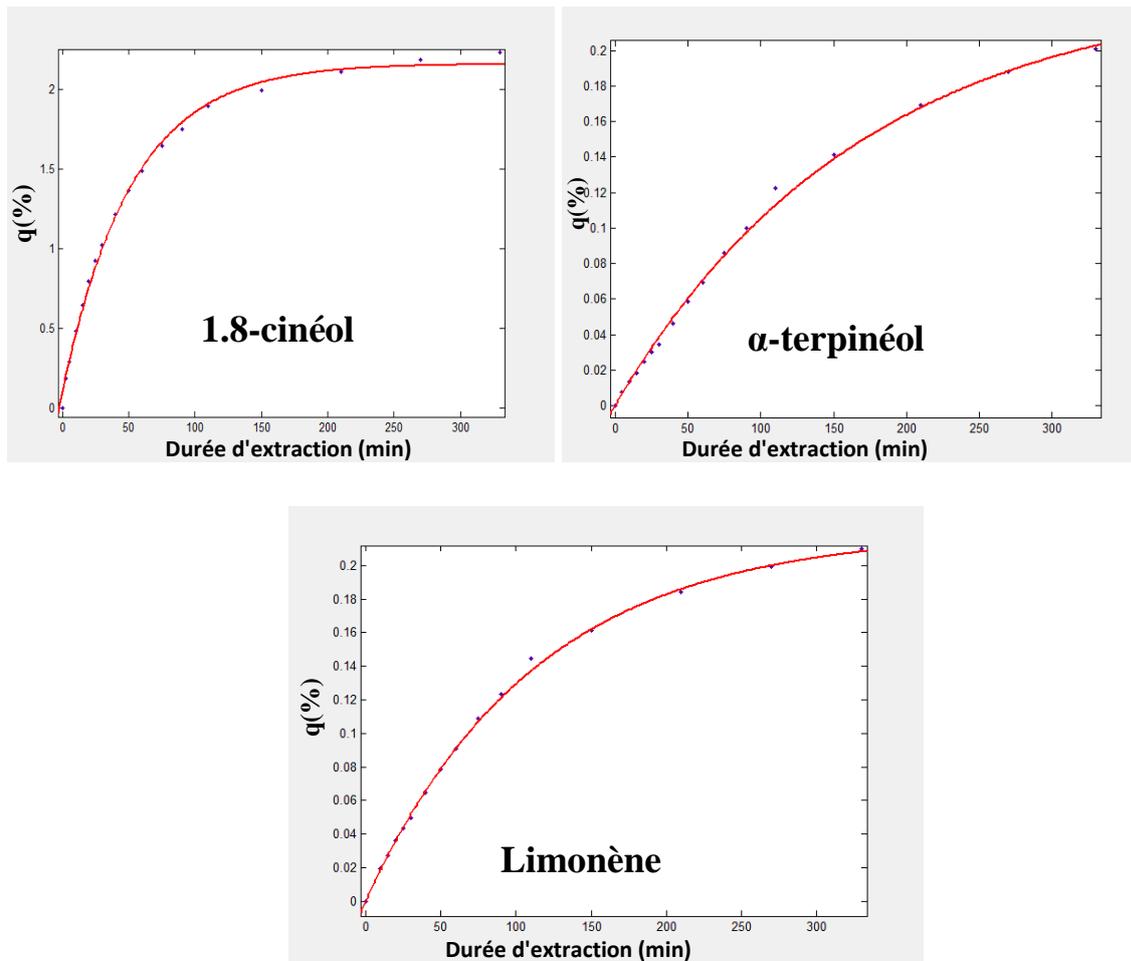
En effet les valeurs portées sur le tableau IV.3 montrent que ce paramètre a une valeur très faible pour le thym avec des poils sécréteurs (Figure III.8), alors que les espèces à dépôt endogènes telles que la coriandre ou l'anis donne des valeurs plus élevées.

D'autre part, nous obtenons des valeurs comparables du paramètre B dans le cas du romarin, la sauge et l'anis qui présentent des localisations différentes des dépôts de l'huile essentielle.

Ces résultats permettent de mettre en cause la validité du modèle est montre que le paramètre B n'exprime pas en réalité la facilité de l'extraction.

### IV.2.2. Application du modèle de Milojević aux cinétiques d'extraction des composés d'eucalyptus et d'anis :

Les simulations par le modèle de Milojević des cinétiques d'extraction des composés majoritaire de l'huile d'eucalyptus sont représentées dans la figure ci-dessous:

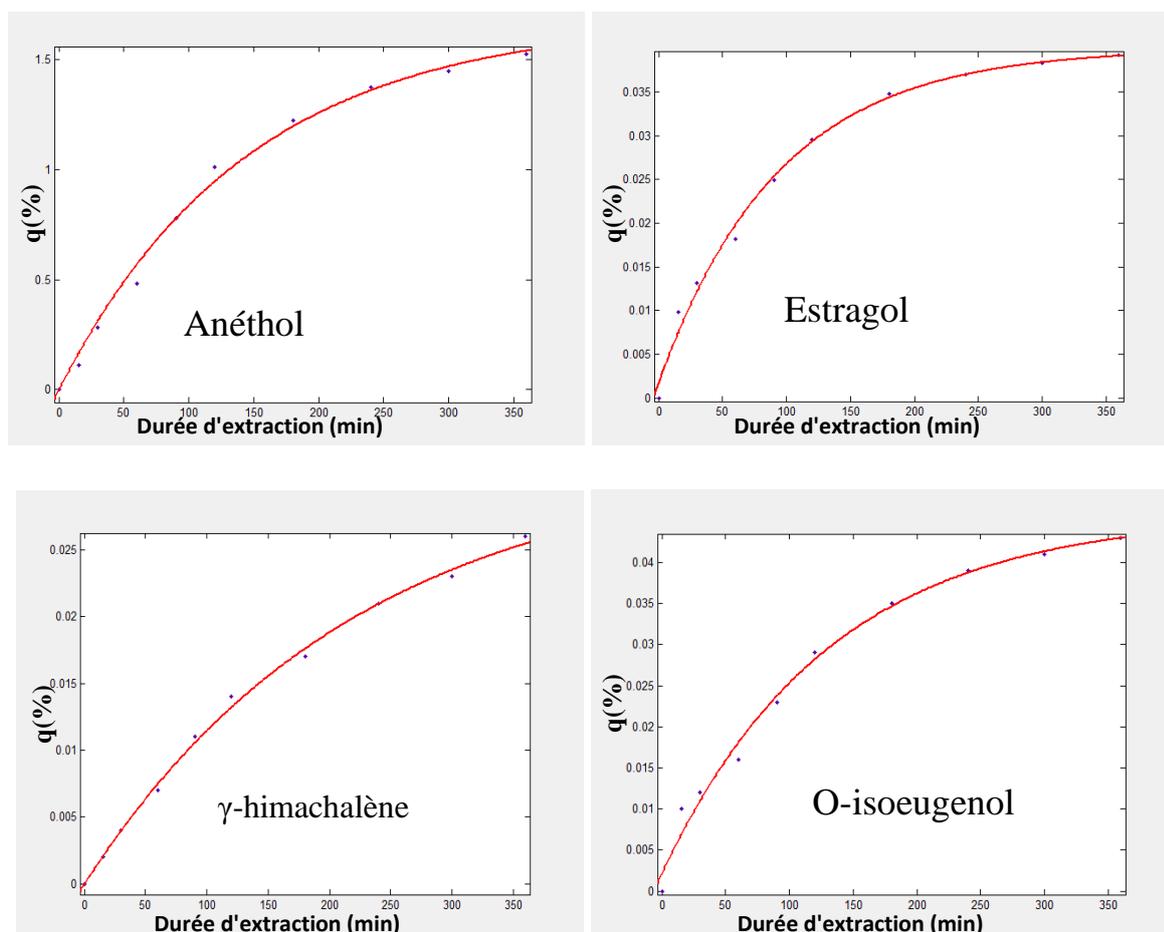


**Figure IV.4.** Simulation de l'extraction des constituants majoritaires de l'huile d'eucalyptus par le modèle de Milojevic

**Tableau IV.4.** Les paramètres du modèle de Milojević pour les composés majoritaire de l'huile essentielle d'eucalyptus

Paramètres	Limonène	1,8-Cinéol	$\alpha$ -Terpinéol	Huile essentielle
B	$2.34 \cdot 10^{-09}$	0.04725	$2.22 \cdot 10^{-14}$	0.09223
k	0.008889	0.01914	0.005902	0.01086
$q_0$	0.2199	2.162	0.2364	2.511
$R^2$	0.9994	0.9967	0.9981	0.9975

L'application du modèle de Milojević aux cinétiques d'extraction des composés majoritaires de l'huile d'anis a donné les résultats représentés par la figure ci-dessous:



**Figure IV.5.** Simulation de l'extraction des constituants majoritaires de l'huile d'anis par le modèle de Milojevic

**Tableau IV.5.** Les paramètres du modèle de Milojević pour les constituants d'Anis.

Paramètres	Estragol	Anéthol	O-isoeugenol	$\gamma$ -himachalène	Huile essentielle
B	0.0444	$2.22 \cdot 10^{-14}$	0.0436	0.0318	0.02705
k	0.01069	0.006917	0.007576	0.004493	0.007546
$q_0$	0.03998	1.679	0.04583	0.03178	2.478
R <sup>2</sup>	0.9923	0.9927	0.9893	0.9974	0.9963

Nous constatons d'après les valeurs des tableaux (IV.4) et (IV.5), que les paramètres du modèle de Milojević obtenues pour les constituants des deux huiles essentielles ne sont pas comparables et variables d'un composé à un autre. Ces résultats viennent fragiliser aussi l'hypothèse qui consiste à considérer l'huile essentielle comme un composé unique.

#### IV.2.3. Comparaison entre le modèle de Milojević et le modèle de premier ordre :

Spiro et Kandiah [44] ont proposé un simple modèle cinétique de 1<sup>er</sup> ordre pour simuler l'extraction de l'huile essentielle à partir du gingembre. L'équation de ce modèle est la suivante :

$$q(t) = q_{\infty}(1 - A \exp(-kt)) \quad (\text{IV.1})$$

$q_{\infty}$  : le rendement maximal en huile essentielle pouvant être obtenu.

Nous avons donné ci-dessous, un tableau comparatif entre les paramètres du modèle de Milojević et le modèle de premier ordre :

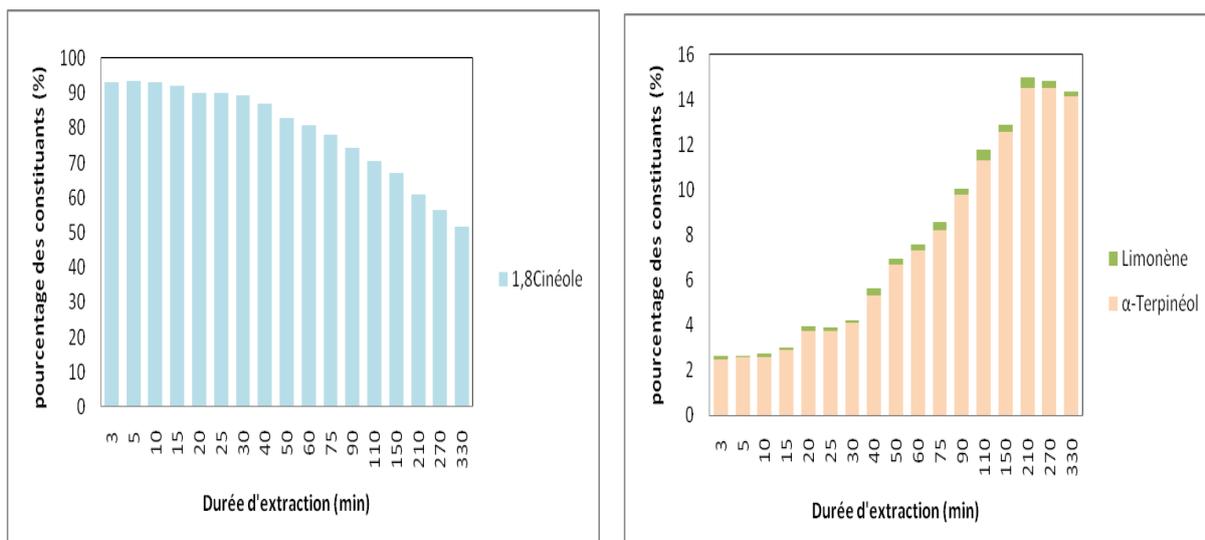
**Tableau IV.6.** Comparaison entre le modèle de Milojević et le modèle de 1<sup>er</sup> ordre

Matière végétale	Modèle de Milojević			Modèle de 1er ordre		
	$q_0$	1-B	k	$q_\infty$	A	k
Anis	2.478	0.9729	0.007546	2.478	0.9729	0.007546
Coriandre	0.06192	0.9919	0.004128	0.0619	0.9919	0.004128
Eucalyptus	2.511	0.9078	0.010860	2.5110	0.9078	0.01086
Romarin	1.148	0.9740	0.08266	1.1480	0.9740	0.08266
Sauge	1.343	0.9749	0.10440	1.3430	0.9749	0.1044
Thym	2.393	0.9998	0.020630	2.3930	0.9998	0.02063

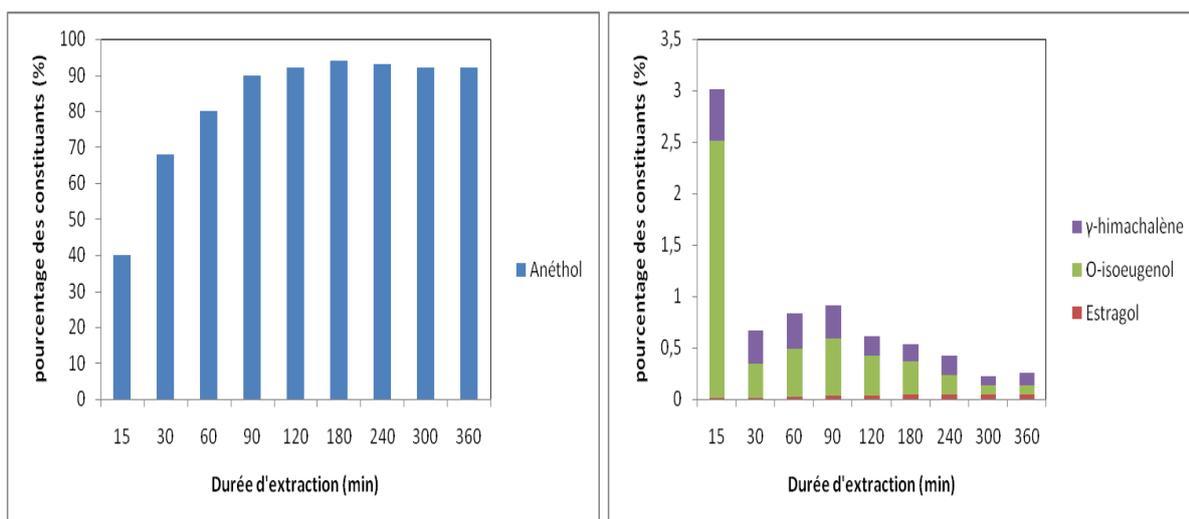
Les résultats présentés dans le tableau montrent avec précision que le modèle établi par Milojević et al est identique au modèle de premier ordre avec  $A = (1-B)$ .

### IV.3. Influence de la composition sur la structure du modèle :

Sur la figure ci-dessous nous avons représenté sous forme d'histogramme l'évolution de la composition de l'huile essentielle d'anis et d'eucalyptus en leurs composés majoritaires durant l'hydrodistillation.



**Figure IV.6.** Evolution de la composition de l'huile essentielle d'eucalyptus durant l'hydrodistillation



**Figure IV.7.** Evolution de la composition de l'huile essentielle d'eucalyptus durant l'hydrodistillation

En examinant les histogrammes portés sur les figures IV.6 et IV.7 la première constatation à faire est le fait que la composition globale de l'huile essentielle est variable au cours du processus d'extraction. Ces variations dans la composition ne plaident pas en faveur du fait de considérer des propriétés physiques et diffusionnelles constantes pour un mélange à composition variable dans le temps et encore moins en faveur d'une hypothèse qui considère ce mélange à composition évolutive comme étant un composé unique.

Pour prendre en considération ces résultats, les différents modèles doivent être reformulés sous forme d'une somme où chaque terme correspond à l'équation du modèle appliqué à un seul composé, comme il est indiqué ci-dessous pour le modèle de premier ordre :

$$q(t) = \sum_{i=1}^n q_{i\infty} (1 - A_i \exp(-k_i t)) \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

$q_{i\infty}$ : le rendement maximal en constituant  $i$  pouvant être obtenu ;

$A_i$  : Constante du modèle pour le constituant  $i$  ;

$k_i$  : constante de temps du constituant  $i$  ;

$n$  : nombre de constituants ;

L'expression IV.2 montre que le modèle comporte plusieurs termes exponentiels qui ne peuvent être réduits en un seul que dans le cas où les valeurs des  $k_i$  sont du même ordre. Alors que l'application du modèle de premier ordre pour les constituants d'anis et d'eucalyptus a donné des valeurs non comparables pour cette grandeur.

Suite à ces constatations, nous nous sommes intéressés au modèle à deux constantes de temps rapporté par Sovova et al [12].

Dans ce but et en premier lieu, nous avons procédé à la répartition des composés de trois différentes huiles essentielles en deux familles distinctes tout en se référant aux figures III.2, III.4 et III.5 :

- **Pour l'eucalyptus :**

famille1 : 1,8 Cinéole (composé majoritaire) ;

famille2 : Limonène +  $\alpha$ -Terpinéol + (composés secondaires).

- **Pour l'anis :**

famille1 : Anéthol (composé majoritaire)

famille2 : Estragol + O-isoeugenol +  $\gamma$ -himachalène (composés secondaires).

- **Pour la coriandre :**

famille1 : Linalol (composé majoritaire)

famille2 : Reste de l'huile (constituants secondaires)

En deuxième lieu, nous avons appliqué le modèle donné par l'équation IV.2 aux deux familles (soit le modèle de contribution des constituants simplifié MCCS) [45] pour chaque plante tout en le comparant avec le modèle de Sovova appliqué à l'huile globale. Les résultats sont donnés ci-dessous :

- **Eucalyptus :**

Cette façon d'opérer nous a permis de décrire l'évolution du rendement en huile d'eucalyptus en fonction du temps par les deux équations suivantes :

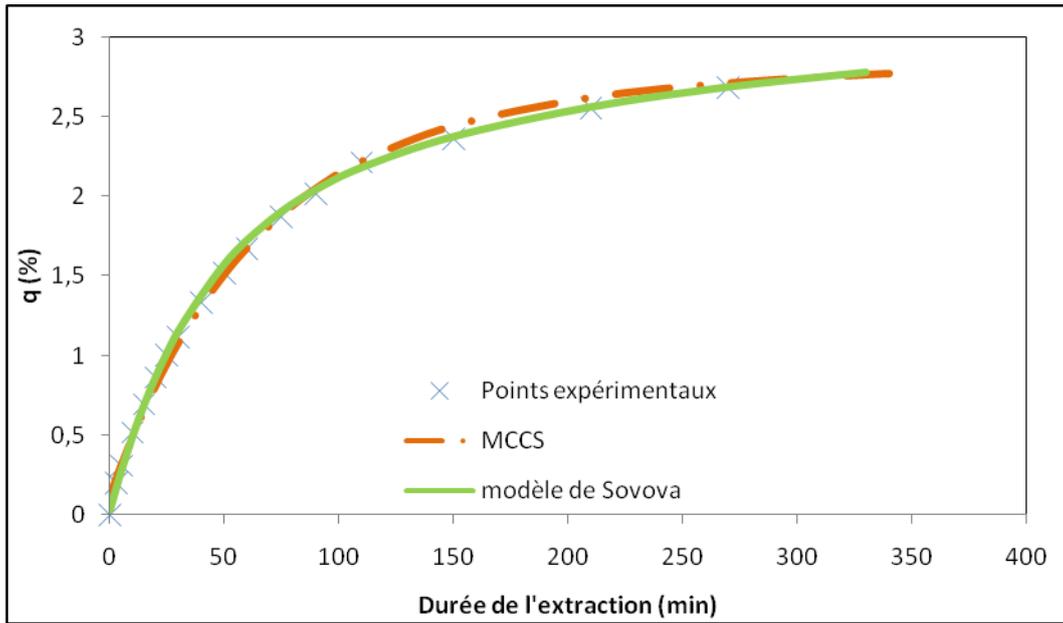
Pour le modèle de contribution des constituants simplifié :

$$q = 2.8769(1 - 0.2252 e^{-0.005572t} - 0.7327 e^{-0.01766t}) \quad (\text{IV.3})$$

Et la simulation de l'extraction de l'huile d'Eucalyptus par le modèle de Sovova a donné l'équation:

$$q = 3.037(1 - 0.455 e^{-0.00503t} - 0.555 e^{-0.02795t}) \quad (\text{IV.4})$$

Sur la figure (IV.8), nous avons représenté les courbes relatives aux équations (IV.3), (IV.4) et les points expérimentaux.



**Figure IV.8.** Simulation comparative de l'hydrodistillation de l'huile essentielle d'Eucalyptus.

- **Coriandre :**

Les deux modèles appliqués à l'huile de coriandre sont représentés par les équations suivantes :

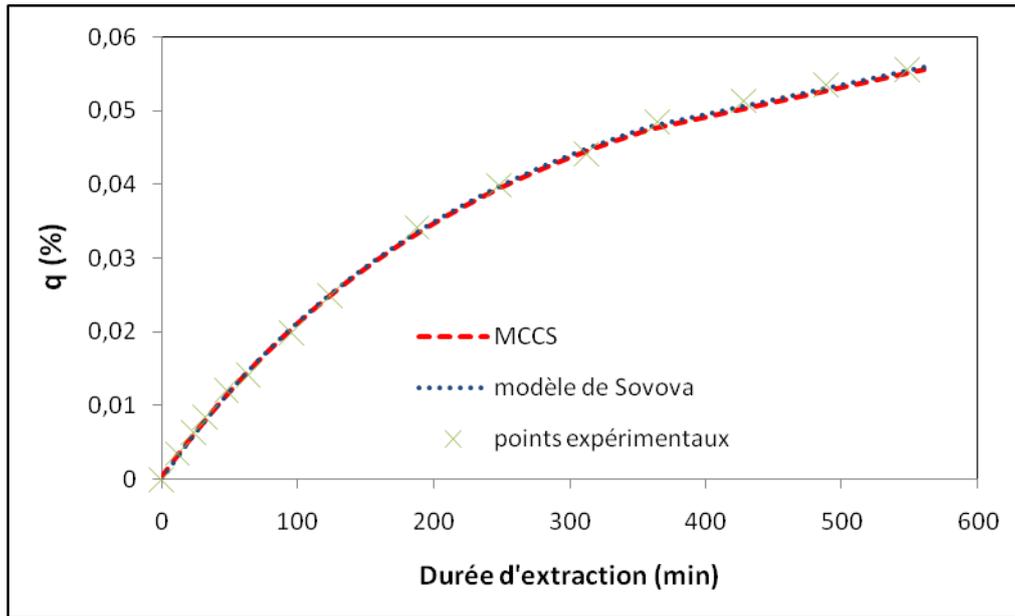
Le modèle de contribution des constituants simplifié :

$$q = 0,06426 (1 - 0,54828 e^{-0,005222t} - 0,4474 e^{-0,0026t} ) \quad (\text{IV.5})$$

Le modèle de Sovova :

$$q = 0,06263 (1 - 0,02841 e^{-0,01748t} - 0,9716 e^{-0,003955t} ) \quad (\text{IV.6})$$

Sur la figure (IV.9), nous avons représenté les courbes relatives aux équations (IV.5), (IV.6) et les points expérimentaux.



**Figure IV.9.** Simulation comparative de l'hydrodistillation de l'huile essentielle de coriandre.

- **Anis :**

Les deux modèles appliqués à l'huile d'anis sont représentés par les équations suivantes :

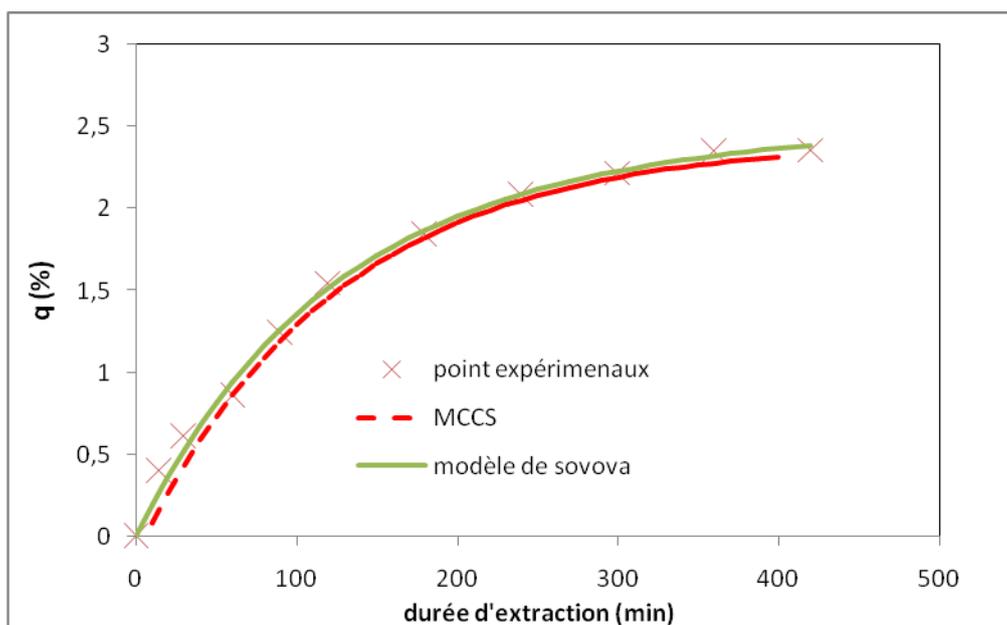
**Le modèle de contribution des constituants simplifié :**

$$q = 2,4171 (1 - 0,04679e^{-0,007279t} - 0,9979 e^{-0,008101t} ) \quad (IV.7)$$

Le modèle de Sovova :

$$q = 2.640 (1 - 0,1869 e^{-0,002049t} - 0,8131 e^{-0.00833t} ) \quad (IV.8)$$

Nous avons reproduit sur la figure (IV.10), les courbes correspondant aux équations (IV.7), (IV.8) et les points expérimentaux.



**Figure IV.10.** Simulation comparative de l'hydrodistillation de l'huile essentielle d'anis.

Globalement, nous avons constaté en analysant soigneusement les courbes générées par les deux modèles, que celles-ci se confondent et adoptent bien l'ensemble des points expérimentaux malgré que les paramètres obtenus par simulation des deux modèles restent assez différents, en particulier dans le cas de la coriandre et de l'anis.

### Conclusion :

Dans le présent chapitre nous nous sommes investies dans une étude examinatrice dont le résultat laisse supposer que l'argument justifiant l'utilisation des modèles à plus d'une constante de temps, apparemment plus précis, serait dû à la composition de l'huile et pas uniquement à l'existence de cellules cassées et entière comme rapporté par sovova et al. [12] ou à cause d'une étape de libération de l'huile (réaction chimique) avant sa diffusion à travers la matrice végétale comme cité dans les travaux de Benyoussef et al. [13].

# **Chapitre V :**

## **Formulation d'un modèle mathématique pour l'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation**

Dans le cadre de ce travail nous allons essayer de formuler un modèle mathématique applicable à l'hydrodistillation par cohobage basé sur le concept de considérer qu'une partie de l'huile essentielle serait localisée dans des cellules entières à l'intérieur de la plante difficilement accessibles avec une diffusion lente, alors que l'autre fraction se trouvant à la surface de la matière végétale cas des cellules cassées ou des trichomes glandulaires plus facilement accessible à partir des quelles l'huile peut être instantanément libérée.

Nous pouvons donc considérer l'occurrence de deux processus d'extraction simultanés : un processus d'extraction très rapide à partir de l'huile superficielle, et un processus de diffusion plus lent à travers le solide. La première période serait gouvernée par l'équilibre entre phases alors que la seconde période serait régie par la diffusion interne à travers le solide.

### V.1. Hypothèses du modèle :

Afin de décrire le transfert de matière, lors du processus de l'hydrodistillation, plusieurs hypothèses simplificatrices sont prises en considération ;

- L'huile essentielle sera considérée comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes. Ce qui revient à dire que le soluté est considéré comme ayant la même propriété diffusionnelle, bien qu'il soit en réalité composé d'une grande variété de constituants.
- Les particules ont la même taille, la même forme, et possèdent le même contenu d'huile initialement;
- Initialement, une fraction d'huile essentielle est présente à la surface du substrat végétal, alors que l'autre fraction se situe à son intérieur ;
- Le système se comporte comme un lit fluidisé (les particules solides ne se touchent pas et sont en suspension dans le liquide) à trois phases (solide, liquide et vapeur). On pourra ainsi supposer que les phases liquides et solides sont parfaitement mélangées, alors que la phase gazeuse pourra être supposée en écoulement piston.
- La résistance au transfert de matière est supposée négligeable dans l'eau bouillante et la phase vapeur et ainsi l'équilibre est établi quasi instantanément entre les phases :

$$x_v = k_v x_e = k_v k_e x_c \quad (V.1)$$

$x_v$  : la concentration massique de l'huile dans la phase vapeur (masse d'huile/masse de vapeur) ;

$x_e$  : la concentration massique de l'huile dans l'eau bouillante (masse d'huile/ masse d'eau) ;

$x_c$  : la concentration massique de l'huile superficielle à l'instant t (masse d'huile / masse de matière végétale) ;

$k_e$  : le coefficient de partage du soluté entre l'huile superficielle et l'eau bouillante.

$k_v$  : le coefficient de partage vapeur- liquide.

$x_s$  : concentration massique de l'huile hydrosoluble présente dans le flux de cohobage (masse d'huile/masse d'eau) ;

$Q$  : débit massique de vapeur (masse de vapeur/temps);

$N$  : masse de la matière végétale dans le ballon (masse).

$y$  : le rendement en huile essentielle (masse d'huile extraite/masse de matière végétale) ;

- La concentration massique du soluté présent dans le flux de cohobage sortant du séparateur est considérée constante durant tout le processus (eaux de distillation saturées en huile hydrosoluble). Le rendement en huile essentielle collectée dans le séparateur est alors donné par l'expression suivante :

$$y(t) = \frac{Q}{N} \int_0^t (x_v - x_s) dt \quad (\text{V.2})$$

## V.2. Théorie :

### V.2.1.Expression du rendement en huile superficielle :

La dérivation de l'équation (V.2) donne :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{Q}{N} (x_v - x_s) \quad (\text{V.3})$$

Pour les temps initiales (début de l'hydrodistillation) on peut considérer que :  $x_s$  est de valeur négligeable ( $x_s = 0$ ).

D'autre part, nous pouvons constater que dans la plupart des cinétiques d'extraction les courbes cinétiques représentent une branche linéaire pour les temps faibles.

Donc nous avons :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{Q}{N} x_v \quad (\text{V.4})$$

qui donne une valeur constante ;

On peut conclure donc que :  $x_v$  est de valeur constante pour l'ensemble de ces points. L'expression du rendement en huile superficielle  $y_c$  peut être simplifiée ainsi :

$$y_c(t) = \frac{Q}{N} x_v t \quad (\text{V.5})$$

D'autre part en considérant les équilibres thermodynamiques entre phases nous avons :

$$k = k_v k_e \quad (\text{V.6})$$

$$x_v = kx_c = k(x_{c0} - y_c) = \frac{y_c N}{Qt} \quad (\text{V.7})$$

Après développement, nous avons :

$$y_c(t) = \frac{x_{c0} t}{t + b} \quad (\text{V.8})$$

Avec :

$$b = \frac{N}{kQ} \quad (\text{V.9})$$

### V.2.2. Expression du rendement en huile interne:

Pour l'huile interne nous avons considéré que la diffusion du soluté à partir des cellules intactes suit la loi de premier ordre établie par Spiro et Kandiah [44] , qui ont montré que pour une masse donnée de particules en contact avec un fluide d'extraction, la concentration  $y$  du soluté extraite augmente jusqu'à atteindre une concentration d'équilibre  $y_\infty$  suivant l'équation donnée ci-dessous :

$$y(t) = y_\infty (1 - A \exp(-Kt)) \quad (\text{V.10})$$

Avec :

K: constante de temps correspondant à la cinétique de premier ordre (temps<sup>-1</sup>) ;

A: constante du modèle dont la valeur est déterminée à partir des conditions initiales;

Pour l'évolution de l'extraction de l'huile qui diffuse de l'intérieur, nous allons adopter l'équation suivante :

$$y_d(t) = y_{d\infty} (1 - A \exp(-Kt)) \quad (\text{V.11})$$

$y_d$ : rendement à partir des cellules internes (masse d'huile/ masse de matière végétale) ;

$y_{d\infty}$  : concentration massique finale correspondant à l'étape de diffusion (masse d'huile/ masse de matière végétale);

De plus, pour l'hydrodistillation nous avons :

$$t = 0; y_d = 0$$

Alors le rendement à partir des cellules internes pourra être donné par l'expression suivante :

$$y_d(t) = y_{d\infty} (1 - \exp(-Kt)) \quad (\text{V.12})$$

Le modèle globale est donc exprimé par la somme des deux termes exprimés par les expressions (V.8) et (V.12) :

$$y(t) = \frac{x_{c0}t}{t+b} + y_{d\infty} (1 - \exp(-Kt)) \quad (\text{V.13})$$

La valeur maximale du rendement pouvant être obtenue après établissement d'équilibre et donnée pour :

$$t \rightarrow \infty$$

Alors :

$$y_{\infty} = x_{c0} + y_{d\infty} \quad (\text{V.14})$$

Soit :

$$f = \frac{x_{c0}}{y_{\infty}} \quad \text{et} \quad f' = \frac{y_{d\infty}}{y_{\infty}}$$

Avec :

$$f' = 1 - f \quad (\text{V.15})$$

Le modèle peut donc être réécrit comme suit :

$$y(t) = y_{\infty} \left( \frac{f \times t}{t + b} + (1 - f)(1 - \exp(-Kt)) \right) \quad (\text{V.16})$$

Avec :

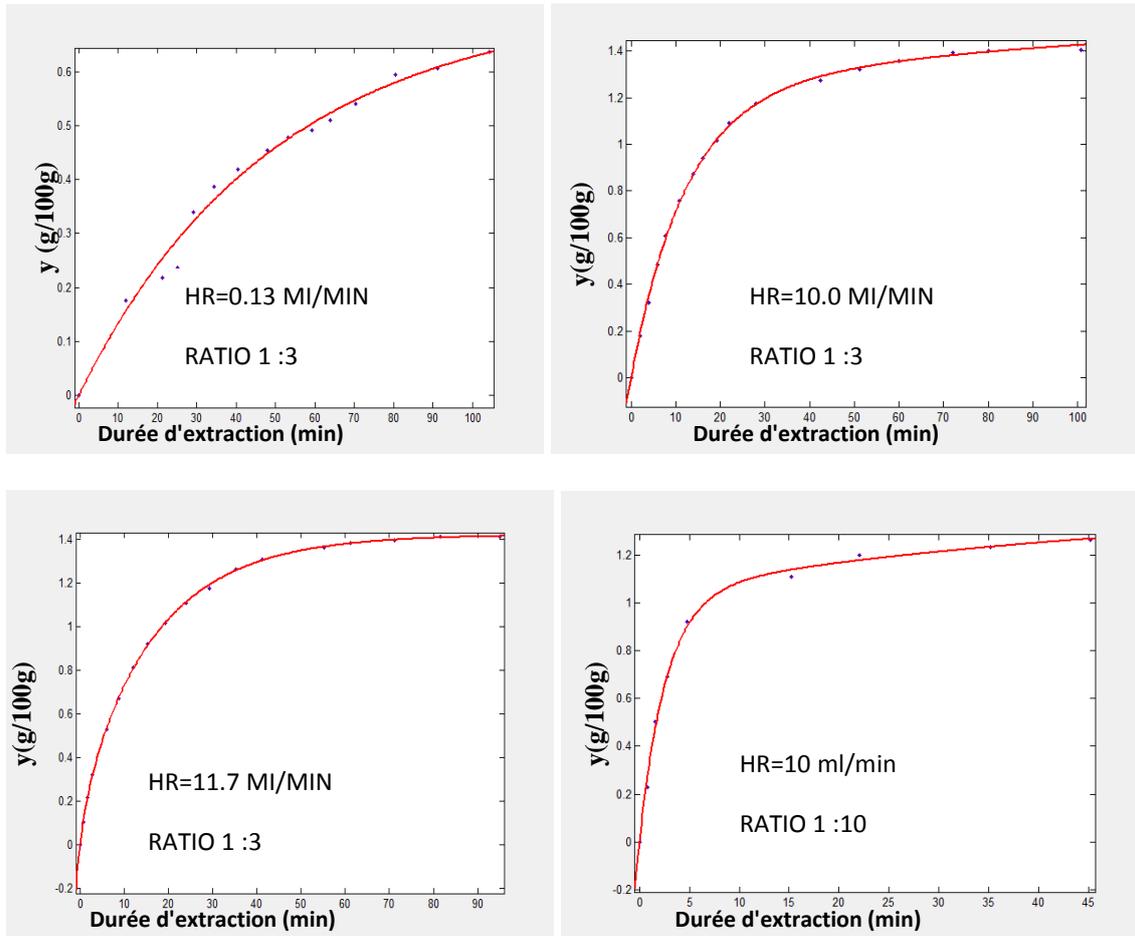
f : fraction d'huile superficielle et facilement extractible.

### **V.3. Application du modèle proposé à la cinétique d'extraction des baies de genévrier (fruit de *Juniper communis* L) :**

Dans un premier temps nous allons simuler le modèle établi précédemment équation V.16 en se basant sur les résultats expérimentaux publiés par Milojević et al [16].

Ces auteurs ont étudié l'influence du débit d'hydrodistillation et du ratio matière végétale-eau sur le rendement en huile essentielle en établissant différentes cinétiques d'extraction.

Les simulations effectuées sur ces cinétiques d'entraînement de l'huile essentielle par notre modèle sont représentées sur la figure V.1 :



**Figure V.1.** Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des baies de genévrier par le modèle proposé

Nous constatons bien à partir des différentes courbes données ci-dessus l'existence de deux étapes d'hydrodistillation. Durant l'étape initiale, le rendement en huile essentielle augmente rapidement (extraction de l'huile superficielle) puis cette vitesse d'extraction diminue jusqu'à atteindre une valeur constante du rendement ce qui correspond à l'extraction de l'huile à partir des cellules internes suivant un mécanisme lent de diffusion.

L'examen des différentes courbes simulées montre que le modèle permet une bonne description du comportement du système et pour les différentes conditions opératoires.

L'estimation des paramètres du modèle par la minimisation de la somme des carrés des erreurs entre les valeurs expérimentales et les prédictions données par le modèle mathématique a fourni les résultats représentés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau V.1.** Paramètres évalués par simulation du modèle proposé.

Ratio	HR (mL/min)	$y_{\infty}$ (g/100g)	f	b	K(min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1 :3	0.13	0.9105	0.286	416.2	0.02179	0.9859
	10	1.704	0.3018	118.2	0.08339	0.9991
	11.7	1.429	0.2225	0.038	0.05745	0.9997
1 :10	10	1.625	0.3625	69.12	0.3758	0.9971

Les valeurs du tableau V.1 obtenues par simulation sont en bonne cohérence avec la signification physique des différents paramètres du modèle. Les valeurs de f (la fraction d'huile facilement extractible) obtenues pour le cas où nous avons le même ratio solide-eau sont du même ordre de grandeur pouvant correspondre à l'huile essentielle libérée des tubercules et canaux sécréteurs cassés lors du malaxage.

#### **V.4. Application du modèle proposé à différentes plantes de différentes structures sécrétrices:**

Dans cette partie du travail, nous allons appliquer le modèle proposé à des plantes présentant des structures sécrétrices différentes, soient la coriandre, l'anis, le thym, la sauge, l'eucalyptus et le romarin dont les cinétiques d'extraction sont déjà publiées [13, 22, 32, 39].

- **Simulation des courbes cinétiques :**

Les simulations effectuées sur les cinétiques d'entraînement des différentes huiles essentielles par le modèle proposé sont présentées sur la figure ci-dessous :

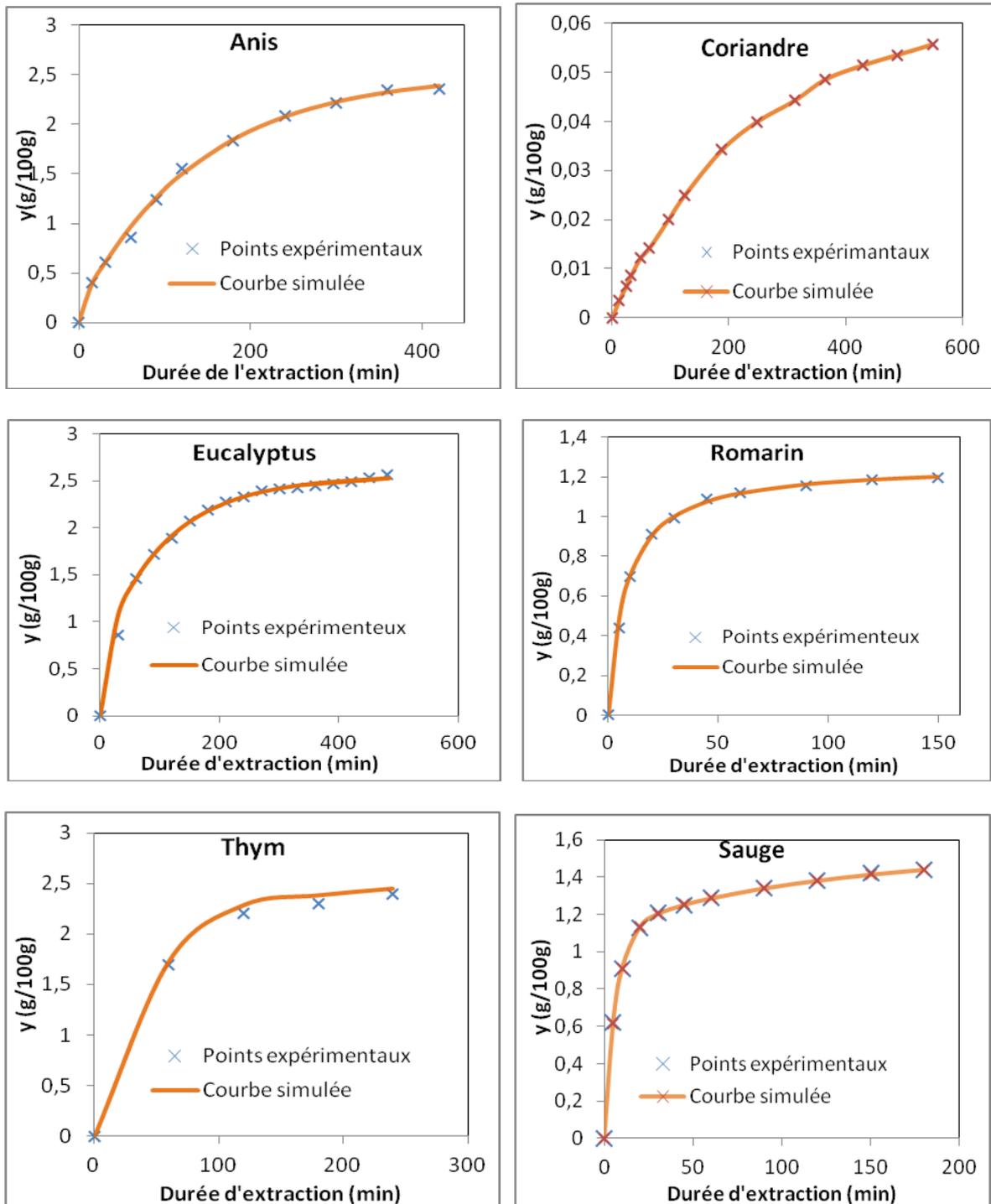


Figure V.2 .Simulation de l'extraction de différentes huiles essentielles par le modèle proposé

## Chapitre V : Formulation de modèle mathématique pour l'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation

---

Les paramètres du modèle estimés par la minimisation de la somme des carrés des erreurs entre les valeurs expérimentales et les prédictions données par le modèle sont représentés dans le tableau V.2 :

**Tableau V.2.** Paramètres évalués par simulation du modèle formulé pour différentes huiles essentielles

Matière végétale	$y_{\infty}(\text{g}/100\text{g})$	<b>b</b>	<b>f</b>	<b>K (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Graines de coriandre	0.06224	0.3854	0.01221	0.004059	0.9993
Anis	2.5080	$2.22 \cdot 10^{-14}$	0.05687	0.007069	0.9977
Eucalyptus	2.5600	8.011	0.33330	0.008846	0.9978
Thym	2.7900	36.84	0.99990	0.500000	0.9985
Sauge	1.6900	134.20	0.3448	0.15470	0.9987
Romarin	1.2630	7.897	0.99990	$2.22 \cdot 10^{-14}$	0.9990

L'examen des courbes représentées sur la figure V.2 montrent que le modèle permet de donner un très bon ajustement des courbes cinétiques.

Nous constatons à partir des résultats présentés sur le tableau V.2 que la valeur de  $f$  est faible pour les graines (anis et coriandre) dont l'huile est présente à l'intérieur du substrat végétal. Alors que pour le cas des plantes à structure sécrétrice exogène la valeur de  $f$  correspondant à la fraction de l'huile essentielle facilement extractible obtenue à partir des sites superficielles est très importante spécialement dans le cas du romarin et du thym.

Dans le cas de la sauge la valeur de l'entité  $f$  est seulement avoisinant les 34.5% ce qui est dû à sa structure sécrétrice mixte comme il est montré sur la figure III.7. De plus, nous

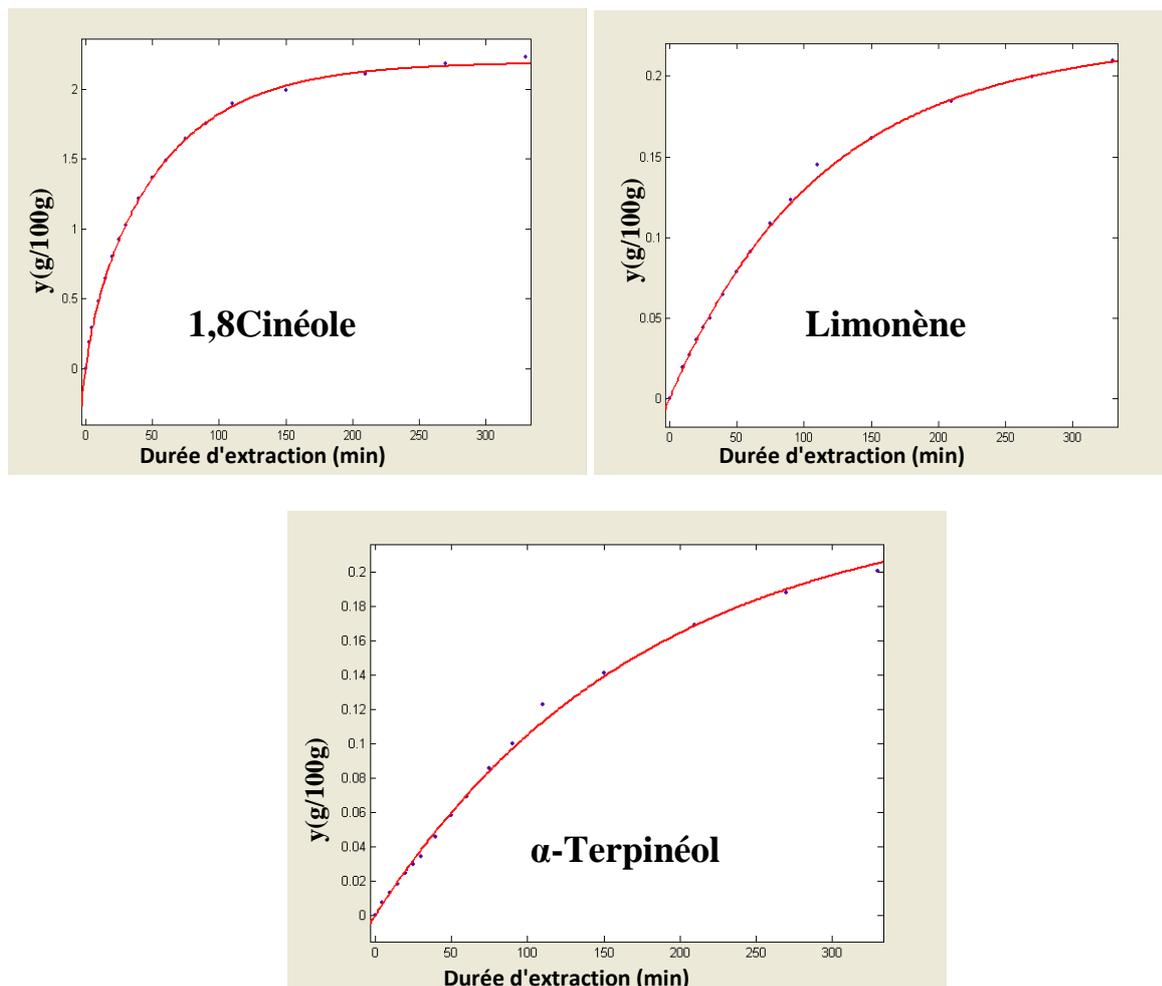
constatons que cette dernière valeur est d'ordre comparable à la valeur obtenue pour l'eucalyptus malgré ses sites sécréteurs exclusivement endogène, cela peut être expliqué par la forte volatilité de son composé majoritaire, le 1.8-cinéole, dont la rapidité d'extraction est visiblement constatée sur la figure III.5 ce qui nous laisse supposer la possibilité de sa présence en surface du substrat végétal dès les premiers instants qui précèdent la mise en contact avec l'eau bouillante.

#### **V.5. Application du modèle à la cinétique d'entraînement des composés d'anis et d'eucalyptus :**

Lors du développement théorique de notre modèle mathématique nous avons considéré que l'huile essentielle comme un composé unique avec des propriétés diffusionnelles et physiques moyennes constantes pendant la durée de l'extraction. Cependant, comme il a été montré dans le chapitre précédent par les histogrammes de la figure IV.6, les évolutions des rendements des principaux constituants de l'huile d'anis et d'eucalyptus montrent que la teneur de l'huile en chaque constituant est variable au cours de l'extraction.

A cet effet, nous allons adopter une autre approche de modélisation, où nous allons appliquer le modèle proposé sous sa forme donnée par l'équation V.13 aux constituants de l'huile essentielle d'anis et d'eucalyptus dont les propriétés physiques et diffusionnelles sont effectivement constantes.

Les simulations effectuées sur les cinétiques d'entraînement des principaux constituants de l'huile essentielle d'eucalyptus par le modèle proposé sous sa forme donnée par l'équation V.13 sont représentées sur la figure ci-dessous :



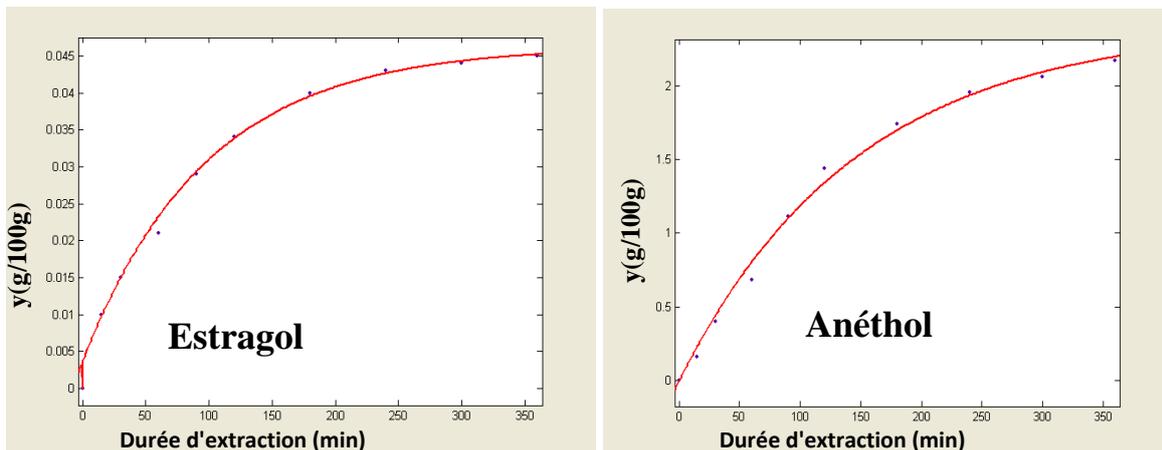
**Figure V.3.** Simulation de l'extraction des principaux constituants d'eucalyptus par le modèle proposé

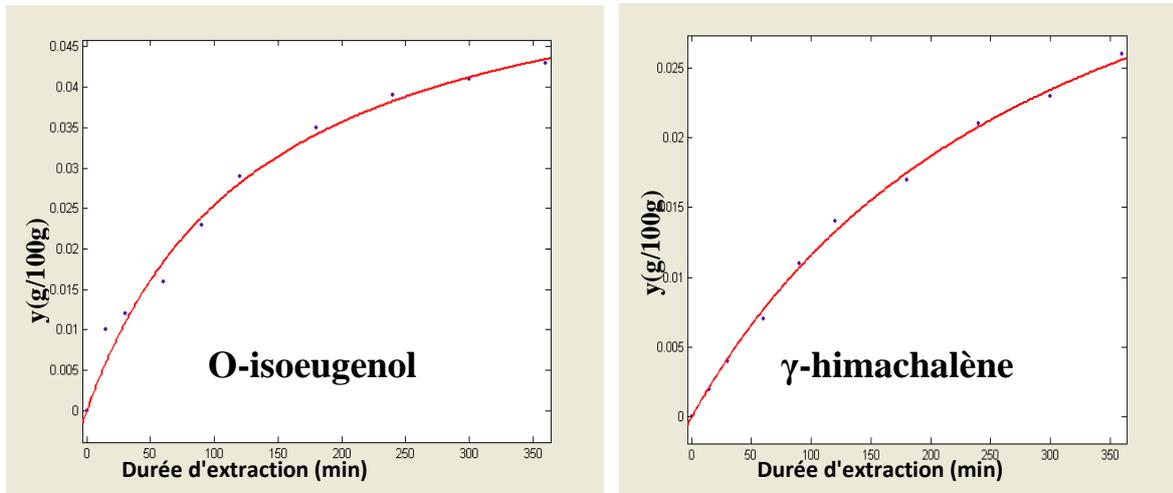
Nous avons récapitulé les paramètres du modèle pour l'ensemble des constituants d'eucalyptus dans le tableau ci-dessous :

**Tableau V.3.** Les paramètres du modèle proposé pour les principaux constituants d'eucalyptus

Paramètres	Huile essentielle	Limonène	1,8Cinéole	$\alpha$ -Terpinéol
$x_{c0}$ (g/100g)	0.8527	0.04404	0.5624	$1.527 \cdot 10^{-6}$
b	7.974	563.300	13.46	362.8
$y_{d\infty}$ (g/100g)	1.707	0.2017	1.649	0.2418
f	0.3331	0.1792	0.2543	$6.3151 \cdot 10^{-7}$
K ( $\text{min}^{-1}$ )	0.008844	0.009396	0.01636	0.005713
$R^2$	0.9990	0.9983	0.9997	0.9976

Les simulations effectuées sur les cinétiques d'entraînement des principaux constituants de l'huile essentielle d'anis par le modèle proposé sont représentées sur la figure ci-dessous :





**Figure V.4.** Simulation de l'extraction des principaux constituants de l'Anis par le modèle proposé

Nous avons récapitulé les paramètres du modèle pour les principaux constituants d'Anis dans le tableau ci-dessous :

**Tableau V.4.** Les paramètres du modèle formulé pour les constituants d'Anis

Paramètres	Estragol	Anéthol	O-isoeugenol	$\gamma$ -himachalène	Huile essentielle
$x_{c0}$ (g/100g)	0.00375	0.001815	0.003116	0.001263	0.14270
b	$2.412 \cdot 10^{-8}$	1273	2.87200	243.00	$2.22 \cdot 10^{-14}$
$y_{d\infty}$ (g/100g)	0.0425	2.4000	0.043390	0.03094	2.36600
f	0.0810	0.0007	0.0670	0.03922	0.0568
K ( $\text{min}^{-1}$ )	0.01028	0.006834	0.007149	0.004452	0.007069
$R^2$	0.9962	0.9934	0.9948	0.9967	0.9978

### V.6. Interprétation des résultats :

L'application du modèle proposé sur les cinétiques d'extraction des composés majoritaires de l'huile d'anis et l'huile d'eucalyptus montrent que les valeurs du paramètre  $b$  et de la constante de vitesse  $K$  ne sont pas comparables et diffèrent d'un constituant à un autre, ce qui permet de conclure que l'hypothèse consistant à considérer l'huile comme composé unique est à prendre avec beaucoup de précautions.

Comme les courbes des figures V.3 et V.4 montre que le modèle formulé simule parfaitement les cinétiques des différents constituants, nous allons par la suite prendre en considération la contribution de chaque constituant dans le rendement global ce qui peut être traduit par la relation du modèle de contribution des constituants (MCC) :

$$y(t) = \sum_{i=1}^{i=n} \left[ \frac{x_{ci0}t}{t + b_i} + y_{di\infty} (1 - \exp(-K_i t)) \right] \quad (\text{V.17})$$

Où :

$x_{ci0}$  : la concentration massique en constituant  $i$  présente initialement en surface après contact avec l'eau bouillante;

$y_{di\infty}$  : concentration massique finale du constituant  $i$  correspondant à l'étape de diffusion ;

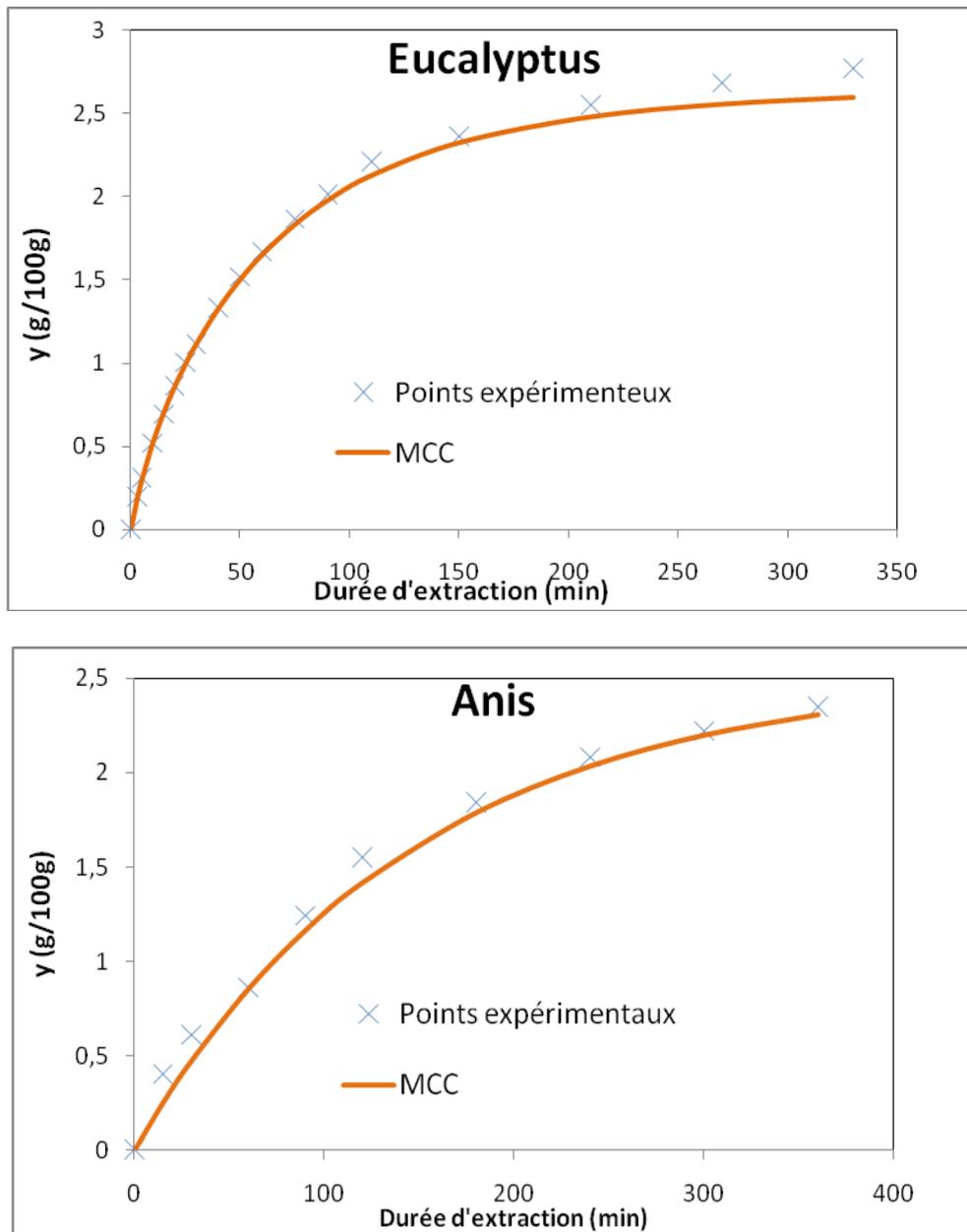
$b_i$  : Constante du modèle pour le constituant  $i$  ;

$K_i$  : constante de temps du constituant  $i$  ;

$n$  : nombre de constituants ;

L'huile d'anis possède une teneur de 97% en ses quatre constituants majoritaires, et de même les trois constituants majoritaires de l'huile d'eucalyptus représentent 95% de l'huile globale. Donc en considérant l'huile globale comme étant le mélange de ces constituants majoritaire, on commet uniquement une erreur de l'ordre de 5%.

La comparaison entre les valeurs expérimentales et l'évolution des cinétiques d'extraction de l'huile d'anis et d'eucalyptus simulé par le modèle MCC est représentée dans la figure ci-dessous :



**Figure V.5.** Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle d'Anis et d'eucalyptus par le modèle MCC.

Les courbes simulées de la figure V.5 montrent que le modèle MCC permet un très bon ajustement des courbes cinétiques pour les deux plantes, sauf une légère différence qui est effectivement due au fait que les composés majoritaires ne correspondent pas à la totalité de l'huile essentielle.

**Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons essayé de formuler un modèle mathématique à quatre paramètres qui permet de décrire l'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation en considérant qu'une partie de l'huile est facilement extractible, déposée sur la surface de la matière végétale dans des trichomes glandulaires ou dans des cellules cassées, alors que l'autre partie est située dans des cellules intactes à l'intérieur du solide.

Le modèle établi est présenté sous la forme de la somme de deux termes, le premier terme décrit l'extraction de l'huile superficielle et le second terme exponentiel correspond à la diffusion lente de l'huile à partir des cellules internes.

En deuxième lieu nous avons simulé ce modèle en l'appliquant à différentes cinétiques d'extraction de plantes de différentes structures sécrétrices en vue de sa validation.

Dans le but de prendre en considération la contribution de chaque constituant de l'huile, le modèle proposé a été reformulé sous forme d'une somme de termes résultant de son application à différents constituants de l'essence végétale.

Le modèle ainsi établi offre l'avantage de tenir compte aussi bien d'une distribution non uniforme de l'huile au sein du végétal que de la complexité de la composition et rend compte de son évolution dans le temps.

# Conclusion générale

Ce modeste travail portant sur l'application des modèles rapportés dans la bibliographie à différentes huiles essentielles et à leurs constituants dans certains cas, a permis de montrer que certaines hypothèses largement admises pour la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles sont à prendre avec beaucoup de précautions.

En effet, l'application de certains modèles aux constituants de l'huile essentielle d'anis et d'eucalyptus a montré que les paramètres cinétiques des différents constituants sont loin d'être comparables et risquent de ce fait, de remettre en cause l'hypothèse admise par l'ensemble des auteurs et qui considère l'huile essentielle comme pseudo composé unique de propriétés physiques et diffusionnelles moyennes.

Le modèle traduisant la cinétique d'extraction de l'huile essentielle, basé sur la contribution des cinétiques des constituants a montré que la formule globale contient autant de termes que de familles de composés. Ce résultat vient conforter l'idée d'existence de cinétiques parallèles avancée par différents auteurs [12,13] mais pas pour les mêmes raisons. En effet ces auteurs considèrent l'huile comme soluté unique localisé dans des sites différemment accessibles [12] ou son existence sous des formes libre et liée [13] pour justifier l'adoption de modèles à plus d'un terme ; nous avons montré que l'évolution de la composition de l'huile au cours de l'hydrodistillation impose des modèles à plus d'un terme.

Dans un second temps, et suite aux conclusions que nous avons pu tirer de l'étape précédente, le présent travail nous a permis d'apporter une contribution à la modélisation de la cinétique d'hydrodistillation de l'huile essentielle tenant compte de la complexité de sa composition et l'hétérogénéité de la structure du solide d'origine végétal, chose qui ne permet pas de considérer que l'huile est répartie uniformément.

La distribution pas nécessairement uniforme de l'huile au sein du végétal est prise en ligne de compte puisque deux processus d'extraction simultanés ont été envisagés. Un processus de lavage de l'huile présente sur la surface de la matière végétale (gouverné par les lois

d'équilibre entre phases) et un processus de diffusion plus lent du soluté interne à travers le solide.

Cependant, l'application du modèle proposé aux cinétiques d'extraction des composés majoritaires de l'huile essentielle d'anis et d'eucalyptus a montré la nécessité de la prise en charge de la contribution des constituants pour la formulation finale du modèle.

# Bibliographie

- [1] J.Bruneton , Pharmacognosie et phytochimie, 4<sup>e</sup> Ed, Plantes médicinales. Paris, France : Lavoisier Tec et Doc, 2009, pp 570-583.
- [2] N.Board , The Complete Technology Book of Essential Oils :Aromatic Chemicals [**en ligne**], Delhi, India: Asia Pacific Business Press, 2008, p 560. Disponible sur : < <http://books.google.com>> (dernier accès: le 05.06.2012)
- [3] D. Cabrol-Bass, X. Fernandez, Analyse des arômes. **In** : Technique de l'Ingénieur, traité Études de structure et caractérisation. Paris : Technique de l'Ingénieur, p.p3 233-3.
- [4] M.Jones , The Complete Guide to Creating Oils, Soaps, Creams, and Herbal Gels [**en ligne**]. Florida, United States: Atlantic Publishing Company, 2010 , p 35. Disponible sur : < <http://books.google.com>> (dernier accès: le 05.06.2012)
- [5] J-Y.Anizon , B.Lemaire, M.Surbled , Extraction assistée par micro-ondes, **In** : Technique de l'Ingénieur, traité Opérations unitaires du génie industriel alimentaire. Paris : Technique de l'Ingénieur, pp. F3 060-1- F3 060-7.
- [6] MC.Martini, M. Seiller , Actifs et additifs en cosmétologie. Procédés d'extraction des huiles essentielles. Paris ; France :Editions Tec & Doc, Editions médicales internationales, 1999, p 563.
- [7] Pharmacopée européenne : Huiles essentielles – Aetherolea. 6<sup>e</sup> Ed : 01/2008 :2098, France.
- [8] AFNOR (Association Française de Normalisation) Huiles essentielles. Recueil des normes françaises, 5<sup>e</sup>édition, AFNOR. Paris, 1996, T2, p 4.
- [9] E. Teuscher, R.Anton, A.Lobstein, Plantes aromatiques : épices, aromates, condiments et huiles essentielles. Paris, France : Lavoisier, 2005.
- [10] M.Rakib, M. Stambouli, A.Buch, Transfert de matière - Cinétique du transfert de matière entre deux phases. **In** : Technique de l'Ingénieur, traité Transfert de matière en génie des procédés. Paris : Technique de l'ingénieur, pp. J1075-2- J1075-14.
- [11] J.Crank, The mathematics of diffusion 2<sup>e</sup> Id, Oxford, London: Clarendon press,1975, pp 44-96.

- [12] H. Sovova, A-S. Aleksovski, « Modèle mathématique pour l'hydrodistillation des huiles essentielles » *Flavour.Frag.j.* (21) (2006) 881-889.
- [13] E-H. Benyoussef, S. Hasni, R. Belabbes, J.M. Bessiere, Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre, *Chem. Eng. J.* 85 (2002) 1–5.
- [14] A. Lalou, L. Rigal, C. Gourdon, G. Casamatta, 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, Marrakech, Maroc (1994) 605–608.
- [15] D. Garikapati, K. Babu, B. Singh, Simulation of Eucalyptus cinerea oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production, *Chem. Eng. J.* 44 (2009) 226–231.
- [16] Ž. Milojević, D. T. Stojanović, R. Palić, L. Miodrag Lazić, B. Vlada Veljković, Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis L.*) berries, *Chem. Eng. J.* 39 (2008) 547-553.
- [17] H.W.Kothe, 1000 plantes aromatiques et médicinales, terre éditions, 2007, p 238.
- [18] I.Gulcin, M.Oktay, I.Kufrevioglu, Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (*Pimpinella anisum L.*) seed extracts, *Food Chemistry* 83 (2003) 371 -382.
- [19] F.A.Al-Bayati, Synergistic antibacterial activity between *Thymus vulgaris* and *Pimpinella anisum* essential oils and methanol extracts, *Journal of Ethnopharmacology* 116 (2008) 403–406.
- [20] G.Gilly , Les plantes aromatiques et huiles essentielles à Grasse, France : l'Harmattan, 2005. p128.
- [21] ISO : Huile essentielle d'anis vert (*Pimpinella anisum L.*). ISO 7386:1984 , Genève : ISO, 1975.
- [22] S.Saibi, Etude de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle d'anis vert et de ses constituants majoritaires. Modélisation et transfert de matière, mémoire de magister, Ecole nationale polytechnique, 2012.
- [23] ISO : Coriandre (*Coriandrum sativum L.*) entière et coriandre en poudre – Spécifications. ISO 2255 : 1996, Genève : ISO, 1996.
- [24] H.Wangensteen , A.B.Samuelsen, K.E.Malterud, Antioxidant activity in extracts from coriander, *Food Chemistry* 88 (2004) 293–297.

- [25] P.Divya, B.Puthusseri, B.Neelwarne, Carotenoid content, its stability during drying and the antioxidant activity of commercial coriander (*Coriandrum sativum L.*) varieties, Food Research International 45 (2012) 342–350.
- [26] G. Gassner, Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Lebensmittel, Gustav Fischer Verlag, Jena. Pp. 299-300, 1973.
- [27] L.G.Robineau, Tramil, Pharmacopée caribéenne [en ligne], IRD éditions, 1999, pp 198-200. Disponible sur : < [http:// books.google.com](http://books.google.com)> (dernier accès: le 05.06.2012)
- [28] ISO : Romarin séché (*Rosmarinus officinalis L.*) – Spécifications. ISO 11164 :1995, Genève : ISO, 1995.
- [29] Y.Zaouali ,T.Bouzaine, M.Boussaid, Essential oils composition in two *Rosmarinus officinalis L.* varieties and incidence for antimicrobial and antioxidant activities, Food and Chemical Toxicology 48 (2010) 3144–3152.
- [30] M. Marin, V. Koko, S. Duletic-Lausevic et coll. Glandular trichomes on the leaves of *Rosmarinus officinalis*: Morphology, stereology and histochemistry, South African Journal of Botany, 72: 378–382, 2006.
- [31] N.Bousbia , M.A.Vian, M.A-Ferhat, E.Petitcolas, B.Meklati, F.Chemat, Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves:Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity, Food Chemistry 114 (2009) 355–362.
- [32] M. Brahim, Extraction des huiles essentielles de *Salvia officinalis L.*, de *Rosmarinus officinalis L.* et de *Coriandrum Sativum L.* par hydrodistillation en présence de tensioactifs. Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2010.
- [33] ISO : Sauge officinale séchée (*Salvia officinalis L.*) – Spécifications. ISO 11165 :1995 , Genève : ISO , 1995.
- [34] A.P.Longaray Delamare , I.T. Moschen-Pistorello, L.Artico, L.Attili-Serafini, S.Echeverrigaray, Antibacterial activity of the essential oils of *Salvia officinalis L.* And *Salvia triloba L.* cultivated in South Brazil, Food Chemistry 100 (2007) 603–608.
- [35] M.Bouaziz, T.Yangui, S.Sayadi, A. Dhoub, Disinfectant properties of essential oils from *Salvia officinalis L.* cultivated in Tunisia, Food and Chemical Toxicology 47 (2009) 2755–2760.
- [36] K. Kassoussi, M. M. Zekri, L'huile essentielle de *Salvia officinalis L.*: extraction, composition chimique, propriétés physiques et antimicrobiennes. Projet de fin d'études, ENP, Département Génie Chimique, Alger, 2008.

- [37] I. Chafaa, L'huile essentielle de *Salvia officinalis*. L: extraction, composition chimique, propriétés physiques et antimicrobiennes. Mémoire de magister, ENP, Département Génie Chimique, Alger, 2009.
- [38] M.C.Rota , A.Herrera, R.M. Martinez, J.A. SotomayorMaría J. Jordan, Antimicrobial activity and chemical composition of *Thymus vulgaris*, *Thymus zygis* and *Thymus hyemalis* essential oils, *Food Control* 19 (2008) 681–687.
- [39] M.T. Golmakani, K.Rezaei Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris* L. *Food Chemistry J* 109 (2008) 925–930.
- [40] ISO : Thym séché (*Thymus vulgaris* L.) – Spécifications. ISO 6754 :1996, Genève : ISO, 1996.
- [41] S.Vichi , M. Riu-Aumatell, , M. Mora-Pons, J.M. Guadayol, S.Buxaderas, E.Lopez-Tamames, HS-SPME coupled to GC/MS for quality control of *Juniperus communis* L. berries used for gin aromatization, *Food Chemistry J* 105 (2007) 1748–1754.
- [42] N.Orhan, I.E.Orhan, F.Ergun, Insights into cholinesterase inhibitory and antioxidant activities of five *Juniperus* species, *Food and Chemical Toxicology* 49 (2011) 2305–2312.
- [43] A.Y. Gordien, A.I. Gray a , S.G. Franzblau, V.Seidel, Antimycobacterial terpenoids from *Juniperus communis* L. (Cupressaceae), *Journal of Ethnopharmacology* 126 (2009) 500–505.
- [44] M.Kandiah, M.Spiro, Extraction of ginger rhizome : kinetic studies with acetone. *International Journal of Food Science and Technology*, 24,589-600.
- [45] F.Loulou, M.Lakhbat, Contribution à la modélisation du transfert de matière lors de l'hydrodistillation des huiles essentielles, Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2011.