

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique**



**Ecole Nationale polytechnique Alger
Ecole doctorale Ingénierie et Environnement
Option: Biotechnologie et Environnement**

Mémoire de Magistère

Présenté par : **Sabrina SAIBI**

Thème:

Etude de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle d'Anis vert et de ses constituants majoritaires. Modélisation du transfert de matière lors de l'hydrodistillation.

Devant le jury composé de:

Mr. N. MAMERI	Professeur E.N.P	Président
Mr. E-H. BENYOUSSEF	Professeur E.N.P	Directeur de thèse
Mr. H. LOUNICI	Professeur Université de Bouira	Examineur
Mr. H. GRIB	Maitre de conférences (A) E.N.P	Examineur

Intitulé : Etude de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle d'anis vert et de ses constituants majoritaires. Contribution à la modélisation de l'hydrodistillation.

Ce travail portant dans un premier temps sur l'étude cinétique de l'extraction d'huile essentielle d'anis vert et de ces constituants majoritaires, a montré que l'Anéthole reste le composé majoritaire de l'huile essentielle d'Anis et ce avec plus de 90% de teneur.

L'application des modèles aux constituants de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* et de *Pistacia lentiscus*, a montré que les paramètres cinétiques des différents constituants sont loin d'être comparables et du fait, l'hypothèse admise par l'ensemble des auteurs considérant l'huile essentielle comme pseudo composé unique de propriétés physiques et diffusionnelles moyennes ne serait pas toujours vérifiée.

L'application d'un modèle à plus d'une constante de temps, montre, une bonne simulation des résultats expérimentaux, ce qui serait dû à une complexité de compositions que dans le cas de *Pimpinella anisum* et une complexité de structure dans le cas du *Pistacia lentiscus*.

Mots clés : *Pistacia lentiscus*, *Pimpinella anisum*, Hydrodistillation, Modélisation, Cinétique, transfert de matière.

Title: Study of the extraction kinetics of the anise essential oils and its major components. Modelling of the mass transfer during hydrodistillation.

In this work we studied the extraction kinetics of the essential oils and the major components of anise; it was shown that anethol remains its major component with a content exceeding 90%.

After applying (different mass transfer) models on the components of the *Pimpinella anisum* and *Pistacia lentiscus* essential oils, it was shown that the kinetic parameters of the different components were far from being comparable, therefore the hypothesis admitted by most authors, who consider that the essential oil is a pseudo-single compound with average physical and diffusional properties, can not always be verified.

A model with more than one time constant gave good simulated results; this could be due to a composition complexity in *Pimpinella anisum*'s case and a structural complexity in *Pistacias lentiscus*' case.

Keywords : *Pistacia lentiscus*, *Pimpinella anisum*, hydrodistillation, modelling, kinetics, mass transfer.

المخلص: دراسة الحركية لاستخلاص الزيت الأساسية لنبات اليانسون الأخضر و كذا مكوناتها الرئيسية. الإسهام في وضع نموذج لعملية التقطير ببخار الماء.

يبين هذا العمل الذي يهدف إلى دراسة الحركية لاستخلاص الزيت الأساسية و كذا المكونات الرئيسية لليانسون الأخضر، أن الأنيتول هو المكون الرئيسي للزيت الأساسية لليانسون و ذلك بنسبة تفوق 90% من تركيبة الزيت. تطبيق النماذج على مكونات الزيت الأساسية لنبات اليانسون و الفستق يبين لنا أن عوامل الحركية لمختلف المكونات غير قابلة للمقارنة و بالتالي الفرضية المقترحة من طرف مجموع الباحثين و التي تعتبر أن الزيت الأساسية شبه مكونة من مكون وحيد ذو مميزات فيزيائية و انتشارية متوسطة لا يمكن دائما التحقق منها. كما يمكننا تطبيق نموذج يعتمد على أكثر من ثابت زمني من الحصول على مطابقة جيدة مع النتائج التجريبية، و الذي قد يكون ناتج عن تعقيد في المكونات بنسبة لليانسون الأخضر و تعقيد البنية في حالة نبات الفستق.

الكلمات المفتاحية: *Pistacia lentiscus*, *Pimpinella anisum*, التقطير ببخار الماء، النمذجة، الحركية، انتقال المادة

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A ma très chère mamoune qui a toujours su être à mes côtés, pour me soutenir et m'encourager tout le long de mes études.

A mon cher papouné à qui je dois toute mon affection et à qui je rends hommage pour le sillon qui nous a tracé, que nous poursuivrons et à jamais inachevé.

A mon adorable grande sœur Lynda, à mes grands frères Ziriad et Tarik qui malgré la distance ont toujours su être présents.

A ma majestueuse grand-mère Yema.

A toutes mes petites cousines et cousins pour leurs bonnes humeurs et leurs soutiens, en particulier ma petite princesse Lina et mon petit prince Yacine.

A mes oncles et mes tantes.

A mes amis de cœur : Ma Sarah, Dihya, Latifa, Lilia, Laetitia, Dj Jeff et Fayçal.

A mes amis de l'usthb, polytechnique : Ryma, Mohamed, et Mustapha.

A la mémoire de ceux qui me sont chers et qui demeurent à jamais dans mon cœur : Sihem, Tina, tonton Lahcen, tata Ounissa, mes grands parents et tout particulièrement mon tonton bien adoré Hechemi.

A toute la promotion de Biotechnologie et Environnement de l'École Nationale Polytechnique d'Alger 2012

« Sabrina SAIBI »

Symboles

- A : Aire d'échange de la phase solide (m^2)
- A' : Constante
- a : Surface spécifique (cm^{-1})
- B : Coefficient de distillation rapide
- b : Paramètre de Langmuir
- C_j : Concentration du constituant j (moles/ m^3 ou g/ m^3)
- $C_{l(t)}$: Concentration du soluté dans la phase liquide (g/kg)
- $C_{l(\infty)}$: Concentration du soluté à un temps infini (g/kg)
- $C_0=C_{s(0)}$: Concentration initiale du soluté (g/kg)
- $C_{s(t)}$: Concentration du soluté dans la phase solide (g/kg)
- D : Coefficient de diffusion (m^2/s)
- D_0 : Coefficient de diffusion apparent (au temps $t=0$) (cm^2/s)
- D_a : Coefficient apparent (cm^2/s)
- D_{eff} : Coefficient de diffusion effectif (m^2/s)
- D_{im} : Coefficient de diffusion de l'espèce (i) dans le mélange (cm^2/s)
- D_{sp} : Débit spécifique de la vapeur ($m^3/kg\ s$)
- d : Diamètre des molécules (mm)
- e : Fraction des cellules cassées
- f_1, f_2 : Paramètres du modèle de Sovova
- G_s : Vitesse du flux massique de la vapeur ($kg\ s^{-1}$)
- $g(t)$: la masse relative de soluté dans la phase vapeur (%)
- HR : vitesse d'hydrodistillation (ml/min)
- h' : paramètre du modèle de Sovova
- K : Coefficient global de transfert de matière ($s^{-1}\ m^{-2}$)
- K_c : Pseudo- constante de réaction (s^{-1})
- k : Coefficient de transfert de matière local (s^{-1})
- k' : Coefficient de transfert de matière, sovova ($m\ s^{-1}$)
- k_w : Coefficient de partage entre les cellules cassées et le liquide

Liste des figures

Figure 1 : Principe schématisé de l'appareillage d'hydro distillation.	3
Figure 2 : Schéma du mécanisme d'extraction des huiles essentielles par Hydrodistillation.	5
Figure 3 : Principe schématisé de l'appareillage d'extraction par entraînement à la vapeur de l'eau.	6
Figure 4 : Schéma du « procédé de récupération de l'huile essentielle de citron et autres agrumes.	7
Figure 5 : Schéma représentatif de <i>Pimpinella anisum</i> .	13
Figure 6 : Schéma représentatif de <i>Pistacia lentiscus</i> .	16
Figure 7 : Graines d'Anis vert (<i>Pimpinella anisum</i>).	18
Figure 8 : Schéma récapitulatif du protocole d'extraction par hydrodistillation.	19
Figure 9 : Schéma du dispositif d'hydrodistillation.	20
Figure 10 : Schéma représentatif du fonctionnement d'une CPG.	22
Figure 11 : Schéma d'un spectromètre de masse muni d'un secteur magnétique.	23
Figure 12 : Schéma du fonctionnement du couplage CPG/SM.	25
Figure 13 : Evolution des températures de rétention en fonction du temps.	26
Figure 14 : Profil chromatographique.	28
Figure 15 : Evolution du rendement en huile essentielle d'anis vert en fonction de la durée d'extraction.	32
Figure 16 : Evolution du rendement en estragol en fonction de la durée d'extraction.	33
Figure 17 : Evolution du rendement en anéthol en fonction de la durée d'extraction.	33
Figure 18 : Evolution du rendement en O-isoeugénol en fonction de la durée d'extraction.	34
Figure 19 : Evolution du rendement en γ -himachalène en fonction de la durée d'extraction.	34
Figure 20 : Evolution du rendement en huile essentielle de pistachier en fonction de la durée d'extraction.	37
Figure 21 : schémas des processus de transfert de matière dans l'extraction.	40
Figure 22 : Elément de volume V.	42
Figure 23 : Evolution de la teneur en estragol dans l'huile essentielle d'anis vert en fonction de la durée d'extraction.	56
Figure 24 : Evolution de la teneur en anéthol dans l'huile essentielle d'anis vert en fonction de la durée d'extraction.	57
Figure 25 : Evolution de la teneur en O-isoeugénol dans l'huile essentielle d'anis vert en fonction de la durée d'extraction.	57
Figure 26 : Evolution de la teneur en γ -himachalène dans l'huile essentielle d'anis vert en fonction de la durée d'extraction.	58

Sommaire

Introduction	1
I.1 Procédés d'obtention	2
I.1.1 L'hydrodistillation	2
I.1.2 Entraînement à la vapeur d'eau	5
I.1.3 Extraction par expression	6
I.2 Les huiles essentielles	7
I.2.1 Historique	7
I.2.2 Définition	8
I.2.3 Propriétés des huiles essentielles	9
I.2.4 Composition chimique des huiles essentielles	9
I.2.5 Localisation des huiles essentielles	10
I.2.6 Utilisation des huiles essentielles	10
I.2.7 Marché des huiles essentielles	11
II.1 L'Anis vert	12
II.1.1 historique	12
II.1.2 Caractéristiques botaniques	12
II.1.3. Biogéographie	14
II.1.4. Compositions de l'huile essentielle	14
II.1.5. Utilisation de l'Anis	14
II.1.6. Travaux antérieurs	15
II.2. Le pistachier	15
II.2.1. Caractéristiques botaniques	15
II.2.2. Compositions de l'huile essentielle	17
II.2.3. Utilisation de la Pistachier	17
II.2.4. Travaux antérieurs	17
III.1. Objectif du travail	18
III.2. Matière première végétale	18
III.3. Extraction de l'huile essentielle par hydrodistillation	19
III.4. Rendement de l'extraction	21
III.5. Caractérisation de l'huile essentielle	21
III.6. Analyse de la série de n-alcane	26

Introduction

Les huiles essentielles sont depuis, tous temps des élixirs de convoitise, dû à leurs nombreuses vertus pour la santé. Ainsi, l'homme ambitieux d'exploiter ces ressources naturelles, a mis en œuvre des procédés d'extraction solide-liquide aussi différents les uns des autres tels que : la macération, l'entraînement à la vapeur d'eau, ou encore l'hydrodistillation.

La mise en œuvre industrielle de ces procédés, nécessite une bonne connaissance des mécanismes de transfert de matière qui se déroulent lors de l'extraction, ainsi que des différents coefficients de transfert relatifs au processus ; paramètres nécessaires au bon dimensionnement des équipements.

Dans ce contexte nous nous sommes proposé d'étudier l'influence de la composition de l'huile essentielle, et sa localisation au sein de la matière végétale sur la structure du modèle de transfert de matière décrivant sa cinétique d'hydro-distillation.

En effet, l'ensemble des travaux relatifs à la modélisation de l'hydro-distillation admettent que l'huile essentielle est uniformément répartie dans le solide d'origine végétale et elle est considérée comme étant un composé unique avec des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes.

Afin de vérifier l'hypothèse considérant l'huile comme étant un soluté unique, nous avons suivi l'évolution du rendement en huile essentielle d'anis vert et de ses constituants majoritaires, nous avons proposé un modèle, de transfert de matière à plusieurs constantes de temps basé sur la contribution des constituants.

Concernant la vérification de l'hypothèse à l'uniformité de la distribution de l'huile essentielle, nous avons appliqué les modèles à une et à deux constantes de temps à la cinétique d'hydro-distillation de l'huile essentielle de lentisque, rapportée dans une étude antérieure et dans laquelle, il a été montré que l'huile essentielle était localisée, dans des sites exogènes au niveau de la feuille, et dans des sites endogènes au niveau de la tige.

I.1 Procédés d'obtention :

Les huiles essentielles, sont composées de molécules aromatiques d'origines végétales présentant une très grande diversité de structure. Cependant, ces huiles essentielles sont obtenues avec des rendements très faibles (de l'ordre de 1%) ce qui en fait des substances fragiles, rares, mais toujours précieuses. Ainsi, les différentes techniques d'extraction des huiles essentielles ou extraits aromatiques doivent d'une part, tenir compte de ces caractéristiques et d'autre part, apporter des performances quantitatives satisfaisant une forte demande toujours plus exigeante. (LUCCHESI, 2005)

I.1.1 L'hydrodistillation :

➤ Principe de l'hydrodistillation :

L'hydrodistillation est l'une des plus anciennes et plus simples méthodes utilisées pour l'extraction des huiles essentielles.

Le procédé fait appel à l'utilisation de grande cuve en inox, d'une capacité de 3000 à 5000 litres (SALLE, 2003), dans lesquelles la matière première est en contact direct avec l'eau. Elle peut flotter à la surface ou être immergée, en fonction de sa densité et de la quantité traitée. Le chauffage de l'ensemble est effectué à la base de l'alambic. Cette distillation, doit être lente et peut durer plusieurs heures. A la sortie de la cuve, la vapeur chargée en huile essentielle est condensée dans un serpentin refroidi par courant d'eau (fluide caloporteur). Ainsi, l'émulsion obtenue constituée de l'huile essentielle et de l'eau florale est appelée distillat entier. (SALLE, 2003)Figure (1)

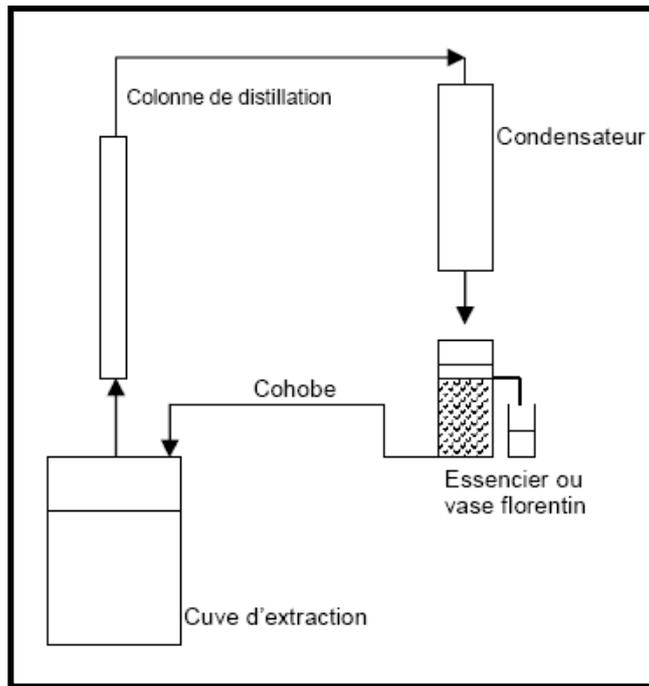


Figure 1 : Principe schématisé de l'appareillage d'hydrodistillation.

➤ **Principaux modèles cinétiques d'hydrodistillation :**

L'étude des conditions opératoires, sur la production des huiles essentielles met en évidence l'intervention de multiples facteurs sur la cinétique d'hydrodistillation relevant de la nature du substrat, de la présence d'une phase aqueuse et de l'hétérogénéité des composés volatils. Pour cela, de nombreux modèles cinétiques ont vu le jour (GANOU, 1993).

- ◆ **Modèle de Morin et al (1985) :** les auteurs se réfèrent à la variabilité de la teneur des composés au cours de l'hydrodistillation, assimilée à une réaction chimique de premier ordre :

$$\mathbf{Ln[1 - x_i(t)] = f(t)} \quad (1)$$

Avec :

$x_i(t)$: proportion du composé « i » distillé à l'instant « t ».

Où : $x_i = m_i(t)/m_i$

$m_i(t)$: masse du composé « i » présent dans le séparateur.

m_i : masse du composé « i » présent dans l'huile essentielle.

- ♦ **Modèle de Georgiev et Chuc (1991):** dans leur étude ils analysent l'influence de la pression de distillation sur la production d'huile essentielle de *Cinnamomum Zeylanicum Nees*. L'équation proposée tient compte de la granulométrie du substrat et du débit de distillation :

$$y = 1,547 + 0,048x_1 - 0,137x_2 \quad (2)$$

Avec :

y : rendement (%).

x_1 : débit de distillation.

x_2 : diamètre des particules.

➤ Processus d'hydrodistillation :

Les analyses effectuées sur les processus impliqués sont partielles. Elles ne concernent jamais l'ensemble des étapes conduisant à la récupération de l'huile. Pour cela, l'analyse du processus d'hydrodiffusion est indispensable, la production d'huiles essentielles peut être assimilée à une combinaison de trois processus :

- L'extraction (hydrodiffusion) : correspond au relargage des composés volatils dans le milieu aqueux sous l'action physique qu'exerce le gonflement de la matière végétale (Osmose), via la pression interne et de l'action chimique exercée par l'eau,
- La co-distillation eau/ composés odorants,
- La séparation de l'huile essentielle des condensats impliquant la coalescence et la décantation. Figure (2)

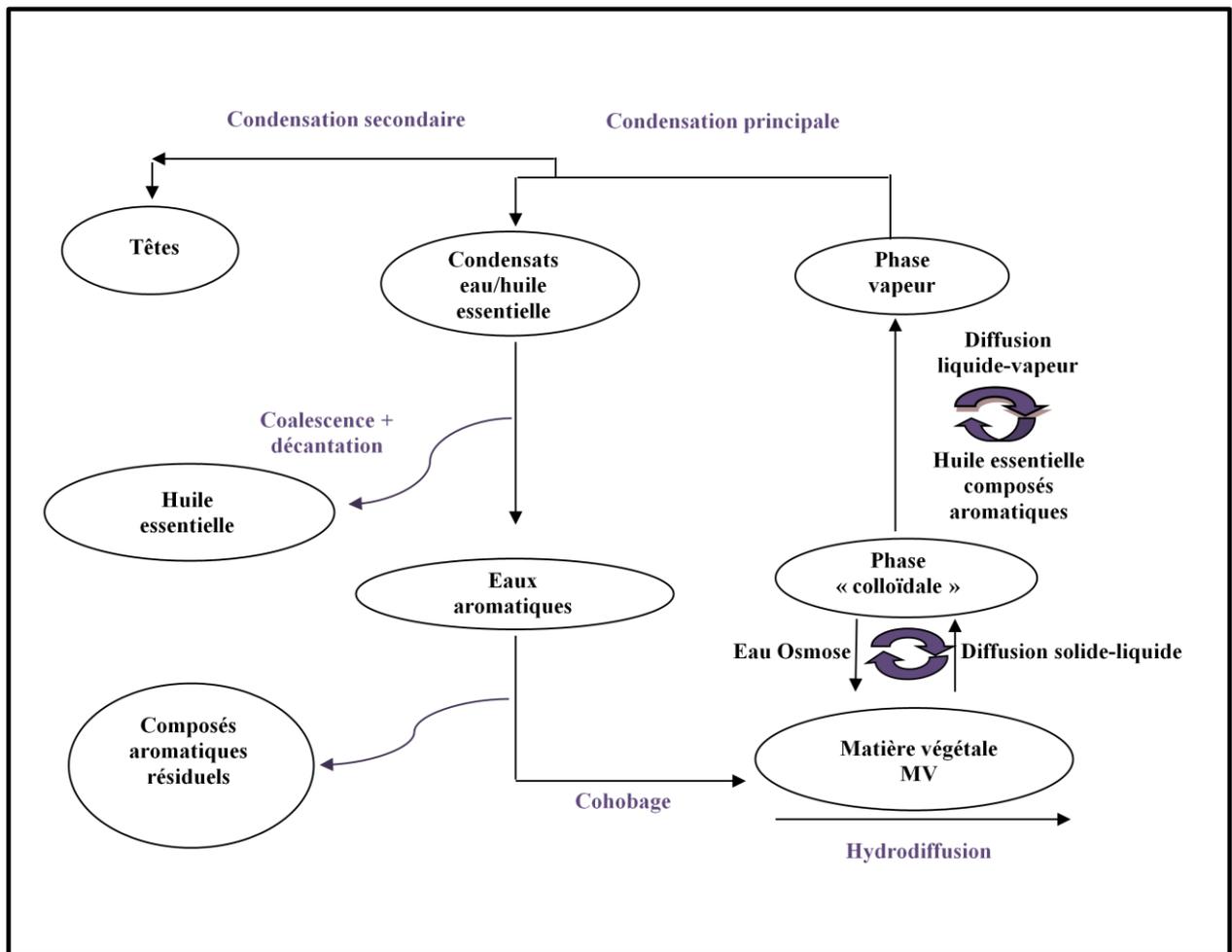


Figure 2: Schéma du mécanisme d'extraction des huiles essentielles par Hydrodistillation

I.1.2 Entraînement à la vapeur d'eau :

La vapo-distillation est une technique utilisée en industrie (XAVIER et al, 2010). Elle consiste à disposer les parties des plantes utilisées (écorces, fruits entier,..), sur des grilles dans un récipient (ROMDHANE et al, 2005). Sans que le matériel végétal ne soit en contact avec l'eau, la vapeur d'eau produite par une chaudière traverse les fruits. Ainsi, les huiles parfumées contenues dans ces fruits se mélangent à la vapeur, qui se condense dans un serpentin glacé (FERHAT et al, 2010).

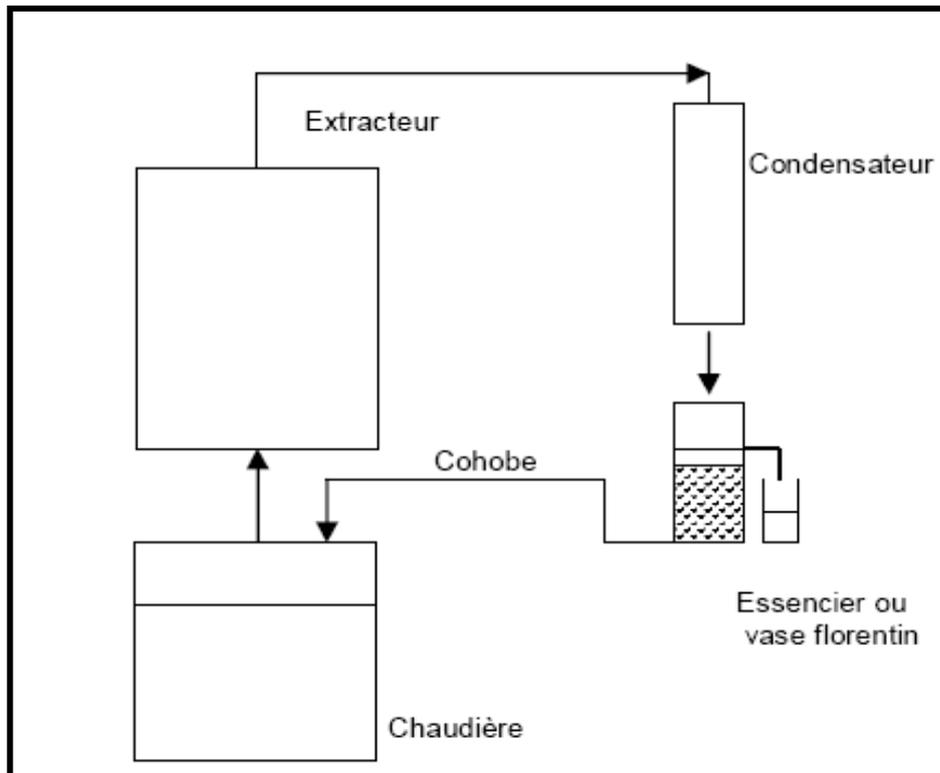


Figure 3 : Principe schématisé de l'appareillage d'extraction par entraînement à la vapeur de l'eau (RICHARD et PEYRON, 1992).

I.1.3 Extraction par expression :

Cette méthode est réservée uniquement aux écorces d'agrumes à savoir le citron, l'orange, la mandarine et tous les fruits de cette même famille. Elle consiste à presser à froid ces plantes, ainsi les poches sécrétrices du zeste de l'agrumes sont brisées mécaniquement par pression à froid, ce qui permet d'en recueillir l'essence (BASER et BUCHBAUER, 2010).

L'expression se fait au moyen de presses hydrauliques, mais on utilise des procédés plus primitifs comme ceux dits à « l'éponge », ou à « l'écuelle », qui donnent un produit de qualité bien supérieure (BASER et BUCHBAUER, 2010).

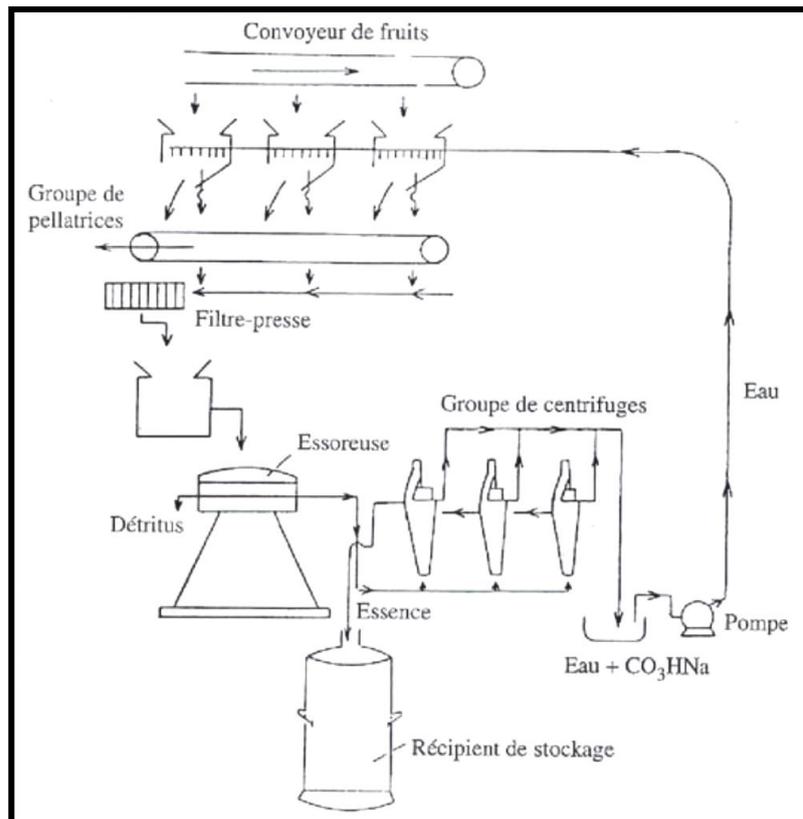


Figure 4: Schéma du « procédé de récupération de l'huile essentielle de citron et autres agrumes » (MARTINI et SEILLER, 1999).

I.2 Les huiles essentielles :

I.2.1 Historique :

L'utilisation des huiles essentielles, fut étroitement associée à la phytothérapie et remonte à la Haute Antiquité.

La découverte la plus ancienne se situe au Pakistan. On y a trouvé un alambic en terre cuite datant d'environ 5000 ans avant notre ère. (SALLE, 2003)

En chine, trois millénaires avant J.C, on sut utiliser en remède plus de 100 plantes. L'inde, a développé vers cette même époque un art de soigner, l'Ayurveda en lien étroit avec prières et mantras. (SALLE, 2003)

Un peu plus tard, en Mésopotamie, une inscription d'environ 2000 ans d'âge indique que des essences sont utilisées à la fois lors de certaines pratiques religieuses et aussi pour combattre des épidémies. (GERAULT et al, 2009).

L'Asie mineur n'était pas en reste : la Perse, la Syrie, la Crète, Chypre, et aussi bien évidemment, l'Égypte qui 4000 ans avant J.C, ont employé les huiles essentielles et les onguents aromatiques lors de différents rituels, comme l'embaumement. (FESTY, 2007)

Les grecs, utilisèrent également les aromates pour combattre la grande épidémie de peste d'Athènes, Hippocrate fit répandre dans les rues des jarres où brûlaient des fumigations aromatiques de *Rosmarinus officinalis* (romarin), de *Satureja hortensis* (sarietes), et *Lavandula officinalis* (lavande). A la même époque, les romains utilisent de la même façon les plantes aromatiques. (SALLE, 2003)

Ainsi, personne ne peut dire avec exactitude depuis quand l'Homme utilise les plantes aromatiques, autant pour soigner que pour pratiquer des rituels ou pour les incorporer à l'alimentation. Quoi qu'il en soit, venues de la nuit des temps, les connaissances furent transmises de générations en générations, à travers les siècles (GERALT et al, 2009), de nos jours de nombreuses recherches et travaux scientifiques permettent de justifier cette thérapie et par conséquent redonnent enfin ses « Lettres de Noblesse » à l'Aromathérapie.

I.2.2 Définition :

L'huile essentielle est un produit volatil, liquide ou semi-liquide, composé de molécules aromatiques sécrétées par certaines plantes ou certains arbres. (TELPON, 2005)

Le terme « Huile » provient du fait que les substances volatiles contenues dans le végétal sont visqueuses et hydrophobes. Elles ont la propriété de se solubiliser dans les huiles et les graisses. La dénomination « essentielle », reflète le caractère principal des plantes à dégager des odeurs agréables. (EL ABED et al, 2003)

La norme AFNOR 2000 : définit l'huile essentielle comme un produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques, soit par distillation à sec. L'huile est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques. (AFNOR, 2000)

Au XVI^{ème} siècle, le célèbre alchimiste Paracelse, se plaisait à parler de quintessence de la plante, c'est-à-dire de l'essence la plus pure et la plus subtile. Si nous nous référons au Larousse, ce mot signifie « ce qu'il y a de meilleur ». En résumé, une huile essentielle est donc le meilleur qu'une plante puisse nous offrir. (TELPON, 2005)

I.2.3 Propriétés des huiles essentielles :

➤ Propriétés physiques

Liquides à températures ambiantes, les huiles essentielles sont volatiles, ce qui les différencie des huiles fixes. Elles ont un indice de réfraction élevé et la plupart dévient la lumière polarisée. Solubles dans les solvants organiques usuels, elles sont liposolubles. Entraînable à la vapeur d'eau, elles sont très peu solubles dans l'eau. (BRUNETON, 2009).

➤ Propriétés organoleptiques

- **La couleur** : elle vieillit et s'oxyde, il convient de les conserver à l'abri de la lumière et de l'air.
- **Poids et densité** : chaque huile essentielle, développe ses propres caractéristiques en la matière. Certaines sont plus légères que l'eau et restent à une densité inférieure à 1, d'autres au contraire, avoisinent les 1,01 à 1,03 et par conséquent elles sont plus lourdes, (SOMMERARD, 2008).

I.2.4 Composition chimique des huiles essentielles :

Elle est complexe, on trouve généralement de nombreux constituants dans une huile essentielle appartenant principalement à deux grands groupes chimiques :

- **Composés terpéniques** : on trouve surtout des monoterpènes. Les hydrocarbures peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques et porteurs de groupements fonctionnels variés :
 - Alcools : exemples géraniol, menthol, bornéol.
 - Cétones : camphre, thuyones.
 - Esters : acétates d'isobornyl.
 - Phénols : thymol.
- **Composés aromatiques dérivés du phénylpropane** : ils sont moins répandus que les précédents, ce sont des allylphénols quelquefois aussi des aldéhydes tels l'anéthol, l'eugénol. La vanilline est assez fréquente parmi les composés aromatiques (CATIER et al, 2007).

I.2.5 Localisation des huiles essentielles :

Les huiles essentielles étant largement répandues dans le règne végétal, elles peuvent être présentes dans tous les organes végétaux tels que : les écorces, les fleurs, les racines, les rhizomes, les fruits, le bois,... Ainsi, il est possible d'obtenir une huile essentielle localisée dans différents organes, dont la composition diffère et cela au sein d'une même plante. (BASER et BUCHBAUER, 2010 ; DUMORTIER, 2006)

Les essences peuvent être localisées dans des organes sécréteurs tels que les cellules sécrétrices et les poches sécrétrices, les poils et les canaux sécréteurs.

Le tableau résume les principales familles botaniques ainsi que les organes sécréteurs et quelques espèces correspondantes.

Tableau 1: Principales familles botaniques et organes sécréteurs des huiles essentielles.
(DUMORTIER, 2006)

Familles	Organes sécréteurs	Espèces
<i>Lamiaceae</i>	Poils	Lavande, Thym, Sauge, Origan, Menthe, Basilic, Romarin, ect.
<i>Ombellifères</i>	Canaux	Cumin, Coriandre, Anis vert , Fenouil, ect.
<i>Lauracées</i>	Cellules	Cannelle, Sassafras, ect.
<i>Myrtacées</i>	Poches	Eucalyptus, Girofle, ect.
<i>Conifères</i>	Canaux	Cyprès, Cèdre, Pin sylvestre et maritime, Genévrier.
<i>Rutacées</i>	Poches	Citron, Orange, Mandarine, Bergamote, ect.

I.2.6 Utilisation des huiles essentielles:

Utilisées depuis toujours par toutes les civilisations, les plantes ont apporté aide et réconfort aux maux les plus divers. Les huiles essentielles, extraites de certaines plantes odoriférantes ont prouvé, à ce même titre, leur valeur inestimable pour la santé.

Il faut garder à l'esprit que les huiles essentielles, comme l'ensemble des plantes médicinales, ont une action thérapeutique souvent puissante et nécessitent qu'elles soient utilisées de manière appropriée, sinon elles peuvent induire des pathologies plus graves que le mal que l'on souhaite traiter. (TELPON, 2005).

Les domaines d'application des huiles essentielles diffèrent selon la plante dont elles proviennent mais surtout de la partie végétale dont elles sont extraites (la fleur, la feuille, les racines et les graines). D'une manière générale, les essences extraites des racines sont reconnues pour leurs actions sur le système nerveux, celles extraites des graines et des fleurs pour leur impact sur l'ensemble du système digestif et celles issues des feuilles pour leur bienfait sur les systèmes respiratoire et cardiaque. A cet effet, les huiles essentielles sont recommandées en usage antibiotique, antiviral, antiseptique, fongicide, etc.

Les huiles essentielles trouvent également des applications dans diverses industries telles que les industries agro-alimentaires (tous les secteurs alimentaires sont consommateurs : boissons non alcoolisées, confiserie, produits laitiers, soupes, sauces, boulangerie sans oublier la nutrition animale), et les industries chimiques qui utilisent des isolats (substances pures isolées des huiles essentielles) comme matière première pour la synthèse de principe actifs médicamenteux, de vitamines, de substances odorantes etc. les isolats sont également utilisés en parfumerie .

L'usage des huiles essentielles pour le développement de nouvelles molécules antibiotiques, représente une alternative envisageable pour contrer la résistance des agents pathogènes face aux antibiotiques actuels. (BRUNETON, 2009).

I.2.7 Marché des huiles essentielles :

Dans le contexte actuel, la production et la commercialisation des huiles essentielles sont caractérisées par une compétitivité des produits provenant de pays en voie de développement et les pays industrialisés. La situation de la demande est complexe.

Tout projet de production d'huiles essentielles pour les marchés régional et international doit considérer avec attention l'évolution de la demande et les tendances de prix pendant une certaine période.

Dans le contexte de la mondialisation, la concurrence est rude, il est difficile d'aborder ce marché et de s'y maintenir. Il est donc facile d'être éjecté d'où le souci de vouloir pénétrer ce marché en disposant des produits compétitifs conformes aux normes recommandées. Il est donc judicieux de choisir les plantes qui fournissent les huiles essentielles et d'autres extraits aromatiques très recherchés sur le plan mondial. (KABERA, 2004)

II.1 L'Anis vert

II.1.1 historique :

Les anciens vantaient ses vertus (TEUSCHER et al, 2005), mentionné par Hippocrate, Théophraste et Dioscoride, l'Anis vert compté parmi les plus vieux remèdes médicinaux.

Pline, dans son livre XX, dit : « l'Anis vert se trouve au nombre de quelques plantes louées par Pythagore ; il se prend dans un vin contre les piqûres de scorpion...mis sous l'oreiller de façon à le respirer en dormant, il chasse les mauvais songes, il donne l'appétit.. » (DEPOERS et al, 2008)

L'Anis est arrivé en Europe centrale au VIII^{ème} siècle, avec les moines bénédictins. Il est également consigné dans l'ordonnancement rural « Capitular de Villis » de Charlemagne, rédigé vers 795, où il recommandait la culture dans les monastères et les domaines impériaux, de 72 plantes qualifiées d'utiles, dont 24 plantes médicinales et aromatiques dont l'Anis vert. (TEUSCHER et al, 2005)

II.1.2 Caractéristiques botaniques :

➤ Classification :

Les Apiaceae renferment de nombreuses plantes alimentaires et aromatiques : le cumin (Cuminum), le fenouil (Foeniculum), l'aneth (Anethum) ou encore **l'Anis (Pimpinella)** (CAMPBELL et al, 2002) dont la classification est la suivante (SALLE, 2003):

- **Règne** Plantae(Végétal)
- **Plante** Phanérogames
- **Embranchement** Spermaphytes
- **Sous-embranchement** Dicotylédones
- **Classe** Pétales séparés
- **Ordre** Ovaires adhérents
- **Famille** Apiaceae
- **Genre** *Pimpinella*
- **Espèce** *anisum*

➤ **Description morphologique :**

- **La plante :** L'anis vert est une herbe annuelle, à tige dressée, striée. Les feuilles inférieures sont entières, rondes ou réniformes, tandis que les supérieures sont découpées en 2 à 3 lobes terminés en pointe (GIERRE, 2006).

Les fleurs sont blanches, en ombelles composées, lâches, dépourvus de bractées. Elles sont radiales, de petite taille et actinomorphes (TEUSCHER et al, 2005).

- **Le fruit :** Le fruit se présente sous la forme d'un diakène, ovoïde ou piriforme, vert jaune ou gris-vert. Les méricarpes, attachés par leur sommet à l'extrémité du carpophore, ont une face commissurale plane et une face dorsale convexe recouverte de poils courts et verruqueux, visibles à la loupe. Réduit en poudre, le fruit montre : des poils unicellulaires parfois recourbés, à pointe émoussée, à cuticule verruqueuse, des fragments de nombreux canaux sécréteurs à ramifications étroites, des fragments d'albumen à grains d'aleurone et macles d'oxalate de calcium (BRUNETON, 2009). Figure(5)

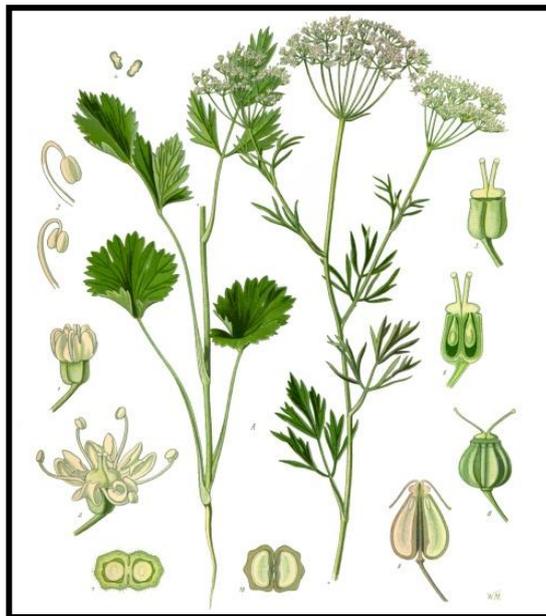


Figure 5: Schéma représentatif de *Pimpinella anisum*.

II.1.3. Biogéographie :

L'Anis est largement cultivé en Europe, Afrique du nord, Liban, l'Inde, la Chine, le Japon, le Chili, l'Argentine, le Mexique, l'Amérique centrale, l'Amérique du sud, la Turquie, et l'Égypte.

Cependant, seuls la Turquie, l'Égypte, le Liban et la Hongrie sont considérés comme les principaux pays exportateurs de l'Anis (KOSALEC et al, 2005).

II.1.4. Compositions de l'huile essentielle :

- L'Huile essentielle (1,5 à 5%), constituée de 80 à 95% de Trans-anéthole (responsable de l'odeur et de la saveur), de 2 à 3% de Méthylchavicol, de petites quantités d'Estragole, d'environ 1,5% d'Anisaldéhyde, des hydrocarbures Sesquiterpéniques et moins de 1% d'hydrocarbures monoterpéniques.
- L'Anis contient un glucoside de l'acide 4- Hydroxybenzoïque, caractéristique des Apiaceae, des acides Phenols, 25 à 30% d'huile grasse, des protéines, des polysaccharides, des hétérosides flavoniques, des furocoumarines et des hydroxycoumarines. (ANTON et al, 2003).

II.1.5. Utilisation de l'Anis :

Les vertus pharmaceutiques de l'anis sont connues et utilisées en Asie depuis l'Antiquité. L'anis présente en effet des propriétés antispasmodiques qui soignent les digestions difficiles tels que l'aérophagie, les ballonnements ou les nausées (ARNAL et al, 2007). On lui prête également des vertus diurétiques et galactogènes, pour stimuler la production de lait maternel.

Dans la classification des plantes, la définition de l'anis la place dans la famille des apiacées ou ombellifères. Que ce soit sous forme d'huile essentielle, de teinture ou d'infusion de graines, l'anis possède de multiples vertus. Tout est bon dans cette plante, surtout les graines, qui contiennent l'huile essentielle d'anis, très présents dans la cuisine et dans la pâtisserie méditerranéenne. On le retrouve dans la composition de nombreuses recettes, des salades de crudités ou des potages à l'anis aux confiseries. On les utilise également pour fabriquer des liqueurs anisées, tels que le célèbre pastis, l'ouzo grec ou l'arak turc. L'anis entre aussi dans la composition de l'absinthe, avec le fenouil. (GÜLCIN et al, 2003)

II.1.6. Travaux antérieurs :

De nombreux chercheurs se sont intéressés à l'étude de *Pimpinella anisum*, parmi ces études nous avons :

- **JANAHMADI et al ,2008** : l'étude traite de l'action de l'huile essentielle d'Anis vert sur l'activité neuronale, d'escargot. Leurs études ont montré qu'une certaine hyperexcitabilité due à *Pimpinella anisum* est observée sur les témoins. Ces résultats indiquent que l'administration de *Pimpinella anisum* pour le traitement de patient souffrant d'épilepsie est à prendre avec prudence.

- **POURGHOLAMI et al, 1999** : le travail traite de l'action anticonvulsante que pourrait avoir l'huile essentielle de *Pimpinella anisum*, sur les souris mâles.

Considérés comme un traitement traditionnel du folklore iranien, *Pimpinella anisum* montre un effet significatif sur les convulsions. Cependant, cet effet n'a pas été observé aux doses et aux lapses de temps nécessaire à l'activité anticonvulsante.

- **GÜLCIN et al, 2003** : Dans cette recherche GÜLCIN et al ont étudiés l'action antioxydante et antimicrobienne de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum*. Différents tests antioxydants, y compris pouvoir réducteur, piégeage des radicaux libres ont permis de montrer que l'Anis vert montre une activité antioxydante comparable.

Concernant l'activité antimicrobienne, elle a été testée sur 10 souches microbiennes. Ce qui a permis d'observer une action positive notamment sur la souche Gram⁺ « *Staphylococcus aureus* ».

II.2. Le pistachier :

II.2.1. Caractéristiques botaniques :

- **Classification :**
 - **Famille** : Anacardiacees
 - **Genre** : *Pistacia*
 - **Espèce** : *lentiscus*

- **Description morphologique :**

- **Plante :** il s'agit d'un arbuste ou arbrisseau buissonnant et touffu, toujours vert, à feuillage persistant ; il est haut de 1 à 3 mètres et dégage une odeur résineuse très prononcée. La feuille possède un pétiole étroitement ailé ; elle est persistante en hiver, coriace, luisante, longue de 2 à 4 cm sur 8 à 15 mm de large, de couleur vert sombre brillant sur sa face supérieure ; elle est composée d'un nombre pair de folioles (4 à 5 paires), disposées comme les barbes d'une plume autour de l'axe central (feuille dite « paripennée »). L'inflorescence est en grappes spiciformes, rameuses, denses et courtes, longueur égale au plus la longueur d'une foliole ; elles apparaissent seules ou par deux à l'aisselle d'une feuille ; elles sont courtement pédicellés et comportent des fleurs petites, mâles ou femelles. La fleur est unisexuée et sans pétales ; elle est verte ou rougeâtre. La fleur mâle comporte 5 étamines. La fleur femelle comporte un ovaire à 3 carpelles concrescents (soudés) et uniovulés (un ovule par carpelle).

- **Le fruit :** est petit et globuleux ; c'est une drupe rouge, puis noire à maturité, qui comporte un noyau. (AIT YOUSSEF, 2008) figure 6.



Figure 6 : Schéma représentatif de *Pistacia lentiscus*.

II.2.2. Compositions de l'huile essentielle

Les analyses chromatographiques de l'huile essentielle ont permis d'identifier 57 composés qui représentent environ 98,69% pour *Pistacia lentiscus*. L'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* est composée principalement de Myrcène (15,18 %) et 1;8-Cineole (15,02 %) (DJENANE et al., 2001).

II.2.3. Utilisation de la Pistachier

L'huile essentielle de Lentisque pistachier a des propriétés d'une grande valeur décongestionnante (veineuse, lymphatique, prostatique). Elle est particulièrement indiquée contre les varices, varicosités, hémorroïdes et congestions utérines (AL-HABBAL et al., 1984; AL-SAID et al., 1986; MAGIATIS et al., 1999)

II.2.4. Travaux antérieurs :

- **CASTOLA et al, 2000** : leur étude traite de la composition de 105 échantillons d'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* de Corse. Les résultats obtenus montrent que, le limonène, terpinène, terpinéol, myrcène sont les composés majoritaires de l'huile.
- **CHRYSSAVGI et al, 2008** : cette recherche traite, de la composition de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus*, et de l'évaluation de la capacité antioxydante. Les résultats obtenus montrent, que *Pistacia lentiscus* est caractérisé par une fraction d'hydrocarbures monoterpène élevé, ainsi qu'une forte capacité antioxydante.
- **BACHROUCH et al, 2010** : l'étude traite de la composition et de l'activité insecticide de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* contre *Ectomyelois ceratoniae* zeller et *Ephestia kuehniella* zeller. Les résultats montrent, une teneur de 23,32% en terpinène -4-ol, et 7,12% de terpinéol. Ils rapportent aussi, une activité insecticide significative de l'huile essentielle.
- **NACER-BEY, 2003** : L'étude traite de la cinétique d'extraction, de composition et de la localisation de l'huile essentielle des parties aériennes du pistachier.
- **BENYOUSSEF et al., 2005** ont publié la composition chimique de l'huile essentielle de pistachier d'Algérie.

Notre expérimentation a été réalisée au département de Génie Chimique, de l'école nationale Polytechnique, El Harrach, Alger.

III.1. Objectif du travail :

L'objectif de notre travail s'articule comme suit:

- **Première étape :** Obtention et analyse de l'huile essentielle d'Anis vert à partir des graines.
- **Seconde étape :** Etude de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle d'anis et de ses constituants majoritaires
- **Troisième étape :** Etude de différents modèles mathématiques proposés pour la cinétique d'extraction des huiles essentielles, et leurs applications aux résultats obtenus dans notre étude.
- **Quatrième étape :** vérification de certaines hypothèses proposées dans l'élaboration des modèles.

III.2. Matière première végétale:

- **Origine :** Le matériel végétal étudié est constitué d'un lot unique de graines d'Anis vert acheté sur le marché local et cultivées dans le nord Algérien.
- **Espèce étudiée :**
 - Plante : Anis vert.
 - Espèce : *Pimpinella anisum*.
 - Partie étudiée : les fruits (graines). (figure 7)

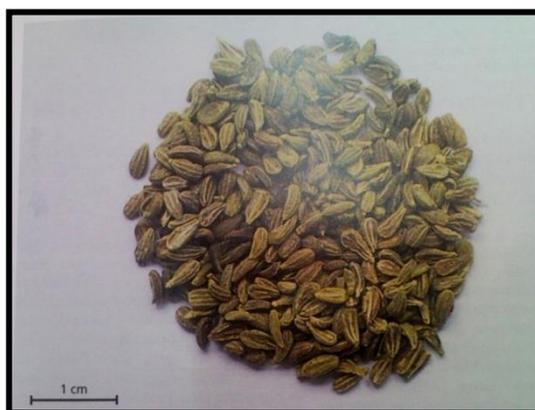


Figure 7 : Graines d'Anis vert (*Pimpinella anisum*)

III.3. Extraction de l'huile essentielle par hydro-distillation :

Suivant les normes établies par la Pharmacopée Européenne, notre extraction a été réalisée par une seule méthode : l'Hydrodistillation. Cette dernière fait appel à l'utilisation d'un appareil de type Clevenger modifié.

La matière végétale constituée des fruits (graines) de l'Anis, est introduite dans un ballon remplis au 2/3 de sa capacité, d'eau et est portée à ébullition pour une durée déterminée.

La vapeur d'eau produite entraîne les constituants volatils, qui après condensation dans le réfrigérant, sont recueillis dans le récipient de recette.

L'huile est ensuite séparée de l'eau florale par extraction Liquide- Liquide au moyen de l'éther diéthylique. Ainsi, l'huile essentielle obtenue est conservée dans des flacons hermétiquement fermés, puis stockés en vue de son analyse.

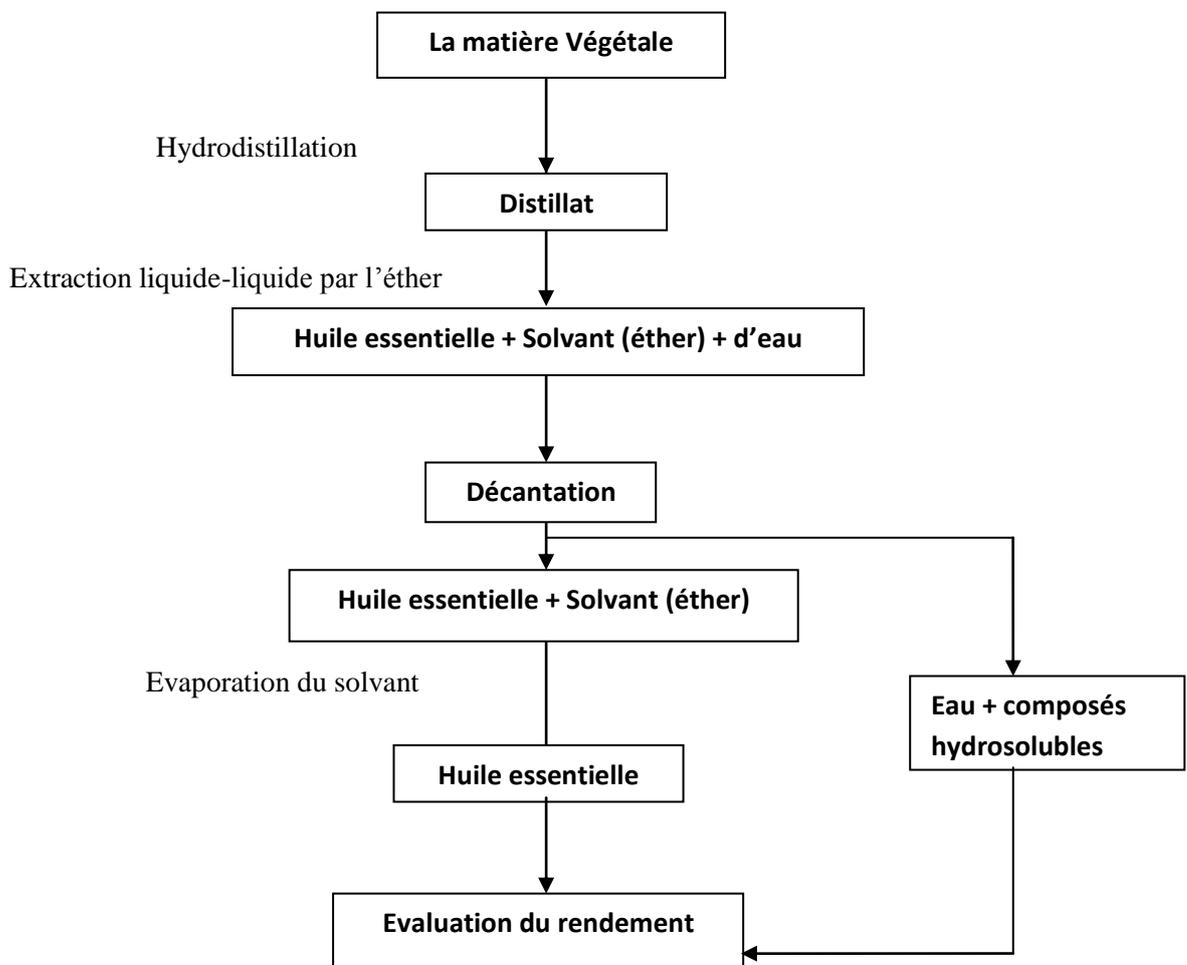


Figure 8 : Schéma récapitulatif du protocole d'extraction par hydrodistillation.

Par la suite une extraction similaire à la précédente fût réaliser, mais cette fois en effectuant des prélèvements séquentiels en fonction du temps en vue de l'étude cinétique.

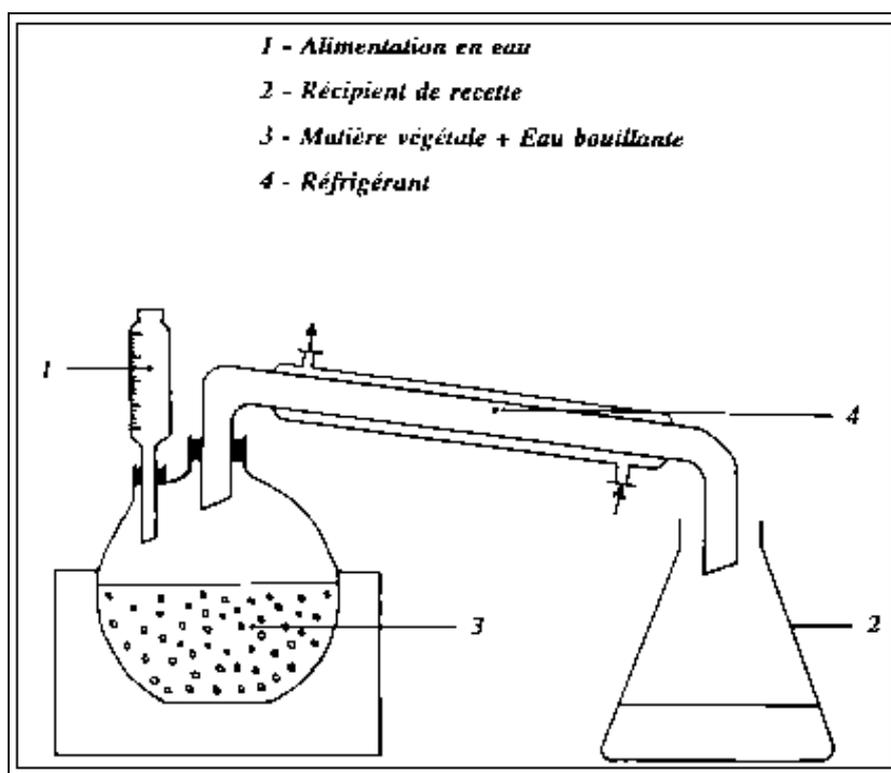


Figure 9 : Schéma du dispositif d'hydrodistillation.

Les conditions opératoires sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 2: Conditions opératoires de l'extraction d'huile essentielle d'anis par hydrodistillation.

Type de végétaux	Epices sèches (<i>Pimpinella anisum</i>)
Masse initiale (g)	250
Quantité d'eau (l)	2
Extracteur	De type ballon 3 cols, contenance 4 litres
Chauffage	Chauffe ballon électrique
Durée totale de l'extraction (min)	360
Séparation	Par solvant (éther diéthylique).
Séchage	
Pesée	Sur balance
Rendement (%)	(Masse l'huile essentielle/ Masse matière végétale)* 100.
Conservation	-Stockage : A l'abri de la lumière. - T° :5 à 6 °C.
Analyse	Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse.

III.4. Rendement de l'extraction :

Il existe dans la littérature plusieurs façons d'exprimer le rendement en huile essentielle :

- Rapport (en % masse) entre l'huile extraite et la matière végétale sèche ou humide.
- Rapport du volume d'huile essentielle recueillie pour une quantité déterminée sèche ou humide de matière végétale.

Dans notre travail le rendement est exprimé par le rapport (%) entre la masse en huile essentielle et la masse en matière sèche végétale.

III.5. Caractérisation de l'huile essentielle :

- **Caractéristiques organoleptiques :**

- **Aspect :** liquide.
- **Odeur :** forte, épicée.
- **Couleur :** jaune.

- **Profils chromatographiques :**

- **La chromatographie en phase gazeuse (CPG)**

La chromatographie en phase gazeuse, est une méthode d'analyse séparative, qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet ainsi, l'analyse de mélanges éventuellement très complexes de natures et de variabilités très divers. (MAHUZIER et al, 2002)

- Principe de la CPG :

Les molécules à séparer, sont volatilisées et mélangées à un gaz. Ce gaz, dit « gaz vecteur », Il véhicule les produits à l'intérieur d'une colonne analytique, dont la paroi interne est recouverte d'un film chimique « phase stationnaire ».

Les molécules sont séparées dans le temps, car elles migrent dans la colonne avec des vitesses différentes, le temps de parcours de chaque composé étant fonction de sa volatilité et des interactions qui s'exercent entre la molécule et le film chimique.

Chaque molécule est caractérisée par un temps de rétention qui correspond au temps écoulé entre l'injection de l'échantillon et l'instant de son arrivée au détecteur. (BOUCHONNET, 2009) Ce dernier permet de repérer les molécules sortant de la colonne, et de transformer ce repère en un signal électrique qui sera enregistré pour constituer le chromatogramme. (GENTY, 1996)

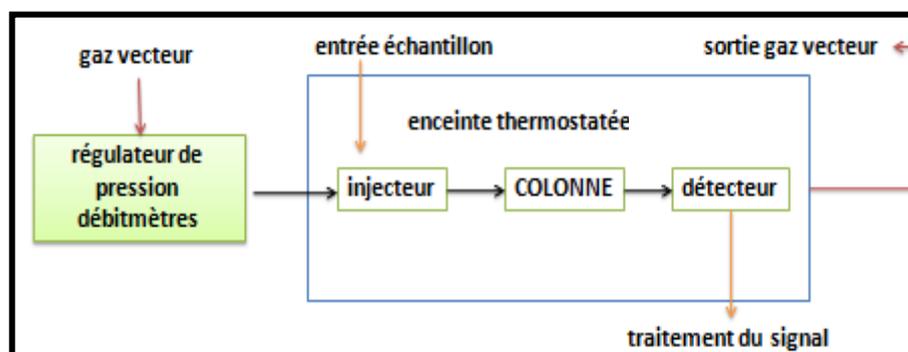


Figure 10: Schéma représentatif du fonctionnement d'une CPG

- Spectrométrie de masse :

La spectrométrie de masse (SM) désigne une méthode de caractérisation de la matière qui repose sur la détermination des masses atomiques ou moléculaires des espèces individuelles présentes dans l'échantillon.

Les instruments correspondants sont les spectromètres de masse qui se répartissent en cinq catégories suivant leur conception. Certains dérivent des montages mis au point au début du siècle pour l'étude des particules ou des atomes ionisés soumis à un champ magnétique, tandis que d'autres font appel aux seuls champs électriques tels les « bench-top » souvent placés en aval d'une technique séparative (chromatographie par exemple).

Les perfectionnements de ces appareils, leur miniaturisation ainsi que l'apparition de nouvelles techniques d'ionisation, ont fait de cette méthode celle qui a le plus vaste champ d'application par sa polyvalence et par son extrême sensibilité. Elle est présente dans des secteurs très divers : chimie organique et inorganique, biochimie, chimie clinique et environnementale, géochimie.

Elle sert à toutes sortes d'analyses dans le but de déterminer la nature, la composition et même la structure éventuellement d'échantillons divers pour le respect des réglementations et dans l'industrie en général.

- Principe de la spectrométrie de masse :

La spectrométrie de masse est basée sur la détermination des masses des molécules ou atomes présents dans l'échantillon étudié. Pour arriver à ce résultat, on commence par transformer une très petite quantité du composé à analyser en ions par un moyen adapté (bombardement avec des électrons, des atomes, des photons...).

Ces ions sont alors soumis, sous vide, à l'action d'un champ électrique et /ou magnétique selon les cas. Les forces qui s'exercent sur ces ions permettent de déterminer leur *rapport masse /charge*, donc éventuellement leur nature. (Figure 11)

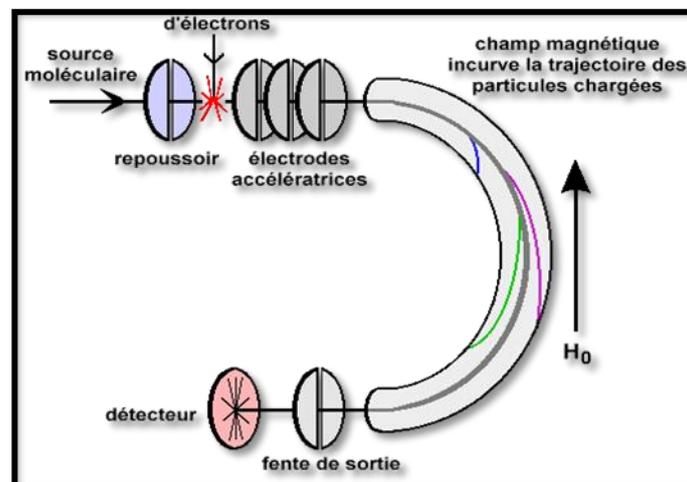


Figure 11 : Schéma d'un spectromètre de masse muni d'un secteur magnétique. Le champ magnétique est variable.

- **Couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse :**

La combinaison de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse (CG/SM), offre de multiples possibilités analytiques et permet une combinaison harmonieuse de leurs avantages spécifiques, sachant que, la chromatographie est avant tout une méthode séparatrice avec quelques possibilités d'identifications, une situation à l'inverse de celle de la spectrométrie de masse, qui est une méthode essentiellement d'identification. (TRANCHANT, 1995)

Ainsi, les deux techniques :

- Examinent les composés en phase gazeuse.
- Les quantités de produits requises, faibles voire très faibles, sont du même ordre de grandeur.
- Les temps d'analyses sont semblables, la légère différence va de plus dans le bon sens : un pic chromatographique est assez large pour permettre l'enregistrement de plusieurs spectres de masse. (DUGUAY, 2007)

- Principe de la CPG/SM :

A la sortie de la colonne de CPG, les molécules entrent en collision avec un flux d'électrons. Ces électrons leur arrachent un autre électron, générant ainsi les ions moléculaires M^+ . Correspondant aux molécules. Ces ions moléculaires peuvent évoluer pour donner des ions fils. Ces cations sont focalisés et accélérés grâce aux plaques de focalisation, ils entrent dans le quadripôle avec la même vitesse. Là, ils sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

A la sortie du quadripôle, les cations séparés sont accélérés par les plaques de post-accelération et déviés pour entrer en collision avec le channeltron. Ce dernier est une dynode continue où ils sont convertis en électrons. Ces électrons sont multipliés tout au long du channeltron. Le cation qui arrive ainsi avec une énergie de quelques centaines de eV va générer quelques dizaines d'électrons de beaucoup plus faible énergie, qui, par la différence de potentiel entre l'entrée et la fin de la dynode, génèrent en plusieurs fois un courant de 10^7 à 10^8 e⁻.

Le tracé du chromatogramme est effectué par l'ordinateur en sommant les intensités des fragments à tout moment (figure12).

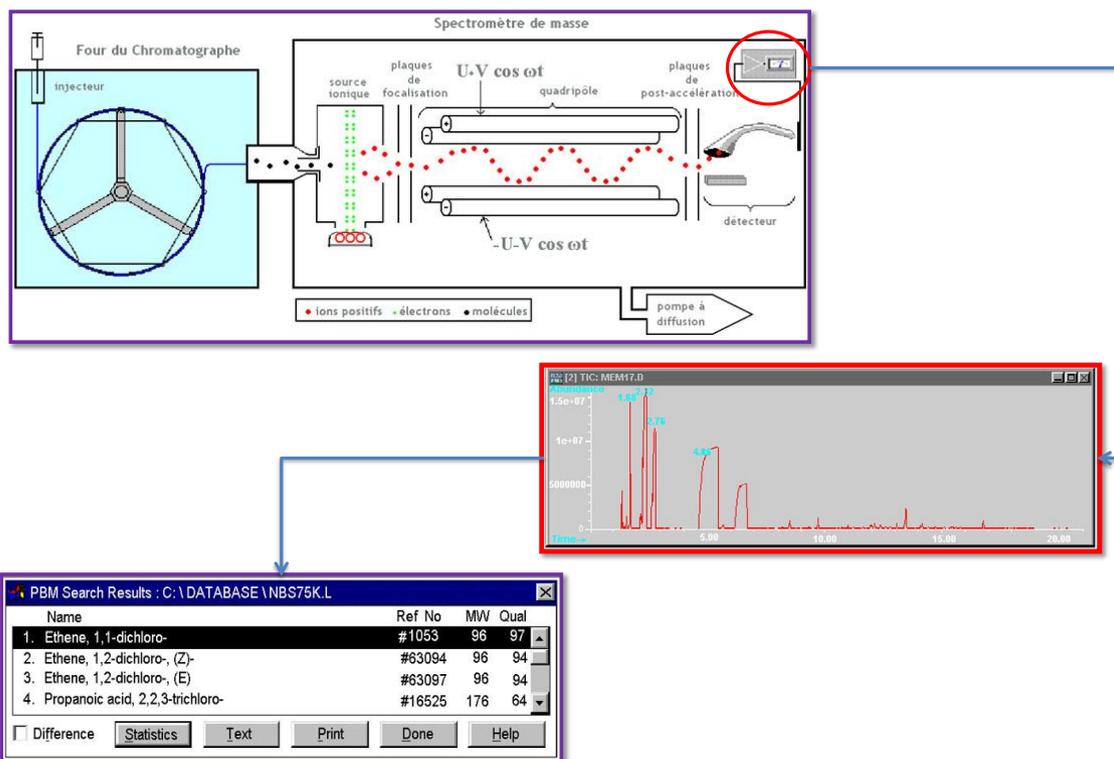


Figure 12 : Schéma du fonctionnement du couplage CPG/SM

L'huile essentielle extraite à partir d'Anis vert, a été analysée par un chromatographe Hewlett Packard 6890, équipé d'une colonne capillaire et couplé à un Spectromètre de masse Hewlett Packard 5973 (T° interface : 280°C, source 230°C, quadripôle 150°C). (Tableau 3)

Tableau 3: Conditions chromatographiques de l'analyse.

Paramètres	Valeurs
Courant d'ionisation	70 ev
Colonne capillaire	HP 5 MS
- Longueur :	30 m
- Diamètre interne :	0,25 mm
- Epaisseur de phase :	0,25 µm
Gaz vecteur	Hélium
- Débit :	1,5 ml/min
- Pression en tête de colonne :	-
T° de l'injecteur	250°C
Programmation du four	- 4 min à 80°C - 15 min à 4°C/min jusqu'à 230°C
Concentration échantillon	Pure
Quantité injectée	0,2µl
Mode d'injection	Splitless

III.6. Analyse de la série de n-alcanes:

Un mélange de n-alcanes de C₈ à C₂₂ a été préparé et analysé dans les mêmes conditions que notre échantillon. L'évolution des températures de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbones est représentée sur la figure suivante.

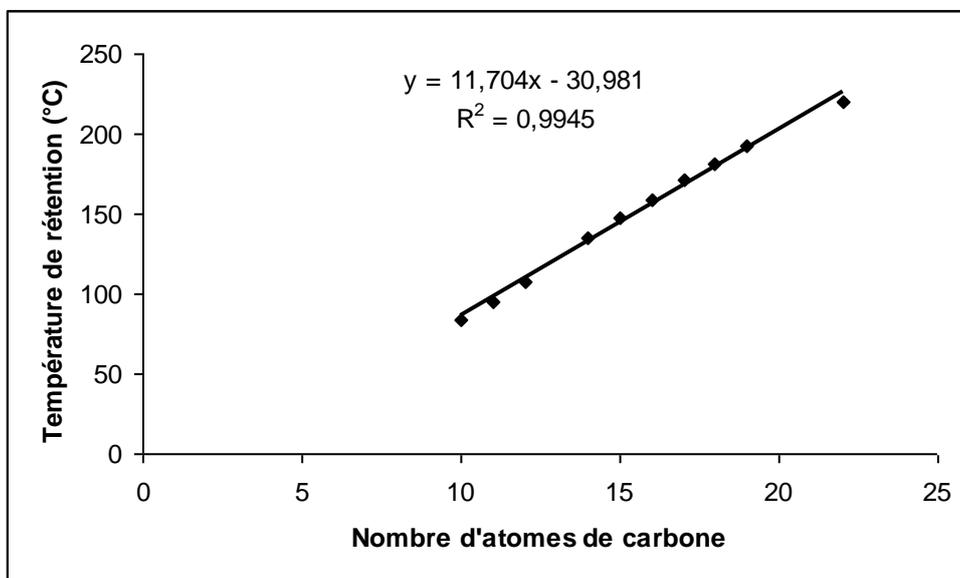


Figure 13 : Evolution des températures de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone des n-alcanes

Cette évolution est linéaire est bien simulée par l'équation : $Tr = 11.704 nC - 30.981$ où nC représente le nombre d'atome de carbone et Tr sa température de rétention. Cette équation nous a permis d'estimer les alcanes manquant de la série qui le C₁₃, C₂₀ et C₂₁

III.7. Identification des constituants de l'huile essentielle d'anis :

La détermination des températures de rétention de série d'alcanes permet de calculer les indices de rétention des constituants de l'huile par les expressions suivantes :

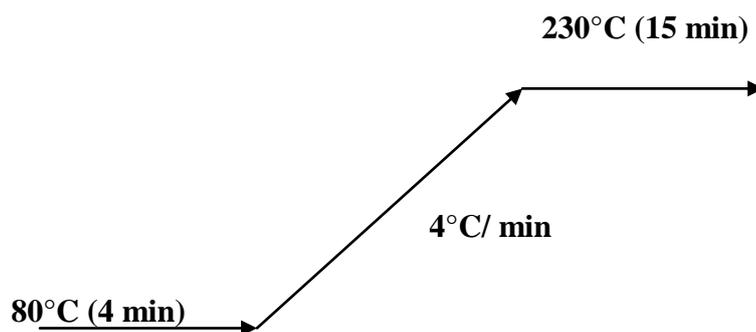
- Calcul de l'indice de rétention en isotherme :

$$IR = 100 \times \frac{\log tr(i) - \log tr(n)}{\log tr(n+1) - \log tr(n)} + 100 \times n \quad (3)$$

- Calcul de l'indice de rétention en programmation de T° :

$$IR = 100 \times \frac{Tr(i) - Tr(n)}{Tr(n+1) - Tr(n)} + 100 \times n \quad (4)$$

Nous avons utilisé la programmation de température suivante :



Ce qui permet de déterminer les températures de rétention par la relation :

$$Tr = 80 + (tr - 4) \times 4 \quad (5)$$

Où tr représente le temps de rétention.

Notons que dans notre cas l'ensemble des constituants de l'huile essentielle ont été élués entre 4.8 et 39.03 min correspondant à la branche ascendante du profil de température et par conséquent c'est l'expression (4) qui a permis le calcul des indices de rétention des constituants de l'huile essentielle. L'identification des différents composés présents de l'huile essentielle d'anis a été faite sur la base de la comparaison de leurs spectres de masse et leurs indices de rétention avec ceux présents dans les banques de données WILEY 138 et NIST.

III.8. Résultats et discussion de l'analyse :

- **Analyse quantitative :**

Dans un premier temps, à la huitième minute du début de l'extraction, nous remarquons la formation de la première gouttelette d'huile essentielle. Dans un second temps, il y'a apparition d'une émulsion blanchâtre entre la phase aqueuse et la phase organique. Par la suite cette même émulsion a laissé place à une très nette séparation entre phase aqueuse et huile essentielle. L'huile essentielle obtenue par hydrodistillation de *Pimpinella anisum* a une teinte jaune très clair, et une forte odeur sucrée et épicée.

L'hydrodistillation étant la méthode d'extraction de référence, elle nous a permis l'obtention d'un rendement de l'ordre de : 2,35 %.

- **Compositions de l'huile essentielle d'Anis vert :**

La composition chimique de l'échantillon de *Pimpinella anisum*, montre que l'Anéthole est incontestablement le composé majoritaire de l'huile essentielle d'Anis vert dont le chromatogramme est représenté dans la figure 14.

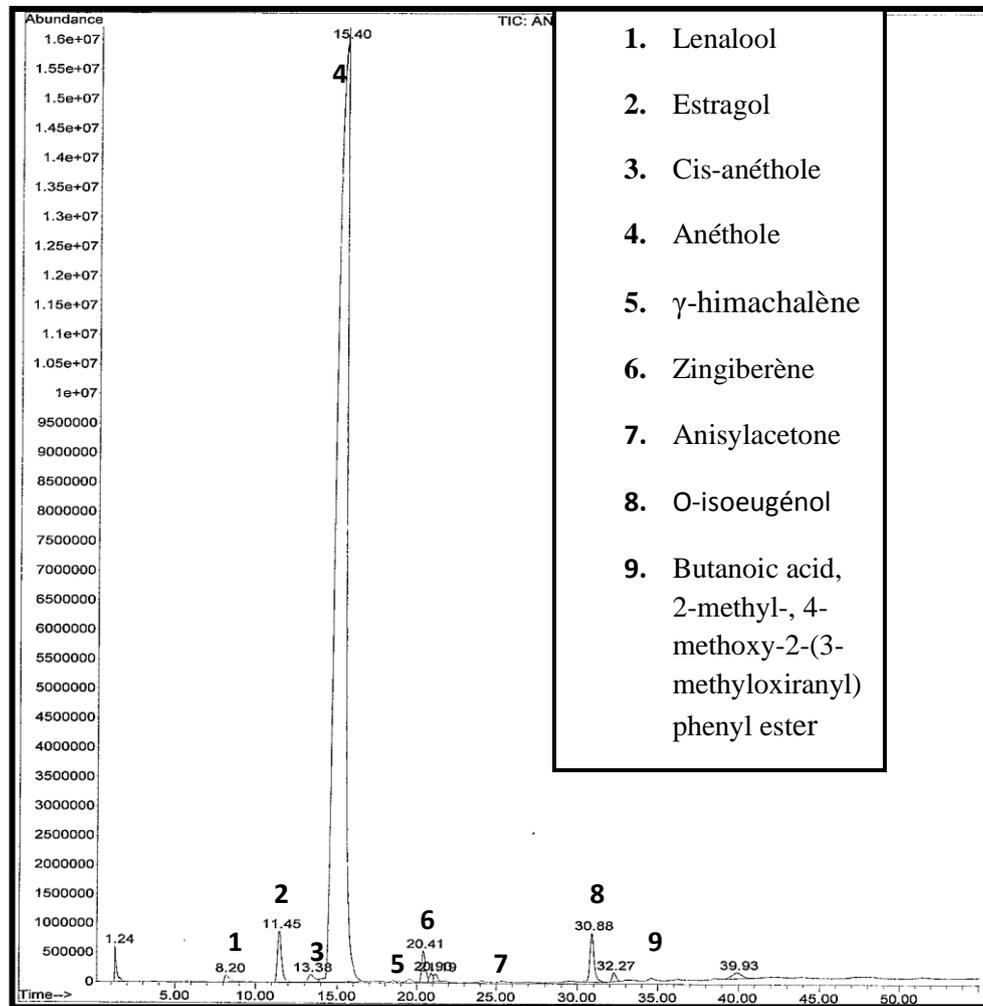


Figure 14: Profil chromatographique.

Présent à plus de 90%, l'Anéthole ne laisse que peu de place aux autres composés, on remarque huit autres composés aromatiques qui constituent l'huile essentielle d'Anis vert hydrodistillée, parmi ces composés mineurs l'Estragol est présent à hauteur de 1,92%. Ainsi, nos résultats corroborent avec la composition chimique de *Pimpinella anisum* rapporté dans la littérature où Paula M.SANTOS et al, 1998 rapportent une teneur de 92,5% en Anéthole et 2,2% en Estragol présents dans les graines du Portugal. Ou encore, une teneur de 94,46% en Anéthole et 2,6% en Estragol que rapportent ARSLAN et al, 2004 sur les graines d'Anis vert de la région d'Antalya en Turquie.

Tableau 4 : Identifications des constituants de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum*.

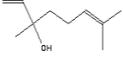
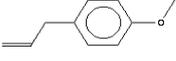
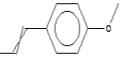
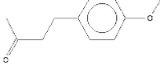
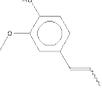
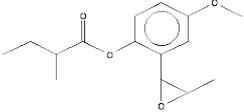
Composés	Indice de rétention	Surface relative (%)
Linalool 	1092	0.29
Estragol 	1203	1.92
Cis-anethole 	1268	0.45
Trans-anethole 	1338	92.4
γ -himachalène 	1509	1.11
Zingiberène 	1526	0.25
Anisylacetone 	1536	0.27
o-isoeugenol 	1867	1.85
Butanoic acid, 2-methyl-, 4-methoxy-2-(3-methyloxiranyl)phenyl ester 	1914	0.30
Total		98.84

Tableau 5: Comparaison entre les teneurs en composés majoritaires de l'Anis en Algérie avec celles du Portugal et de la Turquie.

Composés	Surface relative (%)	Compositions rapportées dans la bibliographie.		
		Turquie ¹	Turquie ²	Portugal ³
Linalool	0.29	0.03	0.83	--
Terpinene 4-ol	--	--	0.58	--
Methyl chavicol	--	--	0.84	--
α -terpineol	--	--	0.97	--
Estragol	1.92	0.57	--	2.2
Anisaldehyde	--	0.85	0.52	1.9
Cis-anethole	0.45	0.34	0.14	Tr
Trans-anethole	92.4	95.40	89.54	92.5
Methy eugenol	--	--	0.62	--
γ -himachalene	1.11	0.76	--	--
Zingiberene	0.25	--	--	--
Anesic acid	--	0.52	--	--
Anisylacetone	0.27	--	0.20	--
Anisyl alcohol	--	--	0.09	--
o-isoeugénol	1.85	--	0.18	--
Tans-Pseudoisoeugenyl 2-methybutyrate	--	--	--	0.1
Butanoic acid, 2-methyl-, 4-methoxy-2-(3-methyloxiranyl)phenyl ester	0.30	--	--	--

1 : Malayoglu, 2011 ; 2 : Arslan, 2004 ; 3 : Santos, 1998.

IV.1. Pimpinella anisum :

Après évaluation et identification des différents constituants de l'huile essentielle d'Anis vert, nous avons pu déterminer les cinétiques correspondantes à l'huile essentielle globale mais aussi aux différents composés majoritaires de cette dernière. L'ensemble des données cinétiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 6 : données cinétiques de l'huile essentielle globale et des constituants majoritaires.

Temps (mn)	Rendements (%)					
	H.E.	Estragol	Anéthol	O-isoeugenol	γ -himachalène	Somme
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15	0,400	0,010	0,160	0,010	0,002	0,182
30	0,610	0,015	0,404	0,012	0,004	0,435
60	0,860	0,021	0,682	0,016	0,007	0,726
90	1,240	0,029	1,111	0,023	0,011	1,173
120	1,550	0,034	1,439	0,029	0,014	1,516
180	1,840	0,040	1,742	0,035	0,017	1,835
240	2,080	0,043	1,954	0,039	0,021	2,056
300	2,220	0,044	2,058	0,041	0,023	2,166
360	2,350	0,045	2,171	0,043	0,026	2,286

Nous remarquons les quatre constituants choisis représentent près de 98% de l'huile essentielle.

IV.1.1 L'huile essentielle globale :

Nous avons représenté le rendement en huile essentielle globale, en fonction du temps et l'allure obtenue est représenté dans la figure 15 suivante :

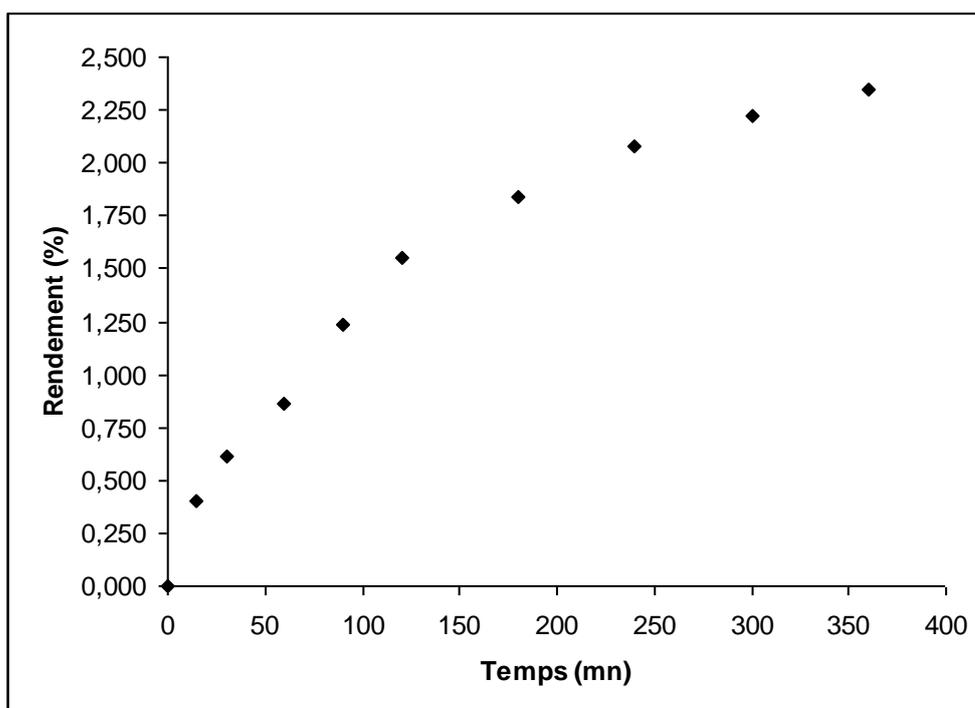


Figure 15: Evolution du rendement en huile essentielle d'anis vert en fonction de la durée d'extraction.

Dans ce graphique, nous avons représenté l'évolution du rendement en huile essentielle de *Pimpinella anisum* avec la durée d'hydrodistillation.

La courbe cinétique, montre une évolution exponentielle lente. Cela est dû à la localisation endogène des sites sécréteurs qui sont difficilement accessible, cependant, nous notons une augmentation importante et significative du rendement en huile essentielle évalué à 2,35%.

IV.1.2 Les constituants majoritaires :

Concernant les composés majoritaires nous observons que l'Anéthole est présent à plus de 90%, faisant de lui le composé majoritaire de notre huile essentielle, ce qui explique l'allure de sa courbe cinétique qui est quasiment similaire à celle de l'huile globale.

En ce qui concerne les autres composés de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum*, nous observons une évolution, des différentes courbes cinétiques, moins significative en comparaison avec celle de l'Anéthole, toutefois elle n'est pas négligeable et donc doit être prise en compte. Les différentes courbes cinétiques sont représentées dans les figures suivantes :

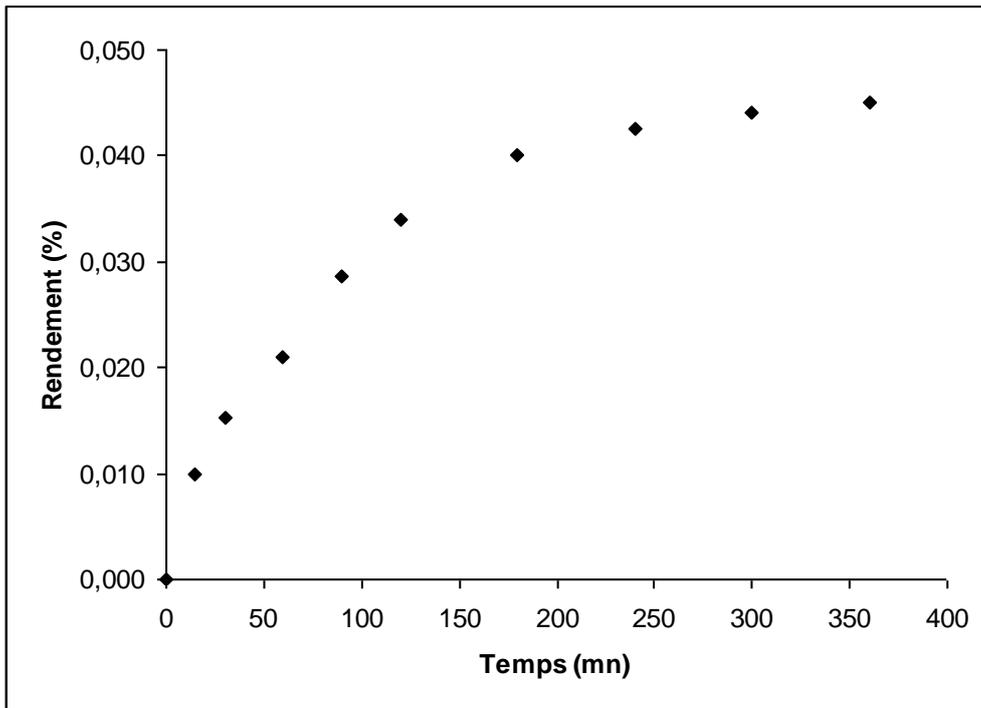


Figure 16: Evolution du rendement en estragol en fonction de la durée d'extraction.

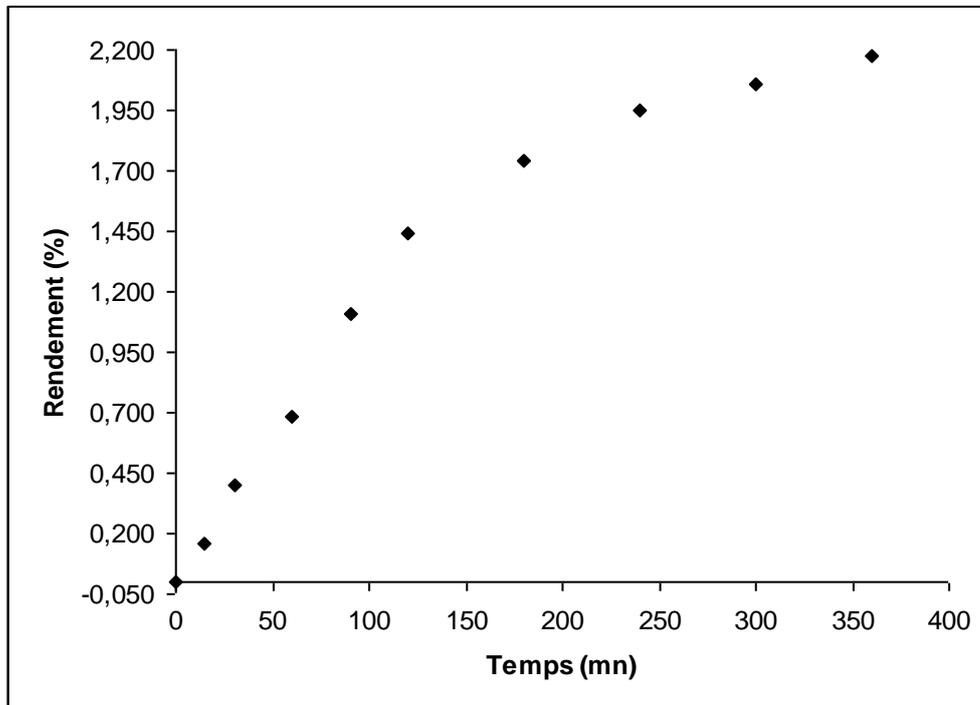


Figure 17: Evolution du rendement en anéthol en fonction de la durée d'extraction.

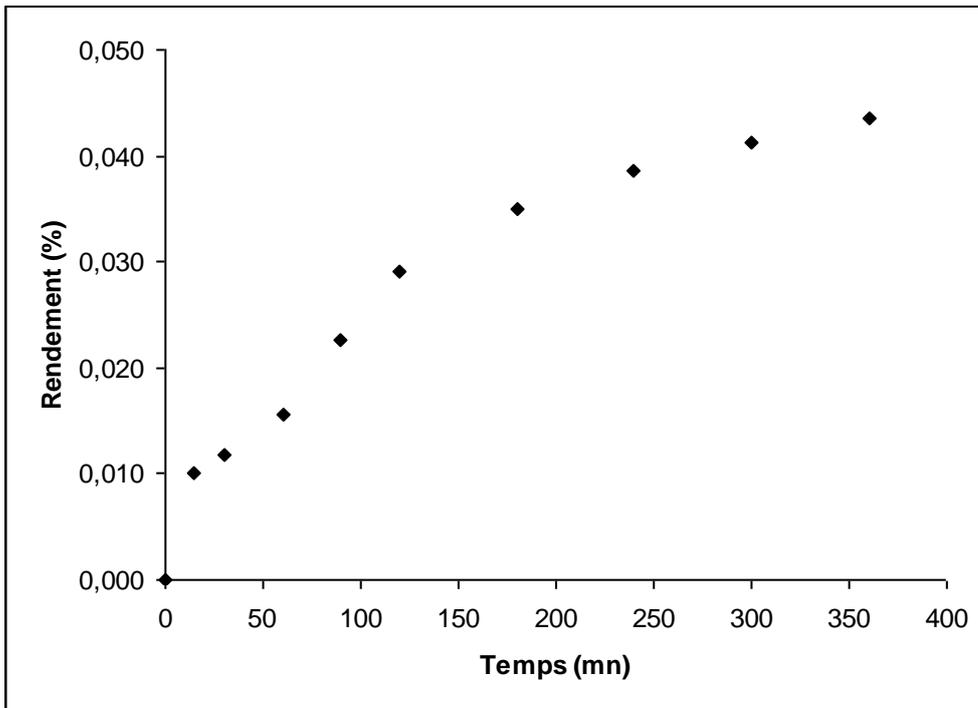


Figure 18: Evolution du rendement en O-isoeugénol en fonction de la durée d'extraction.

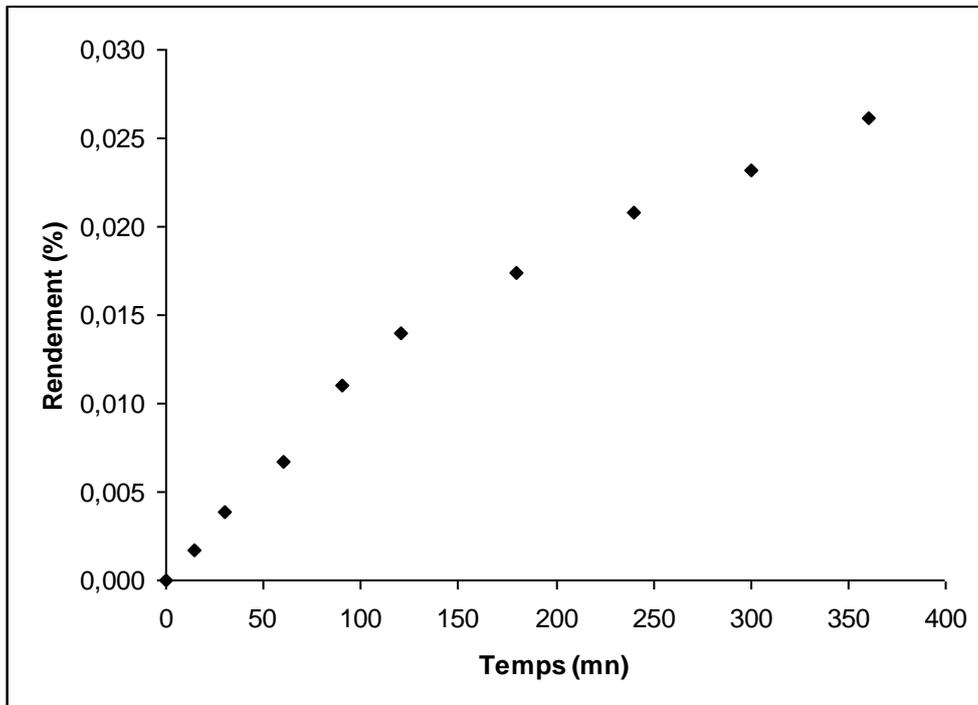


Figure 19 : Evolution du rendement en γ -himachalène en fonction de la durée d'extraction.

IV.2. *Pistacia lentiscus* :

L'extraction et l'identification de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* a fait l'objet d'un travail antérieur de magistère (Nacer-Bey, 2003). Nous reproduisons dans cette partie les résultats qui vont nous servir pour la modélisation du transfert de matière.

Tableau 7: Compositions chimiques (%) de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus*.

(BENYOUSSEF et al., 2005)

Compositions	RI	(%)*	Compositions	RI	(%)*
sabinene	975	0.3	geranic acid	1361	--
β -pinene	986	0.6	α -copaene	1379	0.5
myrcene	998	0.2	geranyl acetate	1382	--
α -phellandrene	1009	0.8	β -elemene	1386	1.0
δ -3-carene	1018	--	methyl eugenol	1403	t
limonene	1029	3.5	β -caryophyllene	1414	5.0
1,8-cineole	1031	0.2	amyl benzoate	1432	0.6
β -ocymene	1046	--	phenyl isobutyrate	1437	t
amyl isobutyrate	1053	0.7	α -humulene	1447	1.6
γ -terpinene	1057	0.4	geranyl acetone	1452	0.3
terpinolene	1079	0.2	germacrene D	1485	15.8
2-nonanone	1088	1.4	bicyclogermacrene	1493	--
2-nonanol	1092	1.1	α -muurolene	1496	0.9
linalool	1102	--	β -bisabolene	1509	--
α -fenchyl alcohol	1112	0.5	γ -cadinene	1515	0.1
cis-sabinene hydrate	1121	--	δ -cadinene	1520	2.8
trans-sabinene hydrate	1138	--	elemol	1545	0.3
cis-verbenol	1145	--	germacrene B	1549	0.7
p-menth-2-en-1-ol	1136	0.8	(Z)-asarone	1557	0.3
borneol	1162	0.8	caryophyllene oxide	1575	0.3
terpinen-4-ol	1176	17.3	epi-globulol	1581	0.2
α -terpineol	1190	10.4	cubenol	1621	1.1
cis-piperitol	1194	t	γ -eudesmol	1624	0.5
trans-piperitol	1205	0.3	Tau-muurolol	1634	3.7
piperitone	1241	0.6	α -muurolol	1638	1.2
isoamyl hexanoate	1243	0.2	α -cadinol	1646	3.3
(E)-2-decenal	1249	t	α -bisabolol	1678	--
bornyl acetate	1269	1.4	benzyl benzoate	1747	0.4
p-allylanisole	1272	--	tetradecanoic acid	1763	1.1
2-undecanone	1277	1.4	pentadecanoic acid	1863	1.1
2-undecanol	1285	0.2	hexadecanoic acid	1962	7.1
δ -elemene	1319	1.2	oleic acid	2105	1.6

t= trace (< 0.1%),

Tableau 8: Comparaison de la composition chimique de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* de différentes origines.

Composition	Algerie ¹	Egypte ²	Israel ³	Espagne ^{4,5}		Italie ^{6,7}		France (Corce) ⁸			
α -pinene	--	1.0	0.5	11.2	13.0	9.0	0.2	16.0	31.9	5.2	2.0
δ -3-carene	--	65.3	t	t	0.1	--	--	--	--	--	--
myrcene	0.2	1.3	0.1	19.2	0.8	t	27.0	1.0	1.0	t	76.9
limonene	3.5	4.6	2.7	1.6	5.4**	3.5	0.3	3.0	5.0	47.0	1.0
α -terpineol	10.4	--	13.0	6.7	2.2	4.2	--	3.5	3.5	1.0	t
terpinen-4-ol	17.3	--	5.3	8.4	2.8	22.0	--	25.6	9.0	11.2	1.0
germacrene D	15.8	--	--	6.4	2.3	--	29.2	2.0	1.8	2.6	2.1
ethyl hexanoate	--	--	10.4	--	--	--	--	--	--	--	--
ethyl linolenate	--	--	11.3	--	--	--	--	--	--	--	--
β -caryophyllene	5.0	--	2.3	8.6	6.9	3.6	10.5	0.9	1.0	1.7	1.3

1: Benyoussef et al., 2005 ; 2 : De Pooter et al., 1991; 3 : Fleisher et Fleisher, 1992; 4 : Boelens et Jimenez, 1991; 5 : Fernandez et al., 2000; 6 : Picci et al., 1987; 7 : Verzera et al., 2001; 8 : Castola et al., 2000.

L'étude menée par NACER-BEY, 2003, s'est intéressée aussi à l'évolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'hydrodistillation que nous avons reproduit sur la figure suivante :

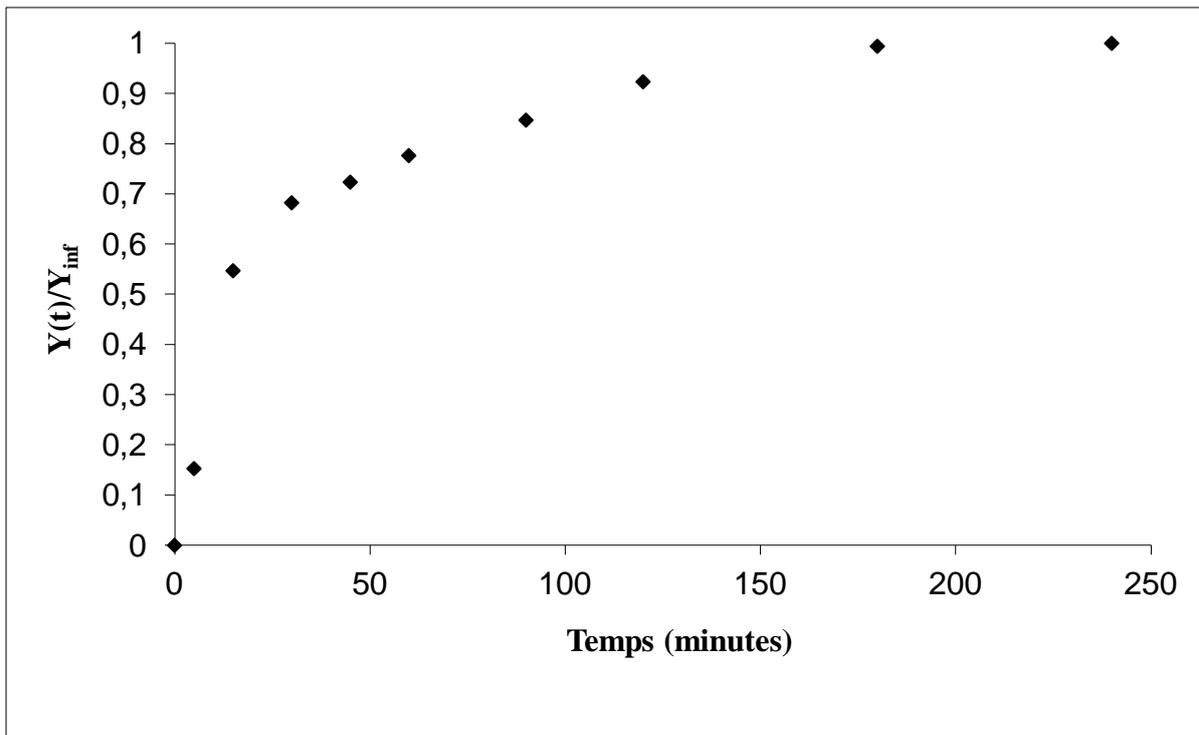


Figure 20 : Evolution du rendement en huile essentielle de pistachier en fonction de la durée d'extraction.

Nous remarquons que, la durée d'extraction fixée à 3h est suffisante pour extraire l'ensemble de l'huile essentielle.

La courbe cinétique, montre la présence de deux étapes :

- La première rapide, qui apparaît au bout de 30 min du processus d'extraction, avec une évolution importante et significative du rendement évalué à 75%.
- La deuxième lente et plus ralenti.

Cette cinétique, suggère que l'huile essentielle est localisée dans des sites sécréteurs d'accessibilité différente.

La modélisation est une technique, qui permet d'établir un modèle explicatif d'un phénomène ou comportement en recensant les variables ou facteurs significatifs et l'importance relative de chacune de ces variables.

V.1. Transfert de matière :

Le transfert de matière, désigne le transfert d'un composant dans un mélange, d'une région de concentration élevée vers une autre de concentration inférieure, tendant à amener le système à l'équilibre thermodynamique.

Le processus de transfert de matière peut avoir lieu dans un gaz ou un liquide, et il peut résulter des vitesses aléatoires des molécules (diffusion moléculaire) ou de la circulation de tourbillons présents dans le fluide (diffusion turbulente).

Le flux de transfert de matière est exprimé par la relation suivante :

$$N_j = C_j v_j \quad (6)$$

Où :

N_j : flux de transfert de matière (moles/m²s),

v_j : vitesse absolue locale du constituant j (m/s).

Le transfert de matière peut s'effectuer par diffusion, par transport ou par combinaison des deux phénomènes. La diffusion moléculaire est un processus lent qui s'applique à une molécule migrant dans un milieu immobile (solide) ou dans un fluide s'écoulant en régime laminaire perpendiculairement à la direction de la diffusion. Par ailleurs, le transport est un processus rapide dans lequel la molécule est entraînée dans un courant fluide en régime turbulent.

Le flux de transfert de matière d'un constituant j est la somme des deux flux ;

$$\vec{N}_j = \vec{J}_j + \vec{T}_j \quad (7)$$

J_j et T_j sont respectivement, les flux de transfert de matière par diffusion et par transport (moles/m²s).

- Processus de transfert de matière :

Le transfert de matière lors d'une extraction solide fluide, est souvent complexe car diffusion, convection ou réaction chimiques peuvent avoir lieu simultanément. Ce transfert, exige un certain temps pour être complet car est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène, c'est-à-dire « la vitesse de transfert ».

Ainsi, la totalité de l'opération se déroule en trois étapes :

1- Le passage du soluté dans le solvant, cette étape est généralement très rapide, la vitesse de transfert dépend de la vitesse de diffusion surfacique ou par capillarité. Toute fois elle peut être accrue par l'agitation du milieu.

2- La diffusion du soluté, de l'intérieur des pores vers la surface extérieure du solide, joue un rôle important dans la cinétique du transfert de matières. Dans le cas de l'extraction des graines oléagineuses, le soluté est localisé dans des cellules végétales à parois très peu perméables, rendant ainsi son cheminement lent et tortueux.

Selon le diamètre des pores, nous pouvons distinguer entre :

- **Diffusion convective** : les pores sont assez larges (de l'ordre du micromètre).
- **Diffusion libre** : la dimension des capillaires (macro pores) n'empêche pas le passage du soluté.
- **Diffusion empêchée** : la dimension des molécules se rapproche de celle des capillaires, cette opération est généralement lente.

3- Le passage du soluté vers la masse restante de solvant, cette étape est influencée par la vitesse d'écoulement du solvant, qui est suffisamment faible pour contrôler le processus de transfert de matière. (Techniques de l'ingénieur)

Lors de l'extraction solide-liquide, les particules solides constituent la phase interne, alors que le liquide est considéré comme phase externe. (Figure 21)

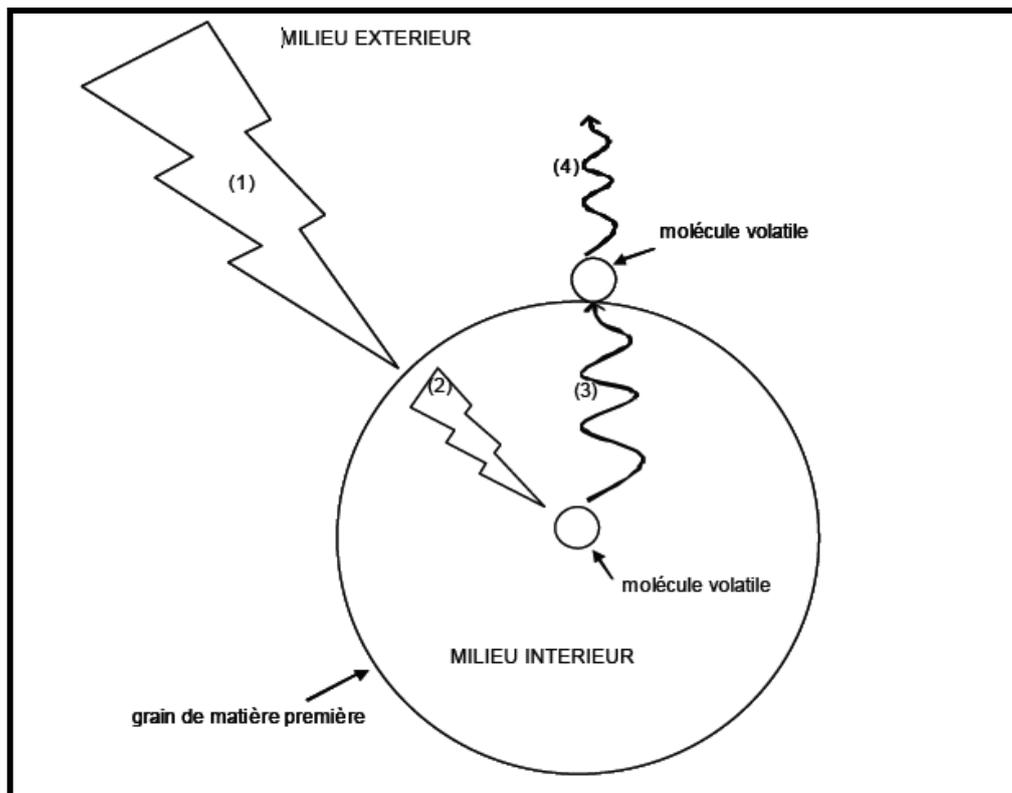


Figure 21 : schémas des processus de transfert de matière dans l'extraction. (BESOMBES, 2008)

- Transfert de matière à travers l'interface :

La résistance au transfert de matière est concentrée dans la couche limite de chaque côté de l'interface. Pour cela, plusieurs modèles ont été développés pour simuler les situations réelles et représenter au mieux les caractéristiques du transfert de matière entre deux phases. (BESOMBES, 2008)

Pour ces modèles les plus rencontrés sont :

- * **Modèle du film** : suppose l'existence d'une couche en écoulement laminaire où se trouve localisée la résistance au transfert de matière. Le transfert se fait par diffusion moléculaire et le gradient de concentration est linéaire dans la couche.
- * **Modèle de pénétration** : ce modèle suppose que le transfert de matière a lieu sur un court instant. Cette théorie, fait appel à une diffusion en régime transitoire. L'interface est constituée par des éléments provenant du cœur du liquide.
- * **Modèle de renouvellement de surface** : il fait appel à la diffusion moléculaire en régime transitoire. Cependant, il considère que les éléments liquides ne séjournent

pas tous pendant la même durée à l'interface et que la probabilité pour qu'un élément quitte l'interface ne dépend pas du temps pendant lequel il y'a séjourné. (FAYOLLE, 2006)

- Lois de Fick : (CRANK, 1975)

La diffusion moléculaire souvent régit par les deux lois de Fick. La première exprime en régime permanent, l'évolution d'un ensemble hétérogène d'atomes mal répartis dans l'espace vers un état d'équilibre plus stable. Cette loi énonce que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration. Les idées de bases de cette loi ont d'abord concerné les liquides avant d'être généralisées pour les gaz et les solides. Ainsi, à température et pression constante, la densité de flux de transfert s'exprime comme suit ;

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8)$$

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

C : concentration de l'espèce diffusante (g.m^{-3} ou mole.m^{-3}).

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

Généralement, la première loi s'écrit :

$$J = -D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} (C) \quad (9)$$

En régime transitoire, la seconde loi de Fick exprime, la variation de la concentration C en fonction du temps. Cette loi découle de l'équation de conservation de matière.

La densité du flux de transfert du constituant i est donnée par la relation suivante ;

$$N_i = J_i + T_i \quad (10)$$

$$N_i = -D \text{ grad } (C_i) + C_i v \quad (11)$$

Où, J_i représente la densité de flux de diffusion, T_i la densité de flux de transport, C_i la concentration du constituant i .

La vitesse moyenne locale v de l'écoulement est exprimée par la relation ci-dessous :

$$\mathbf{v} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i \mathbf{v}_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (12)$$

Si l'on isole un volume (V) du solide, limité par une surface (S) fixe dans le temps et soit \mathbf{n} le vecteur unitaire de la normale à la surface orientée vers l'extérieur. (Figure 22)

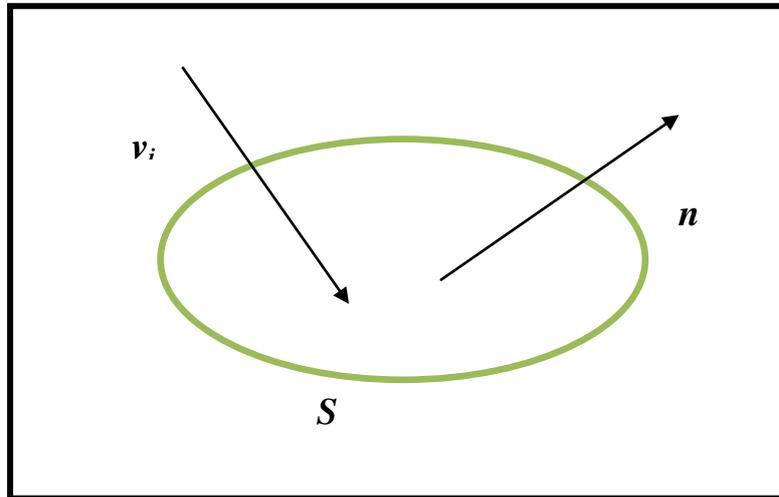


Figure 22: Élément de volume V.

Le bilan de matière s'écrit comme suit :

$$E_n - S_0 + R_e = A_c \quad (13)$$

E_n : flux entrant, S_0 : flux sortant, R_e : (+) régénération, (-) disparition, A_c : accumulation.

Nous avons par ailleurs,
$$E_n - S_0 = \int_S \mathbf{n}(C_i \mathbf{v}_i) dS \quad (14)$$

En absence de réaction chimique ($R_e = 0$)

$$A_c = \int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad (15)$$

L'équation du bilan devient :

$$\int_S \mathbf{n}(C_i \mathbf{v}_i) dS = \int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad (16)$$

En appliquant le théorème de Green Ostrogradsky, nous pouvons remplacer l'intégrale de surface par une intégrale de volume et cette dernière équation peut s'écrire comme suit :

$$\int_S \mathbf{div} (C_i \mathbf{v}_i) dV = \int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad (17)$$

Ou encore :
$$-\mathbf{div} N_i = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (18)$$

Dans le cas où le déplacement de i est dû à la diffusion seule, la deuxième loi de Fick s'écrit :

$$-\mathbf{div} (\mathbf{grad} C_i) = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (19)$$

Cette équation, possède des solutions analytiques différentes décrivant le profil de concentration C en fonction de la position et de l'instant t et permettant de remonter au coefficient de diffusion D dans les situations expérimentales appropriées. Cette expression dépend non seulement des conditions initiales et des conditions aux limites mais aussi de la forme géométrique du solide.

V.2. Modèles de transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles :

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,...)
- Emmètre des hypothèses simplificatrices.
- Construction du modèle en fonction des actionnes et hypothèses.
- Identification des paramètres du modèle.
- Validation du modèle, par confrontation avec la réalité.

→ Modèle de Benyoussef et al. 2002 :

Benyoussef et ses collaborateurs ont proposé un modèle traitant l'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre par hydrodistillation ; et ce après avoir déterminé les conditions opératoires optimales et la composition chimique de l'huile et de l'extrait par l'hexane. Deux modèles ont été proposés : dans un premier modèle diffusionnel, seule la diffusion est considérée, dans le second modèle cinétique, la libération du soluté et sa diffusion sont toutes deux prises en compte. Le modèle est formulé comme un système d'équations aux dérivées partielles.

- **Hypothèse du modèle :**

Afin de décrire le processus de transfert de matière, ils 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 particule solide et la phase fluide (structure poreuse de la graine et dépôts endogènes de l'huile essentielle).
- 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 diffusionnelle, 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- 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 :

$$V_c = K_c \cdot X_f \quad (20)$$

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 :

$$g(t) = P \cdot X_1 \quad (21)$$

Où $g(t)$ désigne la masse relative de soluté dans la phase vapeur et P le paramètre d'équilibre.

- **Les équations à intégrer :**

Les équations à résoudre s'écrivent respectivement :

$$\frac{\partial X_f(t, r)}{\partial t} = K_c X_f(t, r) \quad (22)$$

- 1- Cas où le soluté est lié
- 2- Cas où le soluté est à l'état libre

$$\frac{\partial X_l(t, r)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 X_l(t, r)}{\partial r^2} + \frac{2D_a}{r} \frac{\partial X_l(t, r)}{\partial r} + K_c X_f(t, r) \quad (23)$$

Où D_a est le coefficient de diffusion apparent.

Les conditions initiales

Au temps $t = 0$, nous pouvons écrire que les concentrations du soluté sont respectivement

- Dans la phase continue (fluide) $g(0) = 0$,
- A l'état libre $X_l(0, r) = 0$ et
- Lié $X_f(0, r) = X_0$.

Cette concentration initiale X_0 est assimilée à la quantité maximale extractible.

Les conditions aux limites

Nous envisageons que :

- 1- Au centre de la particule, la concentration en soluté est maximale du fait de la symétrie du problème. Donc pour $r = 0$: $\frac{\partial X_l(t, r)}{\partial r} = 0$ (24)

- 2- L'équilibre liquide-vapeur est atteint quasi instantanément donc

Pour $r = R$: $X_l(t, R) = \frac{g(t)}{P}$ (25)

- 3- A l'interface, considérant l'égalité des débits du soluté sortant des pores et celui qui passe dans la phase fluide. Le débit de soluté W à l'interface du côté solide est donné par la première loi de Fick soit

$$w = (10^{-2}) \left(-\frac{D_a A'}{V_{pores}} \right) M \frac{\partial X_l(t,r)}{\partial r} \quad (26)$$

Avec :

A' représente l'aire interfaciale solide-fluide $A=V_{particule} \cdot a$.

$a= 3/R$ dans le cas d'une sphère.

$a= 2/R$ dans le cas d'un cylindre.

$a= 1/R$ dans le cas d'un parallépipède.

R : représente la distance radiale.

$V_{particule}$: volume de la particule solide.

V_{pores} : volume du vide dans la particule solide.

M : masse de matière végétale sèche.

Le débit massique de soluté à l'interface du côté fluide est donné par :

$$w = (10^{-2}) M \frac{g(t)}{dt} \quad (27)$$

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 a été introduit par A. Lalou et coll, sous la forme :

$$D = D_o X_f^\sigma \quad (28)$$

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

$$X_f(t) = \frac{1}{R} \int_0^R X_f(t,r) dr \quad (29)$$

Le modèle décrit dans cette partie comporte quatre paramètres, K_c , D_0 , σ et P , tous devant être déterminés. La résolution de ces systèmes d'équations ne pouvant pas être établie analytiquement, nécessitera l'utilisation de méthodes numériques.

→ **Modèle de Milojevic et al 2008:**

Milojevic et ses collaborateurs ont proposé un modèle décrivant les cinétiques de distillation de l'huile genévriers, ils ont aussi étudié l'influence de la vitesse d'hydrodistillation sur les cinétiques de distillation, le rendement et la qualité de l'huile extraite.

- **Modèle cinétique :**

Pour modéliser les cinétiques de processus d'hydrodistillation de l'huile essentielle, les bilans de masse d'huile du genévrier pour les particules végétales dans la suspension en ébullition et pour l'appareil d'hydrodistillation ont été considérés.

Le transport de masse de l'huile essentielle à travers les particules végétales durant l'hydrodistillation se produit telle une diffusion instantanée.

Ce processus est le même que la diffusion des substances extraites à travers les particules végétales durant l'extraction par solvant.

En absence de réaction chimique, le processus peut être décrit par la seconde loi de Fick de diffusion instantanée unidimensionnelle :

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = D_{eff} \frac{\delta^2 q_p}{\delta x^2} \quad (30)$$

q_p étant la concentration moyenne de l'huile essentielle dans les particules végétales à un temps t , x : la distance selon la direction de diffusion, et D_{eff} : le coefficient de diffusion effectif.

- **Hypothèses du modèle :**

Pour résoudre l'équation précédente, une série d'hypothèses a été émise au niveau des particules végétales dans la suspension en ébullition :

- 1- Les particules végétales sont isotropes, de même taille et forme et contiennent la même quantité d'huile essentielle ;
- 2- L'huile essentielle est considérée tel un composé unique ;
- 3- Une partie de l'huile essentielle est localisée aux surfaces externes des fruits cassés 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 dans les surfaces externes des particules végétales à n'importe quel moment durant l'hydrodistillation est nulle à cause du lavage instantané depuis les surfaces ; et
- 6- Il n'y a pas de résistance au transport de masse de l'huile essentielle depuis les surfaces externes des particules végétales.

L'équation précédente peut être résolue par intégration, en prenant en considération les conditions aux limites appropriées :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = A e^{-kt} \quad (31)$$

q étant le rendement en huile à un temps t , q_0 : la concentration initiale moyenne de l'huile essentielle dans les baies, A : constante, et k : constante cinétique comprenant le coefficient de diffusion effectif.

Selon le mécanisme de l'extraction par solvant, la distillation de l'huile du genévrier consiste en 2 étapes successives :

- a) Lavage de l'huile essentielle depuis et près des surfaces externes des particules végétales (distillation rapide de l'huile) durant une courte période d'hydrodistillation (théoriquement à $t=0$) ;
- b) La diffusion de l'huile essentielle depuis l'intérieur des particules végétales vers leurs surfaces externes suivi de sa distillation (distillation lente).

La 1^{ère} étape est caractérisée par une augmentation rapide du rendement en huile au tout début du processus,

$$T = 0 : q = q_w \text{ ou } q/q_0 = q_w/q_0 = B \quad (32)$$

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

En combinant les équations (1) et (2), on obtient l'équation cinétique de distillation de l'huile essentielle :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - B)e^{-kt} \quad (33)$$

Les hypothèses suivantes ont été émises pour considérer le bilan de masse de l'huile du génévrier pour l'appareil d'hydrodistillation :

- 1- La pression et la température sont constantes dans l'appareil ;
- 2- La condensation de la vapeur se produit uniquement dans le condenseur ;
- 3- L'eau aromatique est saturée par les composés hydrosolubles de l'huile du génévrier ;
- 4- La masse de la vapeur d'eau dans le ballon, le tube connecté et le condenseur et la masse d'eau dans le condenseur, le tube connecté et le séparateur sont très inférieures à la masse d'eau dans le ballon ;
- 5- La suspension dans le ballon est parfaitement mixée ; et
- 6- Le flux de la phase vapeur à travers le ballon, le tube connecté et le condenseur ainsi que le flux de l'eau condensée à travers le condenseur, le séparateur et le tube connecté sont en écoulement piston.

Equation de bilan de masse :

$$\frac{dm}{M} = \frac{HR \cdot y}{M} dt = dq \rightarrow \frac{m}{M} = q \quad (34)$$

m : étant la masse d'huile recueillie dans le séparateur, **M** : la masse de la matière végétale et **q** le rendement en huile essentielle à un temps t.

Le modèle proposé est un modèle à deux paramètres, où le 1^{er} paramètre, b caractérise l'étape de distillation rapide de l'huile, et le 2^{ème}, k, caractérise l'étape de distillation lente de l'huile.

La forme linéaire de l'équation (3) :

$$\ln\left(\frac{q_0 - q}{q_0}\right) = \ln(1 - B) - kt \quad (35)$$

Le mécanisme de distillation de l'huile du genévrier peut être considéré se formant de deux étapes : la 1^{ère}, la distillation rapide des composés volatiles de l'huile, la seconde, la distillation lente de l'huile des surfaces externes. En se basant sur ce mécanisme, la distillation de l'huile durant l'hydrodistillation peut se décrire mathématiquement en utilisant le modèle de la diffusion instantanée à travers la matière végétale.

→ **Modèle de Babu et al (2009) :**

Babu et ses collaborateurs ont simulé la distillation de l'huile d'eucalyptus par le modèle d'adsorption de Langmuir. Ils ont étudié l'effet du séchage avant distillation et l'évolution séquentielle des constituants majeurs pour la standardisation des paramètres du processus optimal de production d'une huile riche en 1,8-cinéole.

Ils ont considéré :

- L'aspect de la matière solide ;
- La localisation des substances à extraire ;
- L'interaction des solutés avec le solide ;
- Cellules intactes, cellules cassées ;
- Forme géométrique de la particule.

Lors de cette étude, deux types de feuillage ont été considérés, feuillage frais et feuillage séché durant 24h à des conditions ambiantes.

Il a été présumé que les résistances au transfert de matière étaient négligeables durant la distillation à cause de sa nature fragile et de l'équilibre instantané entre phases (solide, liquide, vapeur) au moment de l'ébullition. Cependant, la fine couche visqueuse contribue à la résistance au transfert de matière. D'où le modèle d'adsorption de Langmuir a été considéré pour faire l'objet du processus de simulation.

L'examen des cinétiques de production de l'huile ($q/q_0=f(t)$) avec q : rendement en huile après un temps de distillation infini, q_0 : 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.

Dans les deux cas, feuillage séché et feuillage frais, il a été assumé que :

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

$$q = \frac{q_0 t}{b+t} \quad (36)$$

q étant le rendement après un temps infini d'extraction, $\frac{q_0}{b}$ est la pente initiale du rendement en fonction du temps.

La forme linéaire de l'équation (4) peut être utilisée pour calculer les paramètres q_0 et b :

$$\frac{1}{q} = \frac{b}{q_0} \frac{1}{t} + \frac{1}{q_0} \quad (37)$$

Le modèle de Langmuir est un modèle mathématique empirique qui n'a pas été élaboré sur la base des méthodes d'intégrations des bilans de masse différentielles.

Par conséquent, les paramètres de l'équation de Langmuir n'ont pas de relation directe avec les propriétés du transport soluté-solvant et le mécanisme de l'extraction depuis la matrice végétale.

Cependant, les paramètres du modèle peuvent être utilisés pour corrélérer les tendances des cinétiques de production de l'huile essentielle.

→ **Modèle de Sovova 2006:**

Sovova et ses collaborateurs ont proposé un modèle mathématique distinguant entre le corps dissout des cellules cassées et celui des cellules intactes. Ils ont considéré qu'une partie du soluté serait localisée dans des cellules à parois intactes et une autre fraction située dans des cellules à parois cassées. De plus le soluté dissout dans les cellules cassées, généralement déposé sur des poils épidermiques fragiles, est beaucoup plus accessible et facilement libéré que dans les cellules intactes.

Sovova s'est inspiré des travaux de Spiro et Kandidiah qui en 1989, qui ont proposé l'équation pour la modélisation de la cinétique d'extraction du rhizome de gingembre avec de l'acétone :

$$q = q_0 \left[1 - f_1 \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) - f_2 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \right] \quad (38)$$

Où : $q(t)$ est le rendement d'huile essentielle, q_0 est le rendement asymptotique, T_1 et T_2 sont les constantes de temps pour deux procédés parallèles de diffusion par la particule, f_1 et f_2 sont les fractions du corps dissous répendant à deux taux différents.

- **Hypothèses du modèle :**

Afin de décrire le transfert de matière, lors du processus de l'hydrodistillation, plusieurs hypothèses simplificatrices ont été émises à savoir ;

1. Les particules ont la même taille, la même forme, et le même contenu d'huile initiale ;
2. Initialement, la fraction e d'huile essentielle est dans les cellules cassées, facilement accessibles, et la fraction $1-e$ est dans les cellules intactes ;
3. La résistance au transfert de matière est supposée négligeable dans les végétales et l'équilibre est établi ainsi instantanément entre les phases :

$$x_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (39)$$

X_b : la concentration massique en cellules cassées, g (huile) kg^{-1} (matrice),

X_v : la concentration massique de masse dans la phase de vapeur, g(huile) kg^{-1} (vapeur),

X_w : la concentration massique en eau bouillante, g (huile) kg^{-1} (eau),

K_v : le coefficient de partage vapeur- liquide,

K_w : le coefficient de partage entre les cellules cassées et le liquide.

4. La concentration initiale dans le noyau rempli de particules des cellules intactes est égale à la concentration dans les particules non traitées,

$$x_i(t = 0) = x_u \quad (40)$$

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

$$q = q_0 \left[1 - f \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right) - (1 - f) \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) \right] \text{ avec } T_2 > T_1 \quad (41)$$

Où :

$$q_0 = [1 - \beta(\gamma'^{kw} + 1)]x_u \quad (42)$$

$$\alpha' = \gamma' k_w + e \quad (43)$$

$$\beta = \frac{x_s}{k_v k_w x_u} \quad (44)$$

$$Z = \frac{Q k_v k_w \lambda'}{M K \alpha'^4} \quad (45)$$

$$f = \frac{Z}{2p_1} \frac{y - \alpha' \beta - B_2}{1 - \beta(\gamma'^{kw} + 1)} \quad (46)$$

$$T_1 = \frac{\lambda'}{k' p_1} \quad (47)$$

$$T_2 = \frac{\lambda'}{k' p_2} \quad (48)$$

$$P_1 = \frac{1}{2} (h' + \sqrt{h'^2 - 4Z}) \quad (49)$$

$$P_2 = \frac{1}{2} (h' - \sqrt{h'^2 - 4Z}) \quad (50)$$

$$h' = 1 + \frac{1 - \gamma}{\alpha'} + Z \quad (51)$$

$$B_1 = \frac{2\left(Z + \frac{1}{\alpha'}\right) - h'(1 + \beta)}{\sqrt{h'^2 - 4Z}} \quad (52)$$

α' : paramètre sans dimensions,

β : la concentration sans dimensions,

B_2, f, p_1, p_2 : paramètre du modèle,

k' : le coefficient de transfert de matière,

h' : paramètre du modèle,

Z : débit sans dimensions,

γ' : le rapport de l'eau et de la matrice végétale,

e : la fraction d'huile,

M : la masse de la matrice végétale, kg,

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

Ce modèle a bien mis en évidence la différence entre le corps dissout des cellules à parois cassées et des cellules à parois intactes. Cependant, s'il existait une zone superficielle où l'huile pouvait être localisée dans des cellules cassées, cela signifierait des évaporations sélectives et une composition différente entre l'huile émanant des cellules intactes et celle provenant des cellules cassées.

Les différents modèles, développés dans cette partie, décrivent le transfert de matière solide-liquide notamment le processus d'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation, et repose sur différentes hypothèses simplificatrices, dont certaines d'entre elles sont communes à l'ensemble des modèles essentiellement celle considérant l'huile globale comme étant un pseudo constituant unique de propriétés physiques et diffusionnelles moyennes et ce malgré la diversité de la composition et la complexité de l'huile.

Cependant, cette hypothèse semble primordiale dans l'établissement d'un modèle décrivant le transfert de matière solide-liquide. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'étude de sa validité.

V.3. Application des modèles :

V.3.1. L'huile essentielle de *Pimpinella anisum*:

L'étude cinétique de l'huile essentielle d'anis vert et de ces constituants majoritaires montre que les évolutions des rendements des différents constituants ne sont pas similaires et la teneur de chacun d'eux n'est pas constante au cours de l'extraction, comme le montrent les histogrammes suivants :

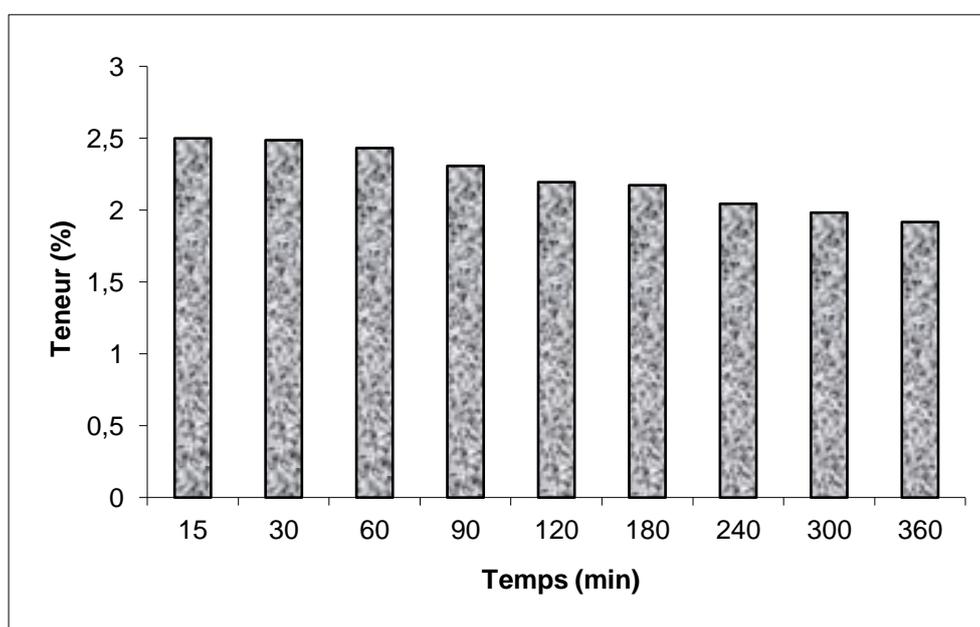


Figure 23: Evolution de la teneur en estragol dans l'huile essentielle d'anis vert en fonction de la durée d'extraction.

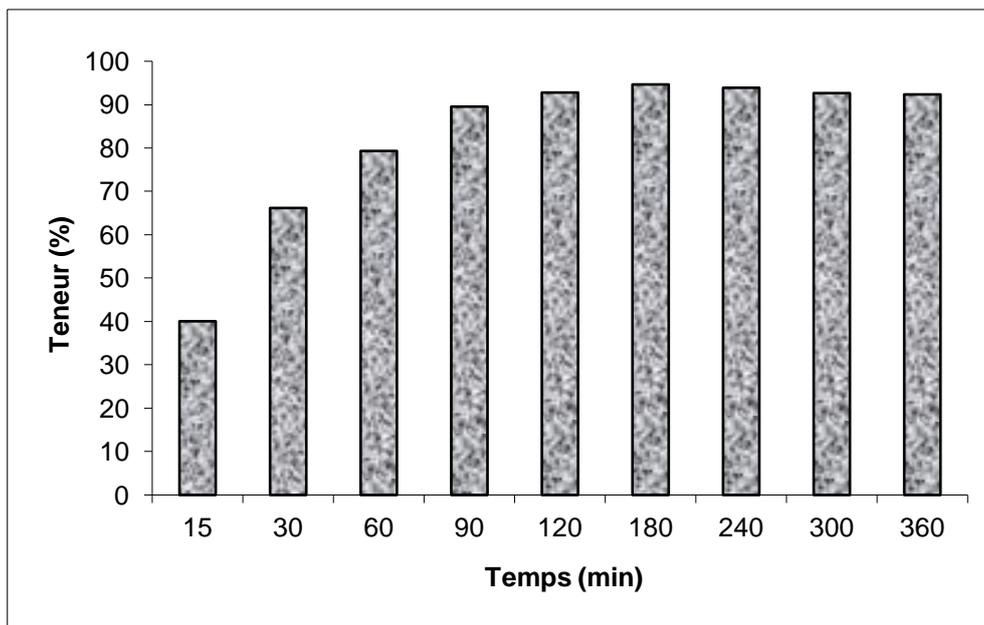


Figure 24 : Evolution de la teneur en anéthol dans l'huile essentielle d'anis vert en fonction de la durée d'extraction.

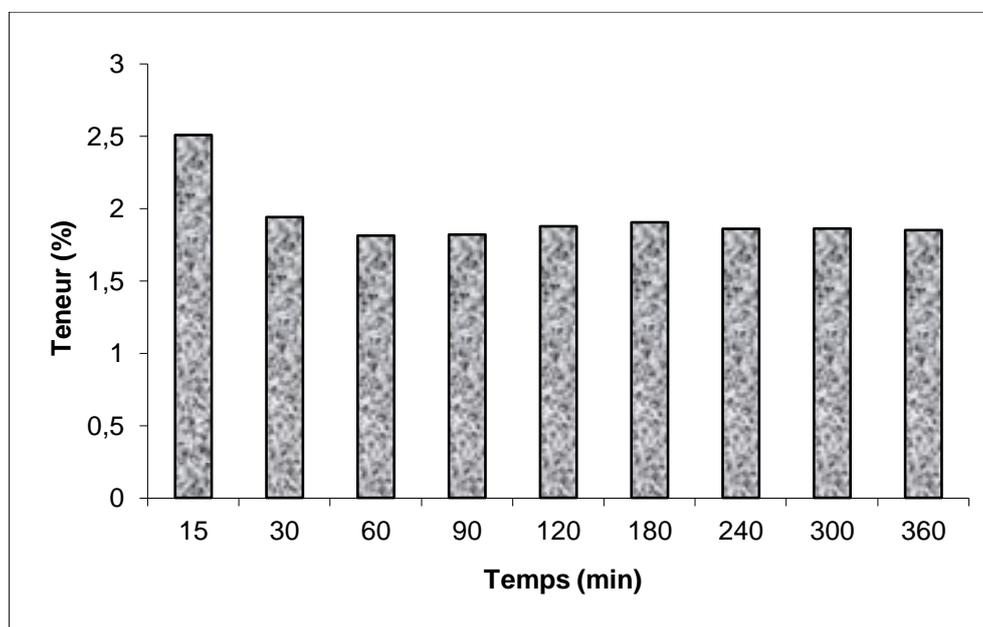


Figure 25 : Evolution de la teneur en O-isoeugénol dans l'huile essentielle d'anis vert en fonction de la durée d'extraction.

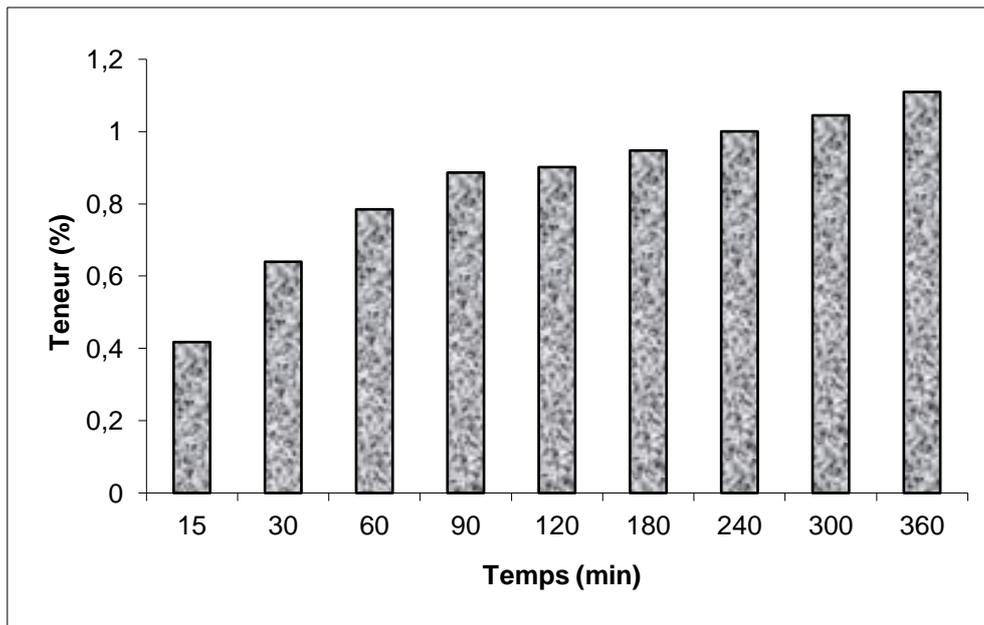


Figure 26 : Evolution de la teneur en γ -himachalène dans l'huile essentielle d'anis vert en fonction de la durée d'extraction.

Les histogrammes des figures 23-26 montrent que les teneurs des constituants varient au cours de l'extraction et montrent une variation de la composition de l'huile essentielle avec la durée de traitement, ce qui vient fragiliser l'hypothèse considérant l'huile essentielle comme étant un composé unique.

→ **Modèle de 1^{er} ordre :**

Notre approche est d'appliquer un modèle simple de pseudo premier ordre aux différents constituants, où dans chaque cas nous considérons effectivement un composé unique avec des propriétés physiques et diffusionnelles constantes pour aboutir au modèle traduisant la cinétique d'extraction de l'huile essentielle à partir des équations cinétiques de chacun de ses constituants. L'application du modèle du premier ordre aux cinétiques d'extraction des différents constituants a permis l'obtention des simulations présentées sur les figures suivantes :

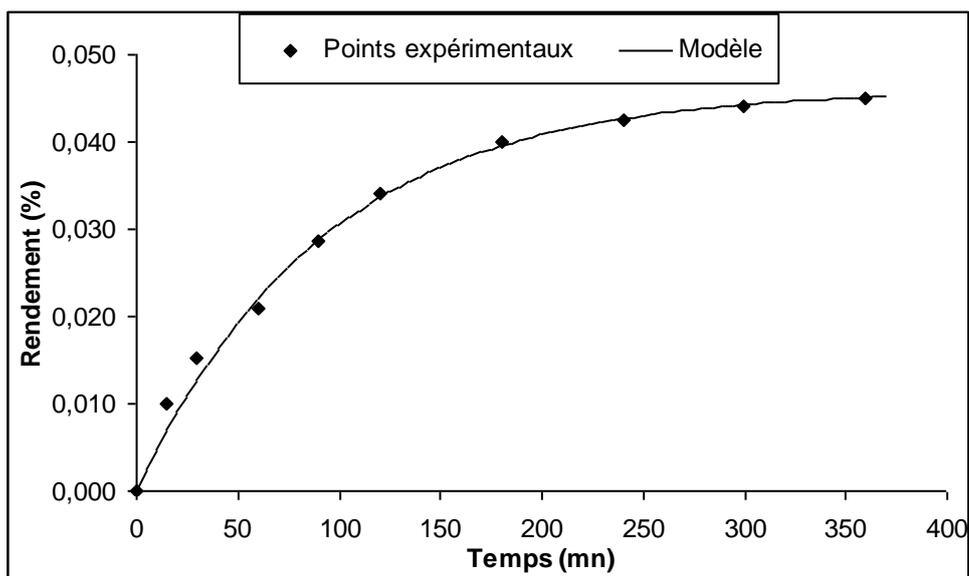


Figure 27 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'estragol par le modèle du pseudo premier ordre.

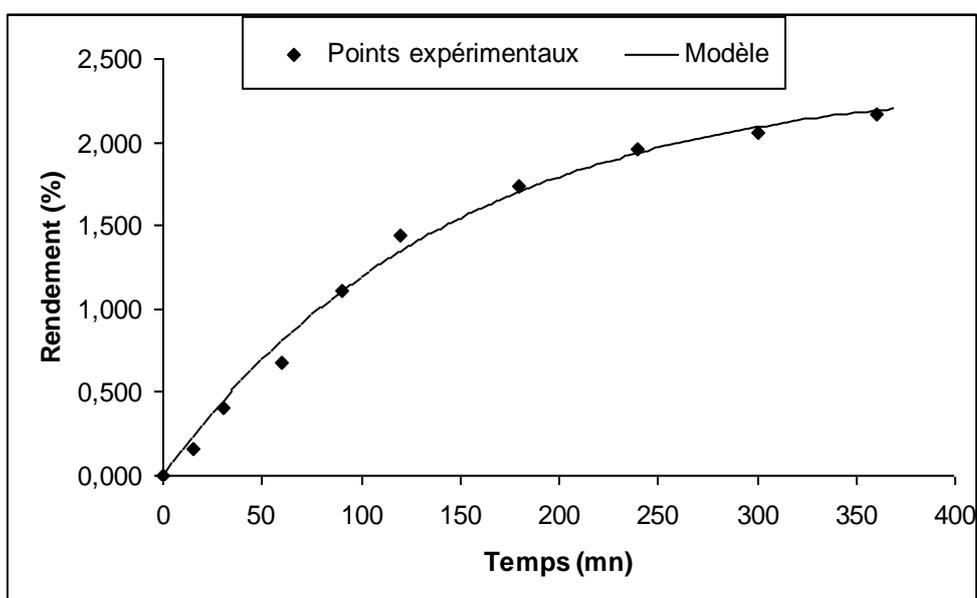


Figure 28 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'anéthol par le modèle du pseudo premier ordre.

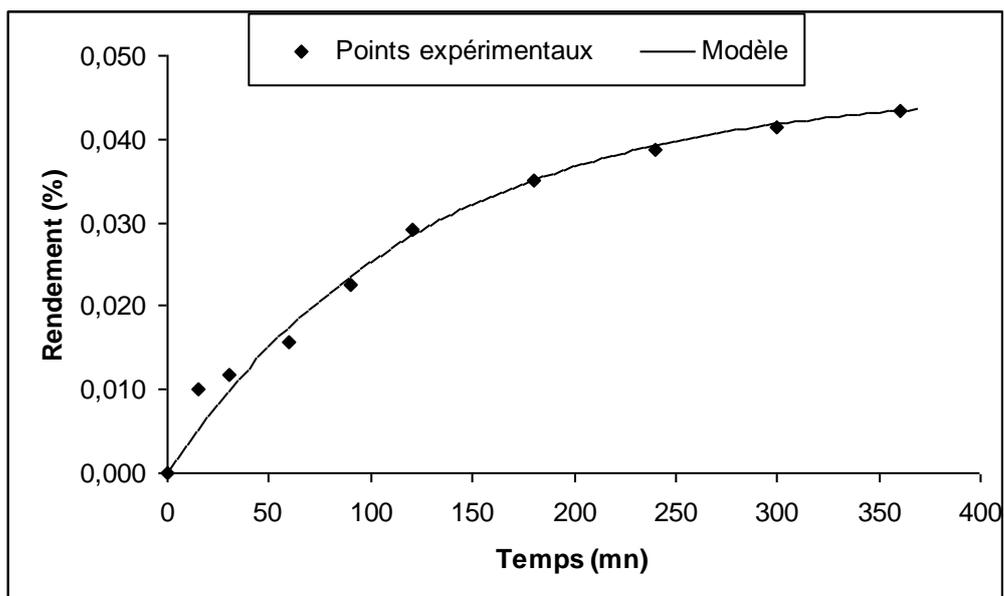


Figure 29 : Simulation de la cinétique d'extraction du o- isoeugénol par le modèle du pseudo premier ordre.

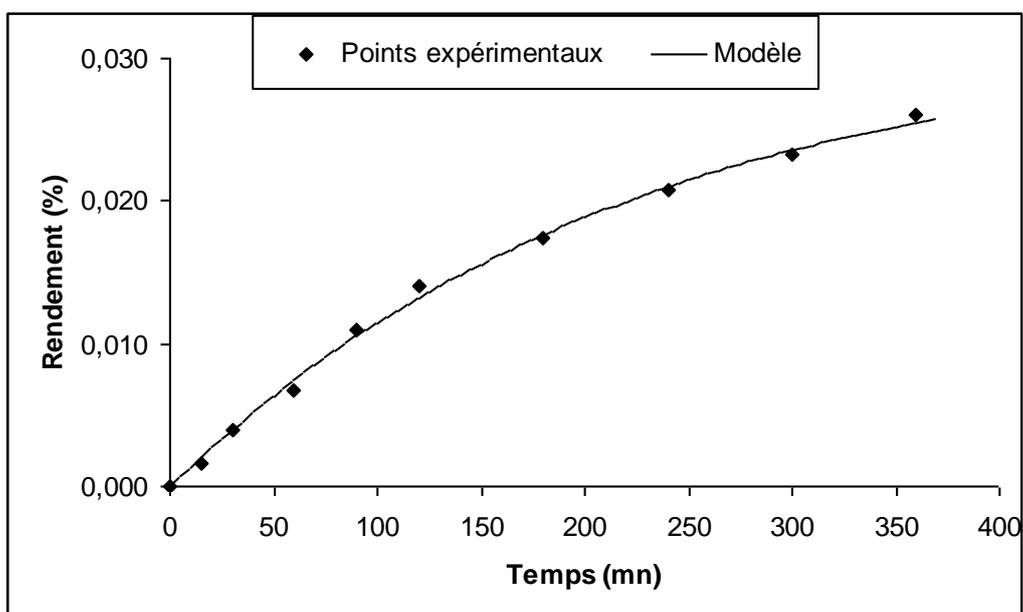


Figure 30: Simulation de la cinétique d'extraction du γ -himachalène par le modèle du pseudo premier ordre.

Ces courbes montrent que le modèle du pseudo premier ordre simule parfaitement les cinétiques des quatre constituants représentant plus de 97% de l'huile essentielle. Dans le tableau suivant nous avons reporté les valeurs des paramètres du modèle pour les différents constituants :

Tableau 9: Paramètres du modèle de pseudo premier ordre

Composés	Paramètres du modèle		
	Y_{∞} (%)	K (mn ⁻¹)	R^2
Estragol	0.046	$1.070 \cdot 10^{-2}$	0.996
Anéthol	2.389	$6.917 \cdot 10^{-3}$	0.989
o-isoeugénol	0.046	$7.970 \cdot 10^{-3}$	0.997
γ-himachalène	0.032	$4.435 \cdot 10^{-3}$	0.995

Notre approche pour la modélisation de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle est de considérer la contribution de chacun des constituants, ce qui est traduit par la relation suivante :

$$Y(t) = \sum_{i=1}^N Y_i(t) = \sum_{i=1}^N Y_{\infty_i} (1 - \exp(-K_i t)) \quad (53)$$

Où :

- **Y (t)** : Rendement en huile essentielle à un instant t quelconque
- **Y_i (t)** : Rendement en un constituant i à un instant t quelconque
- **Y_{∞i}** : Rendement en constituant i à un temps infini, soit lorsque le végétal est épuisé de son huile essentielle.
- **N** : nombre de constituant
- **K_i** : coefficient de transfert de matière du constituant i

Les 4 constituants considérés représentent plus de 97% de l'huile globale, en considérant l'huile comme étant le mélange que de ces 4 composés, on commet une erreur de moins de 3% qui est de l'ordre de l'erreur expérimentale.

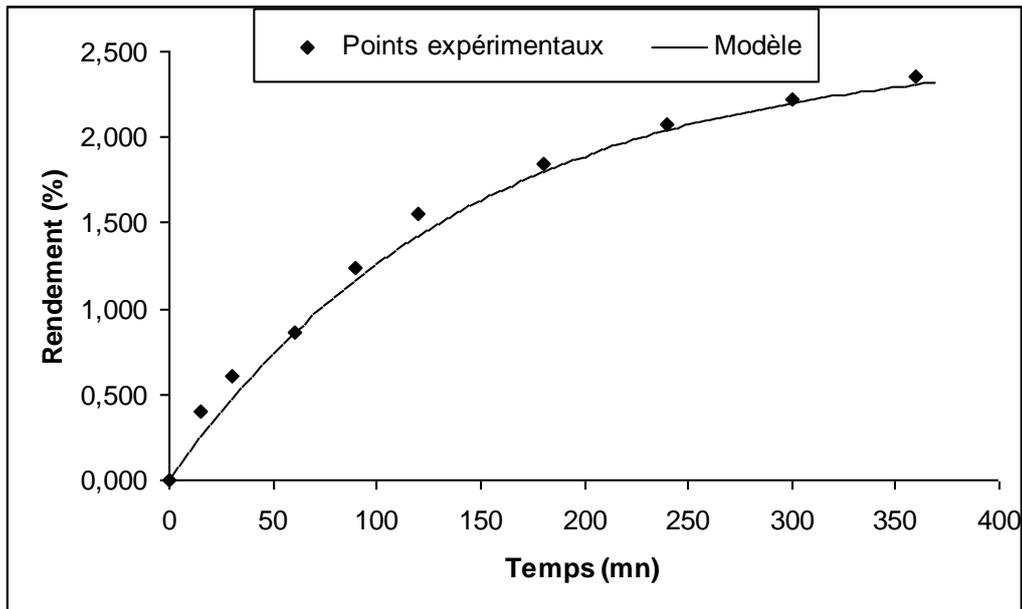


Figure 31 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de l'anis vert par le modèle de contribution des constituants.

Pour temps très long ($t \rightarrow \infty$) l'équation précédente devient :

$$Y_{\infty} = \sum_{i=1}^N Y_{\infty_i} \quad (54)$$

et,

$$\frac{Y(t)}{Y_{\infty}} = \sum_{i=1}^N \frac{Y_{\infty_i}}{Y_{\infty}} (1 - \exp(-K_i t)) \quad (55)$$

Le terme $T = \frac{Y_{\infty_i}}{Y_{\infty}}$, représente la teneur du constituant i dans l'huile essentielle globale.

Si on considère l'huile comme étant un composé unique, ceci revient à réduire la somme précédente à un seul terme. Ce qui est mathématiquement valable que dans le cas où les valeurs des K_i sont comparables.

Ces résultats nous permettent de dire, que l'hypothèse qui consiste à considérer l'huile essentielle comme un pseudo composé est à prendre avec beaucoup de précautions.

Les travaux antérieurs ont montré que les modèles à plus d'une constante de temps paraissent plus précis que les modèles à une seule constante de temps. Diverses raisons ont été évoquées pour justifier les structures des modèles à deux constantes de temps. L'existence de cellules intactes et cassées selon Sovova et al, ou encore que dans certains cas l'huile se trouverait sous deux formes libre et liée selon Benyoussef et al.

Notre développement montre que le fait de considérer la contribution des différents constituants conduit à une équation à plus d'une constante de temps.

Afin de comparer notre démarche à celle des modèles à deux constantes de temps, nous avons réparti les constituants de l'huile essentielle d'Anis vert en deux familles différentes (majoritaires, secondaires).

En effet, dans le cas de notre étude en considérant l'huile constituée par son composé majoritaire qui est l'anéthol avec une teneur de 92% et le reste des composés avec une contribution de 8% on peut écrire :

- Famille 1 : Anéthole (composé majoritaire)
- Famille 2 : Estragol, O-isoeugénol, γ -himachalène (composés secondaires)

$$\frac{Y(t)}{Y_{\infty}} = T(1 - \exp(-K_1 t)) + (1 - T)(1 - \exp(-K_2 t)) \quad (56)$$

Nous retrouvons l'expression du modèle de Sovova dont l'application a donné la simulation présentée sur la figure suivante :

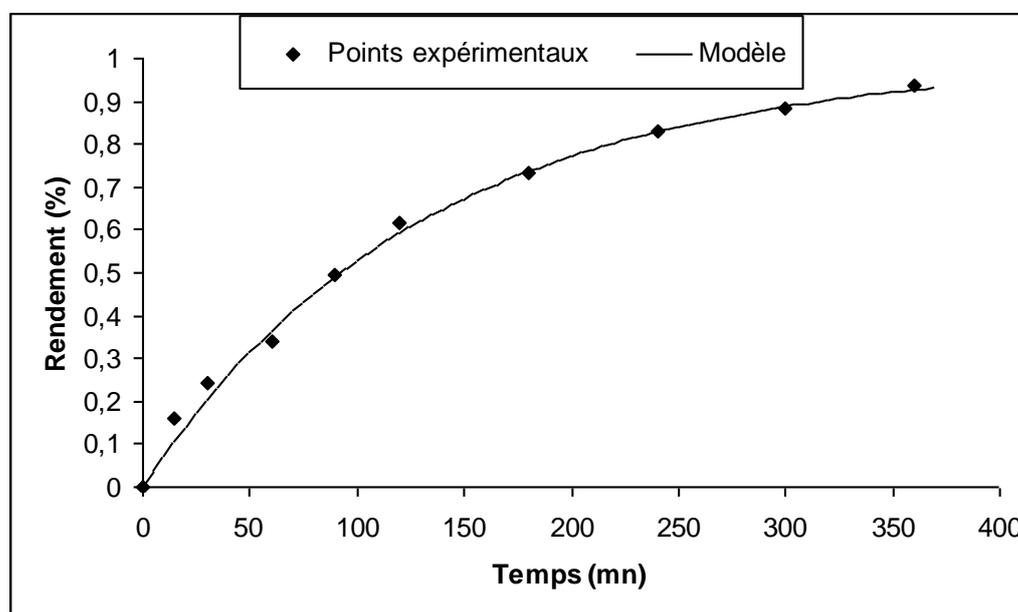


Figure 32: Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle d'Anis vert par le modèle à deux constantes de temps.

La simulation a été faite grâce à l'algorithme de Levenberg- Marquardt l'équation obtenue est

$$\frac{Y(t)}{Y_{\infty}} = 0.91 (1 - \exp(-0.007 t)) + 0.19 (1 - \exp(-0.015t)) \quad (57)$$

V.3.2. L'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* :

Les observations microscopiques faites sur le pistachier (NACER-BEY 2003), montrent des dépôts exogènes et endogènes de l'huile essentielle. (Figure 33-35)

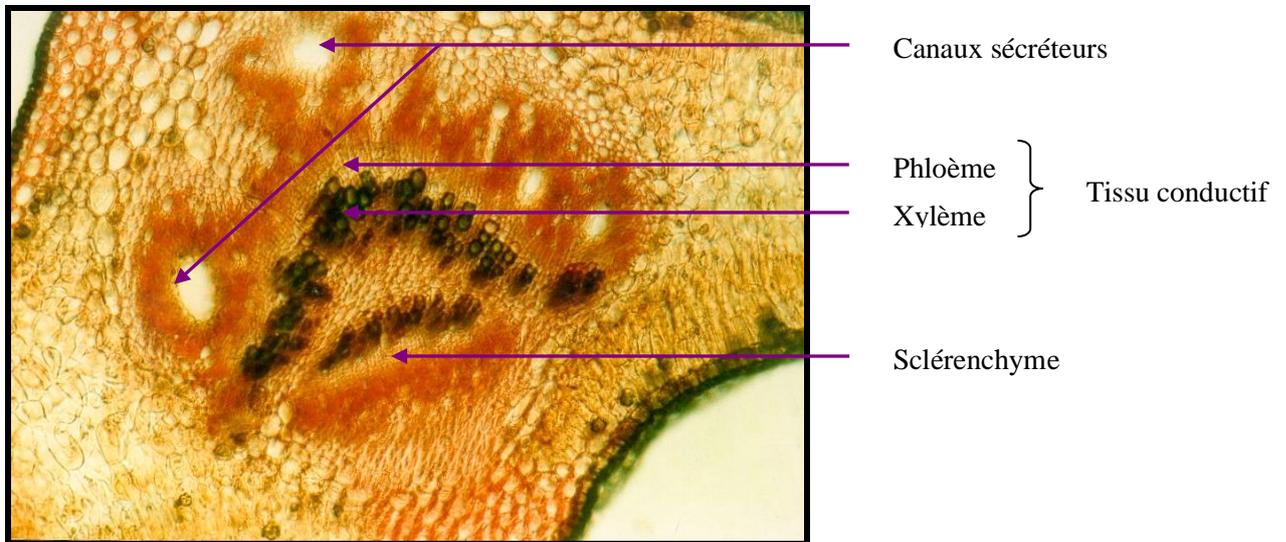


Figure 33 : Coupe transversale de la nervure principale de la feuille de *Pistacia lentiscus*.

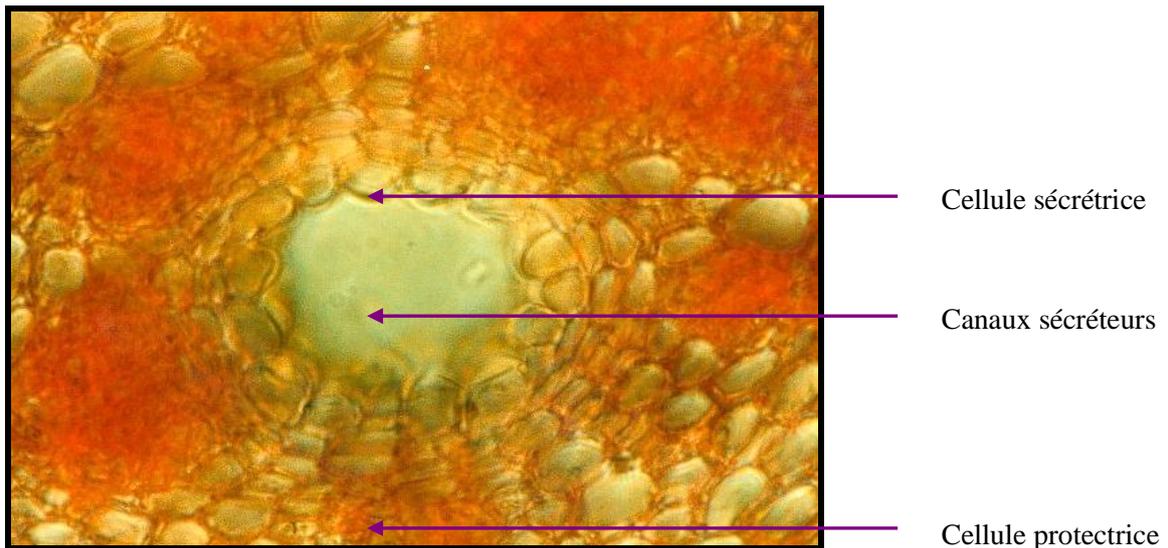


Figure 34: Coupe transversale de la feuille de *Pistacia lentiscus*, montrant les conduits sécréteurs.

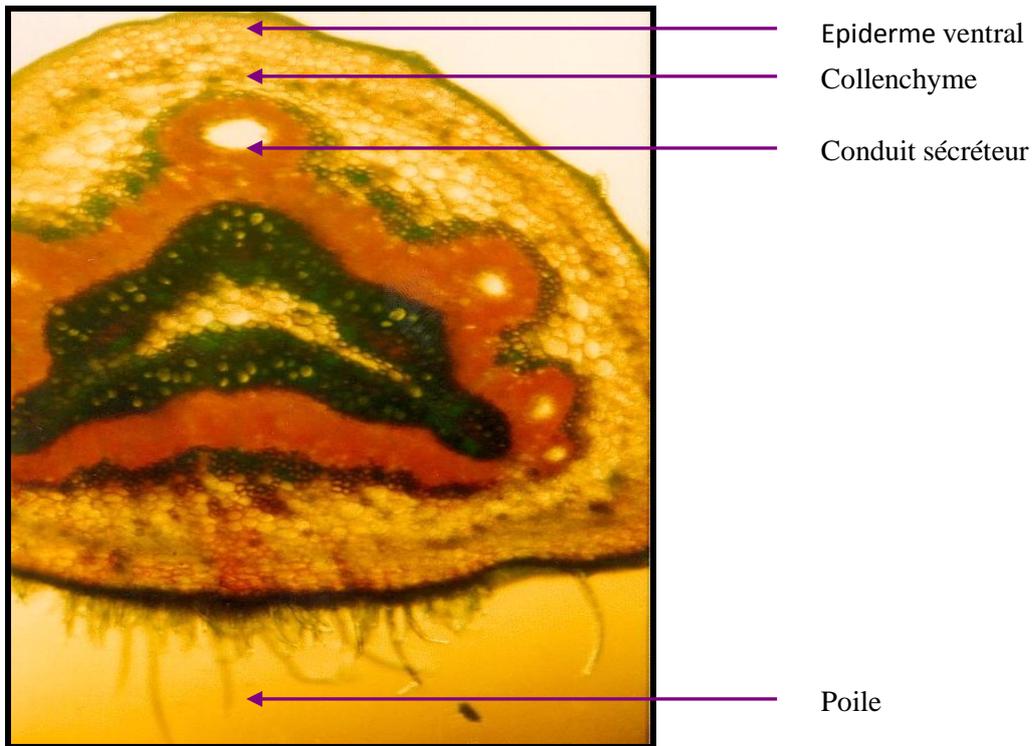


Figure 35: Coupe transversale de la tige de *Pistacia lentiscus*.

Ainsi, la simulation de la cinétique d'extraction de *Pistacia lentiscus* par le modèle du 1^{er} ordre et celui à deux constantes est représenté dans la figure suivante :

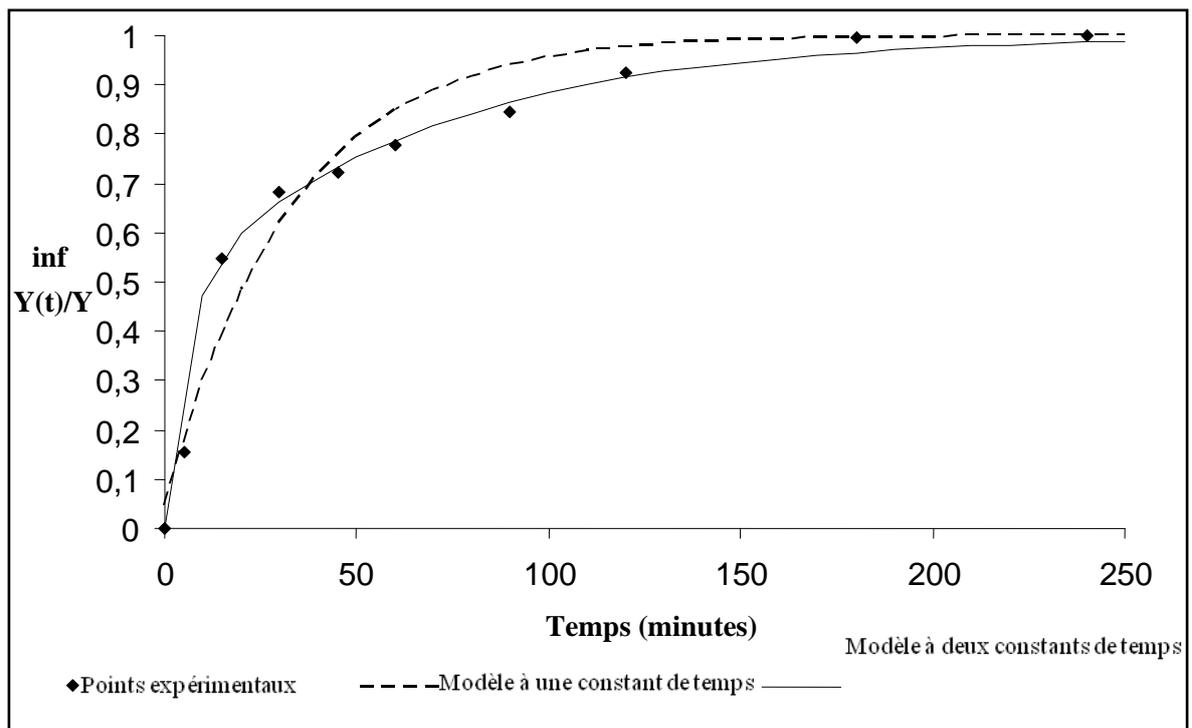


Figure 36 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* par le modèle à deux constantes de temps.

Les résultats de l'étude cinétique menée par (Nacer-Bey, 2003) sur l'hydro-distillation du lentisque, ont été simulés par le modèle du 1^{er} ordre et le modèle à deux constantes de temps rapporté par Sovova.

Tableau10 : Paramètres des modèles.

Modèle	Paramètres				
1^{er} ordre	Y_{inf} (%)	$k(\text{min}^{-1})$		A	R^2
	0.017	0.031		0.952	0.951
Deux constants de temps	Y_{inf} (%)	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	f	R^2
	0.017	0.186	0.015	0.47	0.998

Les résultats montrent que, le modèle à deux constantes de temps est plus précis (coefficient de corrélation $R^2 = 0.998$), que celui du 1^{er} ordre (coefficient de corrélation $R^2 = 0.951$). Nous observons aussi une différence significative entre les deux constantes de temps $k_1(\text{min}^{-1}) = 0.186$ et $k_2(\text{min}^{-1}) = 0.015$.

Ces résultats nous permettent d'avancer que l'hypothèse relative à l'uniformité de la distribution de l'huile dans le substrat végétal de structure relativement complexe est à prendre avec beaucoup de précautions.

Conclusion Générale :

Ce modeste travail portant :

- Dans un premier temps, sur l'étude cinétique de l'extraction d'huile essentielle d'anis vert et de ces constituants majoritaires, a montré que l'Anéthole reste le composé majoritaire de l'huile essentielle d'Anis et ce avec plus de 90% de teneur.
- Dans un second temps, la modélisation du transfert de matière lors de l'hydro-distillation, a permis de lever le voile sur certains aspects des approches de modélisation présents dans la bibliographie.

En effet, l'application des modèles aux constituants de l'huile essentielle de *Pimpinella anisum* et de *Pistacia lentiscus*, a montré que les paramètres cinétiques des différents constituants sont loin d'être comparables, risquent de ce fait, de remettre en cause l'hypothèse généralement admise par l'ensemble des auteurs considèrent l'huile essentielle comme pseudo composé unique de propriétés physiques et diffusionnelles moyennes.

L'application d'un modèle à plus d'une constante de temps, montre que dans le cas de *Pimpinella anisum*, une bonne simulation des résultats expérimentaux ce qui serait dû à une complexité de compositions. En ce qui concerne *Pistacia lentiscus*, le modèle à deux constantes a aussi permis d'avoir une bonne simulation, et cela est dû à la complexité de structure, exprimé par la présence de dépôt endogène et exogène de l'huile essentielle.

Ainsi, notre modeste travail montre que la composition ainsi que la structure du matériel végétal, influencent la forme de l'équation du modèle.

Aussi, la modélisation représente de nos jours un outil et une clef, pour le développement des simulateurs de procédés, permettant de prédire le fonctionnement des installations sans avoir recours à l'expérimentation.

Enfin, notre approche de modélisation ouvre la voie non seulement à l'optimisation du rendement de l'extraction mais aussi, à la composition de l'huile essentielle, ce qui permet de prendre en charge aussi bien l'aspect quantitatif que l'aspect qualitatif.

Références bibliographiques

- ❖ **AFNOR, Association Française de Normalisation, 2000.** Huiles essentielles – Recueil de normes, Ed. AFNOR: Paris.
- ❖ **Ait youssef M., 2006;** Plantes médicinales de Kabylie. Editions Ibis press, Paris.
- ❖ **Al-Habbal,M.J., Al-Habbal,Z., and Huweizi, F.U. 1984.** Adouble-blind controlled clinical trial of mastic and placebo in the treatment of duodenal ulcer. Clin. Exp. Pharmacol. Physiol. 11.
- ❖ **Al-Said, M. A., Ageeland, A. M., and Parmar, N. S. 1986.** Evaluation of mastic a crude drug obtained from Pistacia lentiscus for gastric and duodenal anti-ulcer activity. J. Ethnopharmacol.15.
- ❖ **Anton R, Wichtl M., 2003;** Plantes thérapeutiques (tradition, pratique officinale, science et thérapeutique). 2^{ème} édition Tec & Doc.
- ❖ **Arnal-Schnebelen B., et Al. 2007 ;** Phytothérapie, la santé par les plantes. Sélection du Reader's Digest- Vidal, Paris.
- ❖ **Arnal-Schnebelen B., 2010,** Phytothérapie : la santé par les plantes co-édition Vidal et Readers Digest, 5ème Edition, Paris.
- ❖ **Arslan N., Gürbüz B., Sarihane E-O., 2004 ;** Variation in essential oil content and composition in Turkish anise (*Pimpinella anisum* L) populations. Turk J Agric For, 28.
- ❖ **Babu G.D.K., Singh B., 2009;** Simulation of *Eucalyptus cinerea* oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production, Biochemical Engineering Journal 44.
- ❖ **Bachrouch O., Mediouni-Ben Jemâa J., Aidi Waness W., Talou T., Marzouk B., Abderraba M. 2010;** Composition and insecticidal activity of essential oil from *Pistacia lentiscus* L. against *Ectomyelois ceratoniae* Zeller and *Ephestia kuehniella* Zeller (Lepidoptera: Pyralidae). Journal of Stored Products Researchs (46).
- ❖ **Baseui H., 2008;** Extraction of clove buds essential oil by hydrodistillation and supercritical fluid, Iran.
- ❖ **Baser, K. H. C., Buchbauer G. 2010;** Handbook of essential oils: science, technology and applications. Boca Raton: CRC Press; 2010.
- ❖ **Benyoussef E-H., Charchari S., Nacer-Bey N., 2005;** The Essential Oil of *Pistacia lentiscus* L. from Algeria. ; J. Essent. Oil Res., 17.
- ❖ **Benyoussef E.H, Hasni S., Belabbes R., Bessiere J-M., 2002,** Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre. Chemical Engineering Journal, 85.
- ❖ **Besombes L., 2008 ;** Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques. Doctorat, université de la Rouchelle.
- ❖ **Bock B.,** Tela Botanica : Base de Données Nomenclaturale de la Flore de France. BDNFF V4.02.
- ❖ **Boelens M-H. et Jimenez R. (1991),** Chemical composition of the essential oil from the gum and various parts of *Pistacia lentiscus* L. (mastic gum tree), Flav. Fragr. J.; 6
- ❖ **Bouchonnet S., 2009 ;** La spectrométrie de masse en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse. Tec et Doc.
- ❖ **Bruneton J., 2009 ;** Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 4^{ème} Edition Lavoisier, Paris.

- ❖ **Campbell J., Stevens K., 2002**; Botanique systématique. Editions De Boek, Bruxelles.
- ❖ **Cassel E., Vargas R.H.F., 2008**; Steam distillation on modeling for essential oil extraction process. Science directe, Uruguay.
- ❖ **Castola V., Bighelli A., Casanova J. 2000**; Intraspecific chemical variability of the essential oil of *Pistacia lentiscus* L. from Corsica. Biochemical Systematics and Ecology (28).
- ❖ **Catier O., Raix D., 2007** ; Botanique, pharmacognosie, phytothérapie. Editions Walters Kluwer France.
- ❖ **Chryssavgi G., Vassiliki P., Athanasios M., Kibouris T., Michael K. 2008**; Essential oil composition of *Pistacia lentiscus* L. and *Myrtus communis* L.: Evaluation of antioxidant capacity of methanolic extracts. Food Chemistry (107).
- ❖ **Crank J., 1975**; The mathematics of diffusion, Second edition, Clarendon Press, Oxford.
- ❖ **Depoërs P., Ledoux F., Meurin P., 2008** ; De la lumière à la guérison, la phytothérapie entre science et tradition. Amyris.
- ❖ **De Pooter H-L., Schamp N-M., Aboutabl E-A., El Tohamy S-F. and Doss S-L. (1991)**, Essential oil from the leaves of three *Pistacia* Species grown in Egypt., Flav. Fragr. J.; 6.
- ❖ **Derwich E., Manar A., Benziane Z. and Bouki r A., 2010**; GC/MS Analysis and In vitro Antibacterial Activity of the Essential Oil Isolated from Leaf of *Pistacia lentiscus* Growing in Morocco. World Applied Sciences Journal 8 (10).
- ❖ **Duguay G., 2007** ; Spectrométrie de masse. Editions Ellipse, Paris.
- ❖ **Dumotrier D., 2006** ; Contribution à l'amélioration de la qualité de l'huile essentielle d'ylang ylang des comores.
- ❖ **El Abed D., Kambouche N., 2003**, Les huiles essentielles. Editions Dar El Gharb, Oran.
- ❖ **Fayolle Y., 2006** ; Modélisation de l'hydrodynamique et du transfert d'oxygène dans les chenaux d'aération. l'INSA de Toulouse.
- ❖ **Ferhat M-A, Meklati B-Y, Chemat F., 2010**; Citrus d'Algérie, les huiles essentielles et leurs procédés d'extractions, Editions OPU Alger.
- ❖ **Fernandez A., Camacho A., Fernandez C. and Altarejos J. (2000)**, Composition of the Essential Oil from Galls and Aerial Parts of *Pistacia lentiscus* L.. J. Essent. Oil Res.; 12
- ❖ **Festy D., 2007** ; Ma bible des huiles essentielles. Le duc, France.
- ❖ **Fleisher Z. and Fleisher A. (1992)** , Volatiles of the mastic tree *Pistacia lentiscus* L. Aromatic plants of the Holly Land and the Sinai. Part X, J. Essent. Oil Res.; 4
- ❖ **Ganou L., 1993** ; Contribution à l'étude des mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielles. Doctorat. INP Toulouse (p.185-205)
- ❖ **Garikapati D. Babu K., Singh B., 2009**; Simulation of *Eucalyptus cinerea* oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production. Elsevier, India.
- ❖ **Genty C., 1996** ; Techniques d'analyses. Techniques de l'Ingénieur "Tome2".
- ❖ **Gérault G., Ronald M., 2009** ; Le guide de l'aromathérapie. Albin michel, France.
- ❖ **Gierre L., 2001** ; Les plantes et les médicaments. Delachaux et Niestlé SA. P 129. France.

- ❖ **Gülcin I.L., Oktayb M., Kirec E., Irfan Ku freviog lua O.I., 2003;** Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (*Pimpinella anisum L.*) seed extracts. Food Chemistry (83).
- ❖ **Hoffmann., Charrette., Stroobant., 1999 ;** Spectrométrie de masse. Dunod.
- ❖ **Janahmadi M., Farajnia S., Vatanparast J., Abbasipour H., Kamalinejad M., 2008;** The fruit essential oil of *Pimpinella anisum L.* (Umbelliferae) induces neuronal hyperexcitability in snail partly through attenuation of after hyperpolarization. Journal of Ethnopharmacology (120).
- ❖ **Kabera J., 2004;** Caractérisation de des huiles essentielles de trois plantes aromatique : Hyptis Spicigera, Pluchea Ovalis et Laggera Aurita. D.E.A, Université de Lome-TOGO.
- ❖ **Kosalec I., and Co., 2005;** Antifungal activity of fluid extract and essential oil from anise fruits (*P. anisum L spiaceae*).
- ❖ **Lucchesi M-E., 2005;** Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes conception et Application à l'extraction des huiles essentielles, thèse de doctorat, INP Toulouse.
- ❖ **Maglatis, P., Melliou, E., Skalatsounis, A. L., Chinou, I. B., and Mitaku, S. 1999.** Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Pistacia lentiscus* var. chia. *Planta Med.* 65
- ❖ **Mahuzier G., Hamoun M., Ferrier D., Pugnon P., 2002,** Abrégés: chimie analytique et méthodes de séparation « Tome2 ». 3ème Edition, Masson, Paris.
- ❖ **Malayoglu-Basmacioglu, H., Ozdemir, P., Hames-Kocabas, E. 2011 ;** Chemical composition and antibacterial activity of the essential oils of some plant species. Ege. Univ. Ziraat. Fak. Derg. 48(1)
- ❖ **Martini M.C., Seiller M., 1999 ;** Actifs et additifs en cosmétologie. Editions Tec & Doc, Paris.
- ❖ **Milojević S.Ž., Stojanović T.D., Palić R., Lazić M.L., Veljković V.B., 2008;** Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis L.*) berries., *Biochemical Engineering Journal*, 39 (3),.
- ❖ **Nacer-Bey N., 2003;** Etude des huiles essentielles de quelques plantes algériennes : Caractérisation et valorisation agronomique. Magister, l'I.N.A. Alger.
- ❖ **Nesset A., and Co. 2003 ;** Variation in essential oil content and composition in Turkish anise (*Pimpinella anisum L*) population.
- ❖ **Peyron L., Richard Hubert., 1992.** L'extraction des épices et herbes aromatiques et les différents types d'extraits. Epices et aromates. Tec et Doc – Lavoisier, APRIA., Paris.
- ❖ **Picci V., Scotti A., Mariani M. and Colombo E. (1987),** Composition of the volatile oil of *Pistacia lentiscus L.* of Sardinian Origin. In Martens et al. (eds), *Flavour Science and Technology.* Wiley, New York:
- ❖ **Pourgholami M.H., Majzoob S., Javadi M., Kamalinejad M., Fanaee G.H.R, Sayyah M., 1998;** The fruit essential oil of *Pimpinella anisum* exerts anticonvulsant effects in mice. *Journal of ethnopharmacology*, (66).
- ❖ **Rivera L-L., 2006 ;** Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermo-magnétique directe. Doctorat.
- ❖ **Romdhane M., Tizaoui C., 2005;** The kinetic modeling of steam distillation unit for the extraction of anis seed essential oil, *J Chem Technol Biotechnol* 80 (7).

- ❖ **Sallé J-L., 2003** ; Les huiles essentielles « synthèse d'aromathérapie ». Editions Jacques Pellérier, Paris
- ❖ **Santos P-M., Figueiredo A-., Oliveira M.M., Barroso J-G., Pedro L-G., Deans S-G., Younus A.K.M., Scheffer J.J.C., 1998**; Essential oils from hairy root cultures and from fruits and roots of *Pimpinella anisum*. *Phytochemistry*, 48 (3),.
- ❖ **Sommerared J-C. 2008** ; Parfums de confidences, l'aromathérapie sensorielle. Edition Terre d'hommes, Paris.
- ❖ **Sovová H. and Aleksovski, S A., 2006**; Mathematical model for hydrodistillation of essential oils, *Flavour Fragrance J.*; 21 (6).
- ❖ **Spiro M., Kandiah M., Price W., 1990**; Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with dichloromethane, ethanol, 2-propanol and an acetone-water mixture. *International Journal of Food Science and Technology* 25,.
- ❖ **Svetomir Ž. Milojević., Tamara D. Stojanović., Radosav Palić., Miodrag L. Lazić., Vlada B. Veljković., 2008** ; Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis L.*) berries. Elsevier, Serbia.
- ❖ **Telphon T., 2005** ; ABC des huiles essentielles. Editions Grancher, Paris.
- ❖ **Teuscher E., Anton R., Lobstein A., 2005**; Plantes aromatiques, épices, aromates, condiments et huiles essentielles. Lavoisier, France.
- ❖ **Tranchant J., 1995** ; Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. Editions Masson, Paris.
- ❖ **Verzera A., Cortroneo A., Previti P. and Ragusa S. (2001)**, L'olio essenziale della foglie di piante tipiche della flora mediterranea. *Esseenz. Deriv. Agrum.*; 71
- ❖ **Wichtl M., Anton R., 2003** ; Plantes thérapeutiques (tradition, pratique officinale, science et thérapeutique). Tec et Doc 2^{ème} édition.
- ❖ **Xavier V.B., 2010**; Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Bacchairs spp* by steam distillation.
- ❖ **Xavier V.B.; Vargas R.M.F.; Cassel E.; Lucas A.M.; Santos M.A.; Mondin C.A.; Santarem E.R.; Astarita L.V.; Sartor T., 2011**; Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Bacchairs spp* by steam distillation; *Industrial Crops and Products* 33 (3).