



LAVALEF

Département du Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Thèse de Doctorat en Génie Chimique

Modélisation du transfert de matière dans les solides d'origine végétale

Kaissa MEBROUK

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

Présentée et soutenue publiquement le 19/04/2018

Composition du Jury :

Président :	MOHELLEBI Faroudja	Professeur	E.N.P
Rapporteur :	BENYOUSSEF El-Hadi	Professeur	E.N.P
Examineurs:	KIES Fairouz	M.C. (A)	E.N.P
	BENTAHAR Fatiha	Professeur	U.S.T.H.B
	HANINI Salah	Professeur	U.de Médéa
	AMDOUN Ryad	M.R. (A)	INRF



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LA VALEF

Département du Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Thèse de Doctorat en Génie Chimique

Modélisation du transfert de matière dans les solides d'origine végétale

Kaissa MEBROUK

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

Présentée et soutenue publiquement le 19/04/2018

Composition du Jury :

Président :	MOHELLEBI Faroudja	Professeur	E.N.P
Rapporteur :	BENYOUSSEF El-Hadi	Professeur	E.N.P
Examineurs:	KIES Fairouz	M.C. (A)	E.N.P
	BENTAHAR Fatiha	Professeur	U.S.T.H.B
	HANINI Salah	Professeur	U.de Médéa
	AMDOUN Ryad	M.R. (A)	INRF

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles au département du génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de monsieur El-Hadi BENYOUSSEF, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Tout d'abord, je voudrais exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse Monsieur le Professeur El-Hadi BENYOUSSEF pour la confiance qu'il m'a témoignée, pour m'avoir confié ce travail de recherche et pour son aide précieuse dans le déroulement de cette thèse. Je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements pour son soutien infailible et ses encouragements qui ont été une grande source de motivation.

Toute ma reconnaissance est pour Madame Faroudja MOHELLEBI, Professeur à l'ENP, pour le grand honneur quelle me fait en présidant le jury de soutenance de cette thèse.

Je tiens particulièrement à exprimer ma gratitude envers Madame Fatiha BENTAHAR, Professeur à l'USTHB pour m'avoir fait l'honneur d'être membre du jury de soutenance de cette thèse.

Je remercie vivement Madame Fairouz KIES, Maitre de conférence/A, d'avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail.

Mes remerciements vont également vers Monsieur Salah HANINI, Professeur à l'université de Médéa, d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie également Monsieur Ryad AMDOUN, Maitre de recherche /A, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de faire partie de ce Jury de thèse.

Mes vifs remerciements et ma reconnaissance vont, enfin, vers mes parents, mes frères et sœurs pour leur soutien et leurs encouragements.

نمذجة نقل المادة في المواد الصلبة ذات اصل نباتي.

الملخص : تهدف هذه الدراسة إلى نمذجة نقل المادة أثناء استخراج الزيوت الأساسية والمستخلصات النباتية بالطرق التقليدية. تطرقنا في المرحلة الأولى إلى رصد حركية إستخراج الزيوت العطرية لنبات ،الميرمية نبات الفستق وبذور الكسبرة باستعمال تقنية الإستخراج عن طريق التقطير بالبخار التقطير الماء ببخار والإستخراج بالإيثانول. حاولنا دراسة مدى تأثير عامل نسبة (كمية المادة / كمية الماء) ,عامل معدل التكثيف وكذا (نسبة الإيثانول/ نسبة المادة) على حركية ومردودية الاستخراج. عدة مناهج اقترحت من أجل نمذجة حركية الإستخراج. حاولنا تكييف هذه النماذج على حركيات الإستخراج المدروسة.

كلمات البحث : حركية , تقنيات الإستخراج التقليدية , الزيوت الأساسية , نقل المادة , والنمذجة .

Modeling of the mass transfer in the solids of plant origin.

Abstract: This study is part of a model for the mass transfer in the extraction of essential oils and plant extracts by conventional methods. We have initially monitored the extraction kinetics of vegetable oils and essences of *Salvia officinalis* L., *Pistacia lentiscus* L. and *Coriandrum Sativum* L. by hydrodistillation, steam distillation and extraction with ethanol. We studied the effect of the variation of the parameters: ratio (plant/water), condensation rate and hydromodule on the kinetics and yields of the extraction. Models describing the kinetics of extraction were developed. We tried to check the validity of the latter by adapting them to the studied kinetics of extraction.

Key words: Kinetics, conventional extraction techniques, essential oil, mass transfer, modeling.

Modélisation du transfert de matière dans les solides d'origine végétale.

Résumé: Cette étude s'inscrit dans une optique de modélisation de transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles et extraits végétaux par des procédés conventionnels. Nous avons dans un premier temps, procédé au suivi des cinétiques d'extraction des huiles et essences végétales de *Salvia officinalis* L., *Pistacia lentiscus* L. et de *Coriandrum Sativum* L. par hydrodistillation, entraînement à la vapeur d'eau et extraction à l'éthanol. Nous avons étudié l'effet de la variation des paramètres: rapport (matière végétale/ eau), débit de condensation et hydromodule sur les cinétiques et les rendements de l'extraction. Des modèles décrivant les cinétiques d'extraction ont été développés. Nous avons essayé de vérifier la validité de ces derniers en les adaptant aux cinétiques d'extraction étudiées.

Mots clés : Cinétiques, techniques d'extraction conventionnelles, huile essentielle, transfert de matière, modélisation.

Table des matières

Résumés	
Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	12

Chapitre 1. Huiles essentielles

1.1. Huiles essentielles.....	15
1.1.1. Historique.....	15
1.1.2. Définition des substances naturelles.....	15
1.1.3. Répartition et localisation des huiles essentielles.....	16
1.1.4. Composition chimique des huiles essentielles.....	16
1.1.5. Propriétés thérapeutiques des huiles essentielles.....	17
1.1.6. Facteurs influençant la composition des huiles essentielles.....	17
1.1.7. Utilisation des huiles essentielles.....	19
1.2. Commercialisation d'huiles essentielles.....	19
1.2.1. Marché mondial des huiles essentielles.....	19
1.2.2. Les huiles essentielles en Algérie.....	20

Chapitre 2. Techniques d'extraction des huiles essentielles

2. Techniques d'extraction des huiles essentielles.....	24
2.1. Procédés mettant en jeu la vapeur d'eau.....	24
2.1.1. Extraction par hydrodistillation.....	26
2.1.2. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau.....	26
2.1.3. Extraction par hydrodiffusion.....	27
2.2. Autres techniques d'obtention des extraits végétaux.....	27
2.2.1. Expression à froid.....	27
2.2.2. Enfleurage et macération à chaud.....	28
2.2.3. Extraction par solvants volatils.....	28
2.2.4. Extraction par fluides supercritiques.....	29
2.3. Techniques d'extractions modernes.....	29
2.3.1. Extraction assistée par micro-ondes.....	30
2.3.1.1. Hydrodistillation assistée par micro-ondes.....	30
2.3.1.2. Entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes.....	30
2.3.1.3. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes.....	31
2.3.1.4. Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité.....	32
2.3.1.5. Vapo-diffusion assistée par micro-ondes.....	32
2.3.1.6. Entraînement à l'air assisté par micro-ondes.....	34
2.3.1.7. Hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite.....	34
2.3.2. Extraction assistée par ultrason.....	35
2.3.3. Procédés d'extraction utilisant les énergies renouvelables.....	36

Chapitre 3. Modélisation de transfert de matière

3. Modèles de transfert de matière.....	43
3.1. Modèle à une constante de temps.....	43
3.1.1. Modèle de Koul.....	43
3.1.2. Modèle de Milojević et al.....	44

Table des matières

3.1.3. Modèle de Babu et Singh.....	45
3.2. Modèle à deux constantes de temps.....	45
3.2.1. Modèle de Benyoussef et al.....	45
3.2.2. Modèle de Sovová et Aleksovski.....	46
3.2.3. Modèle de Cerpa et al.....	47
3.2.4. Modèle de Xavier.....	48
3.2.5. Modèle de Benyoussef et al.....	49
3.2.6. Nouveau modèle de Milojević et al.....	50
3.2.7. Modèles de Bali et al.....	52
3.3. Modèles basés sur les phénomènes de surface.....	53
3.3.1. Modèle de Bali et Belblidia.....	53
3.3.2. Modèle de Barros et al.....	54
3.3.3. Modèle de Hamouma et Belbessai.....	55

Chapitre 4. Matière végétale

4. Matière végétale.....	59
4.1. <i>Salvia officinalis</i> L.....	59
4.1.1. Historique.....	59
4.1.2. Description botanique.....	59
4.1.3. Composition chimique.....	60
4.1.4. Usages.....	60
4.1.5. Structure sécrétrice de <i>Salvia officinalis</i> L.....	61
4.1.6. Composition de l'huile essentielle de <i>Salvia officinalis</i> L.....	64
4.2. <i>Coriandrum Sativum</i> L.....	66
4.2.1. Historique.....	66
4.2.2. Description botanique.....	66
4.2.3. Usages.....	66
4.2.4. Composition chimique.....	67
4.2.5. Localisation de l'huile essentielle dans le fruit de <i>Coriandrum Sativum</i> L.....	67
4.2.6. Composition de l'huile essentielle de <i>Coriandrum Sativum</i> L.....	67
4.3. <i>Pistacia lentiscus</i> L.....	68
4.3.1. Historique.....	68
4.3.2. Description botanique.....	68
4.3.3. Usages.....	69
4.3.4. Composition chimique du <i>Pistacia lentiscus</i> L.....	70
4.3.5. Structure sécrétrice de <i>Pistacia lentiscus</i> L.....	70
4.3.6. Composition de l'huile essentielle du <i>Pistacia lentiscus</i> L.....	71
4.3.7. Caractérisation par CG/MS de l'huile essentielle du <i>Pistacia lentiscus</i> L. extraite... 4.3.7.1. Analyse CG/MS.....	72
4.3.7.2. Identification des constituants.....	73

Chapitre 5. Cinétiques d'extraction des huiles essentielles

5. Extraction des huiles essentielles.....	78
5.1. Extraction par hydrodistillation.....	79
5.1.1. Extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis</i> L.....	80
5.1.2. Extraction de l'huile essentielle de <i>Pistacia lentiscus</i> L.....	81
5.1.3. Extraction de l'huile essentielle de <i>Coriandrum Sativum</i> L.....	81
5.1.4. Valorisation des eaux de condensation obtenues après extraction par	

Table des matières

hydrodistillation	83
5.2. Extraction par entrainement à la vapeur d'eau.....	84
5.2.1. Influence de la quantité de matière végétale.....	85
5.2.2. Effet du débit de condensation.....	86
5.2.3. Valorisation des eaux de condensation obtenues après extraction par entrainement à la vapeur d'eau.....	88
 <u>Chapitre 6. Etude des équilibres solide liquide</u>	
6.1. Propriétés d'équilibre.....	90
6.2. Détermination du coefficient de partage solide-liquide.....	90
6.2.1. Détermination de la concentration initiale en soluté de la matrice végétale.....	91
6.2.2. Etude de l'influence de l'hydromodule.....	92
 <u>Chapitre 7. Application des modèles de transfert de matière</u>	
7.1. Simulation des cinétiques d'extraction par hydrodistillation.....	100
7.1.1. Extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis</i> L.....	100
7.1.2. Extraction de l'huile essentielle de <i>Pistacia lentiscus</i> L.....	102
7.1.3. Extraction de l'huile essentielle de <i>Coriandrum Sativum</i> L.....	104
7.2. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis</i> L. par entrainement à la vapeur d'eau.....	106
7.3. Simulation des cinétiques d'extraction par solvant.....	108
 Conclusion générale.....	 113
 Références bibliographiques.....	 115

Liste des figures

Figure 2.1. Schéma du principe de l'hydrodistillation.....	26
Figure 2.2. Schéma du principe de l'entraînement à la vapeur d'eau.....	27
Figure 2.3. Schéma du principe de l'hydrodiffusion.....	27
Figure 2.4. Extraction par enfleurage.....	28
Figure 2.5. Schéma du principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes.....	29
Figure 2.6. Schéma du principe de l'entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes.....	30
Figure 2.7. Schéma du principe de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.....	31
Figure 2.8. Schéma du Principe de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité.....	32
Figure 2.9. Schéma du principe de la vapo-diffusion assistée par micro-ondes.....	33
Figure 2.10. Schéma du principe de l'entraînement à l'air assisté par micro-ondes.....	33
Figure 2.11. Schéma du principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite.....	34
Figure 4.1 . Vue d'ensemble de <i>Salvia officinalis</i> L. avant la floraison.....	35
Figure 4.2. Vue de la surface du calice de <i>Salvia officinalis</i> L. Trichomes tecteurs (1), peltés (2) et capités (3) (MEBx100).....	59
Figure 4.3. Trichome pelté (MEBx800)	61
Figure 4.4. Trichomes capités.....	62
Figure 4.5. Coupe de la feuille de <i>Salvia officinalis</i> L. (Gx320) Trichome pelté et poche endogène située dans le parenchyme.....	63
Figure 4.6. Coupe dans la feuille de <i>Salvia officinalis</i> L. (Gx80) Trichome pelté et trichome capité du type I avec une extension reliant la cellule basale à une cavité endogène.....	64
Figure 4.7. Fruit de <i>Coriandrum Sativum</i> L.....	64
Figure 4.8. Teneurs en linalol de l'huile essentielle des fruits de coriandre récoltées dans différents pays.....	66
Figure 4.9. Arbuste <i>Pistacia lentiscus</i> L.....	68
Figure 4.10. Photos de fleurs (1), de fruits (2) et de mastic (3) du pistachier lentisque.....	68
Figure 4.11. Coupe transversale de la nervure principale de la feuille de pistachier lentisque.....	70
Figure 4.12. Coupe transversale de la feuille de pistachier lentisque, montrant les conduits sécréteurs.....	71
Figure 4.13. Micrographie de la feuille de pistachier lentisque montrant les canaux sécréteurs et les poils tecteurs (MEB x 250).....	71
Figure 4.14. Profil chromatographique de l'huile essentielle des feuilles de <i>Pistacia lentiscus</i> L.....	76
Figure 5.1. Dispositif expérimental d'hydrodistillation à l'échelle laboratoire.....	79
Figure 5.2. Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis</i> L. pour différents rapports MV/eau.....	80
Figure 5.3. Cinétiques d'extraction de l'HE de <i>Pistacia lentiscus</i> L. pour différents rapports MV/eau.....	81
Figure 5.4. Cinétiques d'extraction de l'HE de <i>Coriandrum Sativum</i> L. pour différents rapports MV/eau.....	82
Figure 5.5. Concentrations des constituants odorants présents dans les eaux de distillation après extraction des huiles essentielles de <i>Salvia officinallis</i> L. pour différents rapports MV/eau.....	83
Figure 5.6. Concentrations des constituants odorants présents dans les eaux de distillation après extraction des huiles essentielles de <i>Pistacia lentiscus</i> L. pour différents rapports MV/eau.....	84

Liste des figures

Figure 5.7. Concentrations des constituants odorants présents dans les eaux de distillation après extraction des huiles essentielles de <i>Coriandrum Sativum L.</i> pour différents rapports MV/eau.....	84
Figure 5.8. Dispositif expérimental de l'extraction par entrainement à la vapeur d'eau à l'échelle laboratoire.....	85
Figure 5.9. Variation du rendement global d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis L.</i> en fonction de la masse de la MV à traiter.....	86
Figure 5.10. Effet de variation du débit de condensation sur la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis L.</i> par entrainement à la vapeur d'eau. ($D_1= 3,97\text{mL}/\text{min}$ - $D_2= 7,81\text{mL}/\text{min}$ - $D_3= 11,09\text{mL}/\text{min}$ et $D_4=12,50 \text{ mL}/\text{min}$).....	87
Figure 5.11. Concentrations des constituants odorants présents dans les eaux de distillation après extraction des huiles essentielles de <i>Salvia officinallis L.</i> pour différents débits de condensation.....	88
Figure 6.1. Quantités de l'essence de graines de coriandre extraites par l'éthanol en fonction de l'hydromodule.....	92
Figure 6.2. Variation de la concentration en extrait de graine de coriandre dans la phase liquide C_l en fonction de l'hydromodule h	93
Figure 6.3. Quantités de l'essence de suage extraites par l'éthanol en fonction de l'hydromodule.....	93
Figure 6.4. Variation de la concentration en extrait de <i>Salvia officinalis L.</i> dans la phase liquide C_l en fonction de l'hydromodule h	94
Figure 6.5. Variation de la concentration en extrait de <i>Coriandrum Sativum L.</i> dans la phase liquide C_l en fonction de la concentration en extrait dans la phase solide C_s	94
Figure 6.6. Variation de la concentration en extrait de <i>Salvia officinalis L.</i> dans la phase liquide C_l en fonction de la concentration en extrait dans la phase solide C_s	95
Figure 6.7. Variation du coefficient de partage P en fonction de l'hydromodule h lors de l'extraction des essences de <i>Coriandrum Sativum L.</i>	96
Figure 6.8. Variation du coefficient de partage P en fonction de l'hydromodule h lors de l'extraction des essences de <i>Salvia officinalis L.</i>	96
Figure 6.9. Valeurs du coefficient de partage P pour les extractions de l'essence de <i>Coriandrum Sativum L.</i>	98
Figure 7.1. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis L.</i> pour un rapport MV/eau de 1/20 (g/g).....	100
Figure 7.2. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis L.</i> pour un rapport MV/eau de 1/40 (g/g).....	101
Figure 7.3. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis L.</i> pour un rapport MV/eau de 1/60 (g/g).....	101
Figure 7.4. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Pistacia lentiscus L.</i> pour un rapport MV/eau de 1/20 (g/g).....	102
Figure 7.5. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Pistacia lentiscus L.</i> pour un rapport MV/eau de 1/40 (g/g).....	102
Figure 7.6. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Pistacia lentiscus L.</i> pour un rapport MV/eau de 1/60 (g/g).....	103
Figure 7.7. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Pistacia lentiscus L.</i>	104
Figure 7.8. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Coriandrum Sativum L.</i> pour un rapport MV/eau de (1/7,5 g/g).....	105
Figure 7.9. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Coriandrum Sativum L.</i> pour un rapport MV/eau de (1/10 g/g).....	105
Figure 7.10. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Coriandrum</i>	

Liste des figures

<i>Sativum</i> L. pour un rapport MV/eau de (1/20 g/g).....	105
Figure 7.11. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis</i> L. par le modèleI.....	107
Figure 7.12. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis</i> L. par le modèleII.....	107
Figure 7.13. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis</i> L. par le modèleIII.....	107
Figure 7.14. Simulation de la cinétique d'extraction de l'essence de <i>Coriandrum Sativum</i> L. par les différents modèles.....	109
Figure 7.15. Simulation de la cinétique d'extraction de l'essence de <i>Salvia officinalis</i> L. par le modèle I.....	109
Figure 7.16. Simulation de la cinétique d'extraction de l'essence de <i>Pistacia lentiscus</i> L. par les différents modèles.....	110

Liste des tableaux

Tableau 4.1. Histochimie des trichomes glandulaires de <i>Salvia officinalis</i> L.....	63
Tableau 4.2. Composition normalisée de l'huile essentielle de <i>Salvia officinalis</i> L.....	65
Tableau 4.3. Teneurs, en %, des constituants majoritaires de l'huile essentielle de <i>Salvia officinalis</i> L. provenant de différents pays.....	65
Tableau 4.4. Constituants chimiques du fruit de <i>Coriandrum sativum</i> L.....	67
Tableau 4.5. Principaux constituants de l'huile de <i>P.lentiscus</i> L. d'origines différentes.....	54
Tableau 4.6. Composition de l'huile essentielle des feuilles de <i>Pistacia lentiscus</i> L.....	72
Tableau 5.1. Rendements de l'extraction de l'huile essentielle en fonction des rapports MV/eau.....	82
Tableau 7.1. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis</i> L. par hydrodistillation.....	101
Tableau 7.2. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction de l'HE des feuilles de <i>Pistacia lentiscus</i> L.....	103
Tableau 7.3. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle des feuilles et tiges de <i>Pistacia lentiscus</i> L.....	104
Tableau 7.4. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Coriandrum Sativum</i> L. par hydrodistillation.....	106
Tableau 7.5. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de <i>Salvia officinallis</i> L. par entraînement à la vapeur d'eau.....	108
Tableau 7.6. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction à l'éthanol.....	110

Introduction générale

Introduction générale

La consommation des huiles essentielles connaît un essor important depuis quelques années. Les multiples avantages qu'elles offrent, tant en qualité qu'en impact environnemental, en font un produit très demandé dans de nombreux secteurs.

L'extraction de ces huiles essentielles est gouvernée par des phénomènes de transfert de matière qui sont régis par des équations complexes. Ainsi, plusieurs chercheurs se sont intéressés à ces phénomènes dans le but d'une meilleure compréhension et contrôle du procédé et aussi une amélioration de son efficacité.

Partant de plusieurs théories susceptibles de décrire le mécanisme de transfert de matière, une panoplie de modèles a été proposée et rapportée dans la littérature. Ces modèles, traitent principalement des cinétiques d'extraction obtenues pour des procédés classiques très répandus. Lors de l'établissement de ces modèles mathématiques, les auteurs se trouvent confrontés à la complexité du système solide-fluide étant donné la géométrie des particules solides, généralement pas uniforme, et leur structure interne loin d'être homogène ainsi que la composition de l'huile essentielle contenant différentes familles chimiques [1-9].

Il était ainsi nécessaire d'émettre des hypothèses simplificatrices pour pouvoir présenter des modèles, sous forme d'équations à une ou plusieurs constantes de temps, ou encore sous la forme de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La majorité de ces modèles supposent que l'extraction des huiles essentielles est un processus purement diffusionnel, alors que d'autres travaux, plus récents, admettent l'existence d'un phénomène de surface parallèle au phénomène de diffusion.

Une meilleure compréhension de ce phénomène passe par une bonne maîtrise de tous les facteurs ou paramètres susceptibles d'influencer le processus d'extraction des substrats végétaux. Le choix de ces paramètres a été basé sur les équilibres entre phases, nous nous sommes ainsi intéressés, à l'effet de la variation du rapport (quantité de matière végétale/ quantité d'eau) dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, du débit de vapeur dans le cas d'un équilibre solide -vapeur et enfin l'effet de l'hydromodule dans le cas d'un équilibre solide-liquide.

Ce travail de recherche s'inscrit dans cette optique, et a pour objectif d'étudier l'effet de ces paramètres opératoires sur les comportements cinétiques et la variation du rendement en huile

essentielle de *Salvia officinalis* L., *Pistacia lentiscus* L. et de *Coriandrum Sativum* L. obtenue par des processus d'extraction conventionnels à savoir ; l'hydrodistillation, entraînement à la vapeur d'eau et extraction par solvant volatil.

Ce travail de thèse est organisé autour de sept chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique dans laquelle sont présentées les huiles essentielles et leurs différentes utilisations. Un bref aperçu, a été également donné, sur la production et la commercialisation des huiles essentielles sur le marché mondial ainsi que sur le marché Algérien.

Une revue des différents procédés d'extraction des substances naturelles, traditionnels et innovants, a été présentée dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est une synthèse des différents modèles de transfert de matière rapportés dans la littérature pour décrire le processus d'extraction des huiles essentielles.

Une description des espèces végétales exploitées dans cette étude (*Salvia officinalis* L., *Coriandrum Sativum* L. et *Pistacia lentiscus* L.) a fait l'objet du quatrième chapitre. Les résultats de l'étude qualitative réalisée sur l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L. obtenue par hydrodistillation ont été rapportés dans ce chapitre.

Le cinquième chapitre traite les protocoles opératoires des méthodes utilisées ainsi que les résultats expérimentaux des différents essais d'extraction menés sur les différentes plantes, visant à déterminer l'influence du rapport (quantité de matière végétale/ quantité d'eau) et du débit de vapeur sur les cinétiques et les rendements en huile essentielle.

Le sixième chapitre est dédié à la description de la démarche adoptée qui permet de mettre en évidence l'influence de l'hydromodule sur la concentration en soluté dans la phase liquide ainsi que sur le coefficient de partage.

Le septième et le dernier chapitre présente les résultats de simulation après application des modèles de transfert de matière sur l'ensemble des cinétiques d'extraction des huiles essentielles obtenues par hydrodistillation et entraînement à la vapeur d'eau. Une vérification de l'applicabilité de ces modèles sur les cinétiques d'extraction des essences par solvant volatil achève ce chapitre

Une conclusion générale présente le bilan de ce travail de thèse et dresse les perspectives envisagées pour la suite de ce travail.

Chapitre 1:
Huiles essentielles.

1.1. Huiles essentielles

1.1.1. Historique

L'extraction des substances naturelles remonte à l'antiquité. La connaissance de leurs propriétés thérapeutiques a été connue dans la civilisation chinoise et égyptienne. Ces substances étaient utilisées à des fins religieuses, médicales ou alimentaires.

Dans la Grèce antique, Hippocrate, recommandait de faire quotidiennement des bains et des massages aromatiques pour vivre longtemps et conserver une bonne santé. Dioscoride, véritable précurseur des chercheurs des facultés modernes, décrit avec précision l'usage médicinal de 519 espèces de plantes dans son ouvrage (*De Materiamedica*) [10].

Les romains quant à eux, utilisaient les aromates sous forme de graisse aromatique ou huile parfumée. Ils connaissaient les propriétés antibactériennes et antiseptiques des plantes aromatiques qu'ils cultivaient. Des fumigations de plantes à essences comme le romarin, le laurier, la sauge, la cannelle et le girofle furent pratiquées lors de la grande épidémie de peste.

Les arabes, grands utilisateurs d'alchimie et de médecine à partir de sources naturelles, ont inventé la méthode de distillation à la vapeur. Vers l'an 1000, le grand savant Ibn Sina développa et perfectionna le processus de distillation en mettant au point le serpent pour la réfrigération du produit distillé. Des indications thérapeutiques de plantes sont relatées dans son ouvrage le « canon de la médecine » [11].

En 1928 le chimiste français René Maurice Gattefossé créa le terme « aromathérapie ». Il établit les règles précises et scientifiques d'une aromathérapie moderne et responsable et consacra sa vie à étudier les propriétés antibactériennes des huiles essentielles [11].

Au cours de ces dernières années, l'intérêt pour les produits naturels est de plus en plus important. Il est manifesté par une demande croissante de substances naturelles dénuées de tout effet nocif dont les bienfaits sont à nouveau mis en valeur.

1.1.2. Définition des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des produits de composition généralement assez complexe renfermant les principes volatiles. Ces produits sont liquides à température ambiante, très peu solubles dans l'eau et sont solubles dans les lipides et dans les solvants organiques [12].

Selon la norme française NF T 75-006 (AFNOR 1980): «l'huile essentielle est le produit obtenu à partir d'une matière première d'origine végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques, soit par distillation «sèche». L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques» [13].

Cette définition par procédé est restrictive, elle exclue les produits obtenus par tout autre procédé. Ainsi, depuis sa 9^{ème} édition, la pharmacopée n'utilise que le terme huile essentielle pour désigner ses substances appelées aussi essences naturelles ou extrait aromatiques de plantes.

1.1.3. Répartition et localisation des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont extraites de diverses parties des végétaux (fleurs, feuilles, écorces, bois, racines, rhizomes, fruits ou graines). Si tous les organes de la même espèce peuvent renfermer une huile essentielle, la composition de celle-ci peut varier selon sa localisation.

La teneur des plantes en huiles essentielles est faible ; elle est de l'ordre de 1 à 3 % à l'exception du clou de Girofle (14 à 19 %), du Macis (10 à 13 %), de la noix de Muscade (8 à 9 %) et de la Cardamome (4 à 10 %) [14,15].

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

Ces structures peuvent être des cellules sécrétrices (Lauraceae, Magnoliaceae, Zingiberaceae), des poils sécréteurs (Labiaceae et Geraniaceae), des poches sécrétrices (Myrtaceae et Rutaceae) ou des canaux sécréteurs (Ombellifereae et Conifereae) [16].

1.1.4. Composition chimique des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes de molécules organiques volatiles [10,12]. Elles appartiennent à deux groupes de produits caractérisés par des origines biogénétiques distinctes ; le groupe des terpénoïdes et le groupe des aromatiques et des aliphatiques (alcane, alcène, alcénol, phénol) [17].

Les terpènes constituent une famille de composés largement répandus dans le règne végétal [18]. Leur structure est composée d'unité isoprénique à 5 atomes de carbone. Ils sont classés

par le nombre de chaînons isopréniques qui les composent. Nous pouvons alors distinguer entre les monoterpènes (C_{10}), les sesquiterpènes (C_{15}) et les diterpènes (C_{20}). Les composés terpénoïdes peuvent être des hydrocarbures de formule brute $(C_5H_8)_n$ ou bien des composés avec diverses fonctionnalités tels que des alcools, cétones, phénols, acides, aldéhydes, éthers et esters. Les huiles essentielles sont constituées en majorité de monoterpènes [19,20].

Les composés aromatiques sont moins fréquents que les terpénoïdes. Ce sont, pour la plupart, des allyl et propénylphénols tels que: les aldéhydes aromatiques caractéristiques de certaines huiles essentielles de la famille des Apiaceae (anis, fenouil, persil, etc.), les composés en C_6-C_3 (l'estragole), les acides benzoïque et cinnamique et les aldéhydes protocatéchétiques ou salicyliques.

Les huiles peuvent également renfermer divers composés aliphatiques, généralement de faible masse moléculaire entraînant lors de l'hydrodistillation, à savoir: les hydrocarbures, les acides en C_3 à C_{10} , les alcools et les composés azotés et soufrés.

1.1.5. Propriétés thérapeutiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont reconnues pour leurs propriétés thérapeutiques. Ce sont des d'activités pharmacologiques beaucoup plus importantes que les plantes fraîches. Elles possèdent de nombreuses activités biologiques [6,10] et plusieurs effets sont recensés à savoir :

- Effets antiseptiques, anti-infectieux, antiviraux et antibiotiques ;
- Effets sur les réponses inflammatoire et immunologique (anti-inflammatoires, antihistaminiques) ;
- Effets sur l'activité neurologique (analgésiques, calmants, anxiolytiques, sédatifs, insomnies, antispasmodiques,...) ;
- Effets sur l'activité digestive (diurétiques stimulant l'excrétion urinaire, laxatifs stimulant le péristaltisme, bloquants de l'absorption des nutriments,...) ;
- Effets sur le système cardiovasculaire (antihypertenseurs, vasopresseurs, ...);
- Effets sur le métabolisme (antipyrétiques).

1.1.6. Facteurs influençant la composition des huiles essentielles

Les facteurs responsables de la variabilité des huiles essentielles sont généralement au nombre de quatre : l'existence de chémotypes, l'influence du cycle végétatif, les facteurs intrinsèques et le procédé d'obtention.

1.1.6.1. Existence de chémotypes

Les chémotypes est une forme de classification chimique, biologique et botanique d'une même espèce de plante. Cette classification désigne la molécule majoritairement présente dans une huile essentielle [21]. Ces variations chimiques sont essentiellement en relation avec les différents facteurs externes auxquels la plante est soumise lors de sa croissance (altitude, humidité, ensoleillement, nature du sol).

Les huiles essentielles à chémotypes différents, présentent non seulement des activités différentes mais aussi des toxicités très variables. On parle alors d'une huile essentielle chémotypée « H.E.C.T ». Le thym; *Thymus vulgaris* est l'exemple classique présentant 08 chémotypes à Thymol, à Thuyanol (Thujanol), à Carvacrol, à Géraniol, à Linalol, à Terpinéol, à Cinéole et à Paracymène [21].

1.1.6.2. Cycle végétatif

Pour une espèce donnée, la proportion des différents constituants d'une huile essentielle peut varier d'une façon importante tout au long de son développement. Pour la coriandre par exemple, la teneur en linalol est 50 % plus élevée dans le cas du fruit mur que dans le cas du fruit vert.

1.1.6.3. Facteurs intrinsèques

Il s'agit de l'incidence des facteurs de l'environnement et des pratiques culturales. La température relative, la durée de l'ensoleillement et le régime des vents exercent une influence directe en particulier chez les espèces possédant des structures histologiques superficielles.

1.1.6.4. Mode d'obtention

La composition chimique ainsi que le rendement de l'huile essentielle dépend du mode d'extraction de celle-ci. Lors de l'hydrodistillation, l'eau, l'acidité et la température peuvent induire des réactions chimiques d'altération (hydrolyse, élimination, cyclisation, réarrangement et autres...).

1.1.7. Utilisation des huiles essentielles

Les huiles essentielles constituent une matière première destinée à divers secteurs d'activités. En effet, la demande industrielle de ces composés à forte valeur ajoutée est bien réelle, et ce grâce à la multiplicité de leurs usages dans de nombreux secteurs industriels et l'engouement des consommateurs pour ces produits de qualité.

Le secteur de l'industrie cosmétique constitue le plus gros consommateur d'huiles essentielles qui se caractérise par une très grande variété de produits, de quantité relativement faible et de prix souvent élevé. Les huiles essentielles sont utilisées comme matière première de base dans la fabrication des parfums et d'autres produits cosmétiques [22].

Dans l'industrie alimentaire, les huiles sont utilisées pour améliorer le goût et donner une senteur agréable aux aliments. Comme elles sont utilisées pour la conservation des aliments grâce aux effets antimicrobiens et antioxydants de certains de leurs constituants [23]. Ces agents naturels viennent réduire ou remplacer les agents de conservation de synthèse chimique qui présentent des effets néfastes sur la santé [24].

Dans l'industrie pharmaceutique, les huiles essentielles représentent un outil thérapeutique très efficace qui permet d'élargir le champ des traitements médicaux conventionnels. Les huiles essentielles peuvent être utilisées directement comme agents thérapeutiques, mais aussi comme matières premières pour la synthèse de principes actifs.

Certaines huiles essentielles sont également utilisées comme biopesticides pour la lutte contre les ravageurs. Elles rentrent aussi dans la composition des produits d'entretien et de dégraissage.

1.2. Commercialisation d'huiles essentielles

1.2.1. Marché mondial des huiles essentielles

Le marché mondial des huiles essentielles observe, ces dernières années, une expansion significative grâce aux multiples utilisations de ces produits naturels en aromathérapie, dans l'industrie alimentaire et cosmétique.

Les principaux leaders de ce marché sont sans cesse à la recherche de nouvelles fragrances et molécules afin de diversifier leur gamme. Quelque 3000 huiles essentielles sont connues, dont environ 300 sont d'importance commerciale [25].

Les quantités d'huiles essentielles produites dans le monde sont très variables. Certaines huiles essentielles sont produites à hauteur de 35.000 tonnes/an, alors que d'autres peuvent atteindre quelques kilogrammes [26].

L'analyse des tendances du marché international indique que les Etats-Unis est le plus grand fournisseur des huiles essentielles. En 2002, les exportations ont atteint 312 millions de dollars. Le deuxième plus grand exportateur est la France, qui exporte chaque année environ 160 millions de dollars. Ces exportations ont augmentées de 7 % entre 2002 et 2001. Le Royaume-Uni est le troisième plus grand exportateur d'huiles essentielles. La valeur des exportations a atteint 88 millions de dollars en 2002, soit une baisse de 8% par rapport à 2001 [18].

Le flux des importations mondiales d'huiles essentielles de 1998 à 2001 est resté stable autour d'une valeur de 1.3000 millions de dollars. Les cinq premiers pays importateurs d'huiles essentielles représentent 62% des importations mondiales. On retrouve les Etats-Unis, la France, la Grande-Bretagne, le Japon et l'Allemagne [27].

D'après une analyse statistique des données internationales de COMTRADE, la Chine avec Hong Kong occupe une position dominante dans les exportations des plantes aromatiques suivie par les Etats-Unis. Elle totalise près de 40% de la part du volume des exportations et plus de 30% de la valeur des exportations. Certains pays connaissent une expansion rapide. L'Egypte en particulier, quadruple sa valeur des exportations et passe ainsi de 2% à 6% des parts de marché mondial avec un taux croissant annuel de 8% en volume et de 13% en valeur entre 2013 et 2014.

1.2.2. Les huiles essentielles en Algérie

L'Algérie de par sa situation géographique, possède une flore riche et variée. Cette richesse s'explique par l'étendue de sa surface constituée par des écosystèmes de types méditerranéen, steppique et saharien.

L'Algérie recèle un grand nombre d'espèces classées en fonction de leur degré de rareté : 289 espèces assez rares, 647 espèces rares, 640 espèces très rares, 35 espèces rarissimes et 168 espèces endémiques spécifiques de l'Algérie [28]. Les plantes médicinales et aromatiques sont certes abondantes mais dispersées géographiquement ce qui rend leur contrôle et leur exploitation difficile.

Selon l'Institut National de la Recherche Agronomique d'Algérie (INRAA) dans son rapport national sur l'état des ressources phytogénétiques pour l'alimentation et l'agriculture en 2006, sur les 1 600 espèces spontanées cultivées, l'Algérie n'en utilise que 1% [29].

Le bilan du Centre National de l'Informatique et Statistique (CNIS), affilié aux douanes algériennes, pour l'année 2014, fait état d'une hausse de 17% en volume et plus de 73% en valeur des importations en plantes aromatiques et médicinales par rapport à l'année 2013.

L'Algérie a importé pour 1 197 milliers d'euros à la fin de l'année 2014 contre 694 milliers d'euros à la même période de l'année 2013, soit 534 tonnes en 2014 contre 456 tonnes en 2013.

Selon les données de 2015 du Centre du Commerce International, le Pakistan, la Chine, la Turquie et l'Inde se situent aux premiers rangs des fournisseurs de l'Algérie, en matière des plantes aromatiques et médicinales.

En Algérie, le marché des huiles essentielles est très instable. Ce secteur se développe très difficilement et il demeure modeste. La balance commerciale est négative et le secteur n'a enregistré aucune activité d'exportation importante durant ces dernières années. A l'inverse des importations qui sont en hausse.

La valeur des importations d'huiles essentielles atteint 1 636 milliers d'euros en 2014. Les pays de la Méditerranée s'imposent sur ce marché (France, Italie). Ils proposent une offre croissante de production florale et deviennent, avec la Chine et l'Inde, les principaux fournisseurs d'huiles essentielles pour l'Algérie. L'implantation d'usines dans le bassin méditerranéen favorise et facilite les échanges entre l'Algérie et ses partenaires.

Pour l'année 2014, une forte demande interne a été observée pour les résinoïdes et l'huile essentielle de menthe poivrée.

Les taux de croissance en valeur entre 2010 et 2014 respectivement pour ces deux produits sont de 39% et de 35%, alors que ceux des produits importés en plus grande quantité par le pays tels que les huiles essentielles de citron et les huiles essentielles d'orange, ne sont que de 13% et de 9% respectivement.

Concernant les exportations, selon les statistiques du commerce extérieur agricole et des douanes algériennes, les activités de transformation et de valorisation des plantes aromatiques et médicinales ont permis d'enregistrer en 2002 une exportation de près de 1137 kg d'huiles essentielles et d'extraits divers. De 2003 à 2005, les exportations subissent une tendance à la

baisse avec des volumes de 68.5 à 100 kg respectivement. Le pic des exportations a été enregistré en 2008 avec un volume de 22690 kg.

L'Algérie a exporté principalement des huiles essentielles d'orange, de citron, de lavande ou de lavandin et d'autres plantes à hauteur de 26 %, alors que les oléorésines d'extraction et les résinoïdes ont représenté 74 % des exportations.

Conclusion

Les huiles essentielles et les extraits de plantes aromatiques constituent une matière première destinée à divers secteurs d'activités. La demande industrielle de ces composés à forte valeur ajoutée est bien réelle et elle ne cesse de croître.

L'Algérie considérée importateur net d'huiles essentielles, d'extraits et de plantes aromatiques et médicinales, devrait rendre ce créneau une filière à part entière afin de tirer profit de son riche potentiel, à l'instar des autres pays limitrophes.

Il est aussi important d'orienter cette filière dans la voie d'un développement durable qui regroupe progrès économique, technologique et préservation de l'environnement.

Afin de permettre le maintien et le développement économique, la filière des huiles essentielles doit s'appuyer sur un ensemble de solutions innovantes et efficaces. Elle doit privilégier les pratiques économes en énergie et en ressources naturelles conduisant à une meilleure utilisation des matières premières et de l'énergie.

Chapitre 2:
Techniques d'extraction des huiles
essentielles.

Au cours de ces dernières années, l'intérêt pour les produits naturels a bénéficié d'une croissance rapide, soutenue en particulier par l'étendue et la diversité des secteurs d'application de ces substances.

Plusieurs procédés ont été mis en œuvre afin de produire les extraits naturels. Même si de nouvelles techniques plus efficaces existent, les procédés traditionnels restent très utilisés dans les industries. Dans ce chapitre nous donnerons un aperçu de ces techniques.

2. Techniques d'extraction des substances naturelles

Les méthodes d'extraction traditionnelles des huiles essentielles sont d'une grande importance et sont encore utilisées dans de nombreuses régions du globe. L'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodiffusion et l'expression à froid sont les plus employées.

2.1. Procédés mettant en jeu la vapeur d'eau

Ces procédés reposent sur le même principe: entraînement des constituants volatils de la matrice végétale par la vapeur d'eau. La différence entre ces procédés réside dans le degré de contact entre l'eau liquide et le matériel végétal [30].

Dans ce type de procédés, plusieurs phénomènes sont à la base de transfert de matière entre les phases solide, liquide et vapeur, d'où l'influence d'un très grand nombre de paramètres sur la cinétique d'extraction et le rendement de la production. L'extraction se fait en deux étapes [30,31]:

- La diffusion de l'huile essentielle de l'intérieur des tissus vers la surface de la matière végétale (l'hydrodiffusion) ;
- L'évaporation et l'entraînement à la vapeur d'eau.

Au cours de la distillation, l'eau bouillante pénètre dans les cellules végétales et solubilise une partie de l'essence des glandes sécrétrices. La solution aqueuse chargée de composés terpéniques, diffuserait ensuite à travers une épaisseur de tissu, plus ou moins dense, selon l'organe et la localisation des cellules sécrétrices, vers la surface extérieure où l'huile essentielle serait vaporisée et entraînée sous forme d'azéotrope [32].

Dans le cas où ces structures sont superficielles, les membranes externes ou les cuticules qui constituent les seules barrières à la libération de l'huile essentielle sont vite rompues à

l'ébullition. Les composés volatils sont aussitôt évaporés. Lorsque les essences sont sous cutanées, elles doivent d'abord diffuser à travers l'épaisseur du tissu végétal avant d'entrer en contact avec l'eau ou sa vapeur. Alors elles sont évaporées comme dans le cas des sécrétions superficielles [32].

Après l'hydrodiffusion, l'essence est transférée de la surface de la particule végétale dans le bain aqueux au sein duquel elle se disperse. L'influence des facteurs impliqués dans l'entraînement des molécules organiques dépend de l'équilibre des phases liquide-vapeur qui est régi par deux lois physiques :

La loi de Dalton qui montre que la pression du mélange de vapeur est égale à la somme des tensions de vapeurs de divers constituants.

La loi de Raoult qui indique que le rapport des quantités des entités distillées simultanément est fonction de la tension et des densités de vapeurs à la température de distillation choisie.

S'agissant d'un système hétérogène, la température d'ébullition d'un mélange est atteinte lorsque la somme des tensions de vapeur de chacun des constituants est égale à la pression d'évaporation. Elle est donc inférieure à chacun des points d'ébullition des substances pures. Ainsi le mélange d'eau et d'huile essentielle distille à une température inférieure à 100°C à pression atmosphérique. Par contre, les températures d'ébullition des composés aromatiques sont pour la plupart très élevées.

La tension de vapeur des composés aromatiques est très variable. Elle est relativement élevée pour les hydrocarbures monoterpéniques (environ 70 mm Hg pour le limonène à 100°C) mais faible pour les sesquiterpènes (10 mm Hg pour la carvone à 100 °C) [33].

Les premiers distillent rapidement alors que la présence de certains composés de faible tension de vapeur rend la distillation des huiles plus difficile. Ainsi, la cinétique d'extraction des huiles essentielles dépend des caractéristiques des molécules odorantes et de la structure anatomique de la matière végétale.

L'hydrodiffusion et la vaporisation ne constituent pas les seuls mécanismes mis en jeu lors de l'hydrodistillation, il faut leur associer la décantation qui fait intervenir une vitesse de transfert de matière entre deux phases liquides. La séparation des composés volatils après leur distillation est déterminée par leur degré de solubilité dans l'eau. Par conséquent, l'eau résiduelle peut être plus ou moins saturée en constituants polaires selon la difficulté de séparation des phases.

2.1.1. Extraction par hydrodistillation

Le procédé d'hydrodistillation consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau. L'ensemble est porté à ébullition généralement à pression atmosphérique (Figure 2.1). La chaleur permet l'éclatement et la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales. La vapeur, chargée de l'essence de la matière première distillée, se condense dans le serpentin de l'alambic avant d'être récupérée dans un essencier.

Les parties insolubles dans l'eau de condensation sont décantées et, en raison de sa plus faible densité, l'huile essentielle se place au-dessus de la phase aqueuse [34].

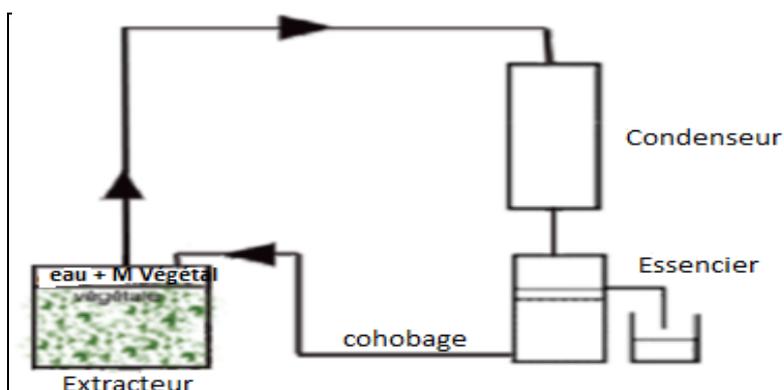


Figure 2.1. Schéma du principe de l'hydrodistillation.

2.1.2. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur est la technique la plus utilisée et la plus aisée à mettre en œuvre pour la production d'huiles essentielles. La matière végétale à traiter n'est pas en contact direct avec l'eau, elle est plutôt traversée par une vapeur d'eau fournie par une chaudière (Figure 2.2).

Lorsque la vapeur passe à travers la matrice végétale, certaines cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange «eau + huile essentielle». Ce dernier est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique.

L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile [34].

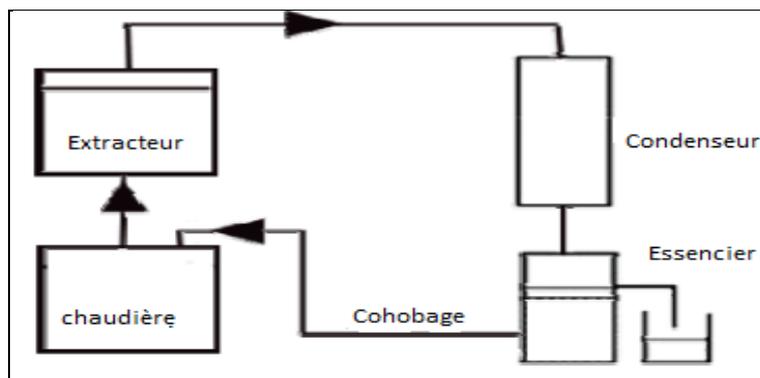


Figure 2.2. Schéma du principe de l'entraînement à la vapeur d'eau.

2.1.3. Extraction par hydrodiffusion

L'hydrodiffusion est une variante de l'entraînement à la vapeur. Le principe de l'extraction est basé sur l'action descendante d'un flux de vapeur qui traverse le végétal (figure 2.3). L'hydrodiffusion présente l'avantage de ne pas mettre en contact la matière végétale avec l'eau. De plus, ce procédé permet la réduction de la durée de distillation et par conséquent, une économie d'énergie par rapport à la technique précédente [30].

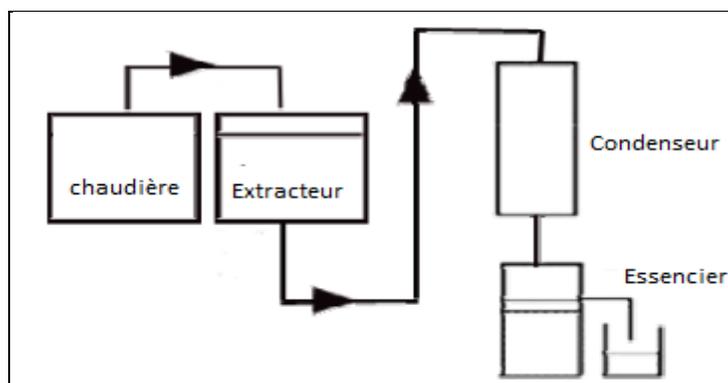


Figure 2.3. Schéma du principe de l'hydrodiffusion.

2.2. Autres techniques d'obtention des extraits végétaux.

2.2.1. Expression à froid

L'expression à froid est un procédé totalement différent d'une distillation classique. Il est utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de fruits d'agrumes. Le principe de cette technique est basé sur la rupture ou la dilacération des parois des sacs oléifère, localisés dans l'écorce des fruits, et sur la pression du contenu de ces sacs sur les parois.

2.2.2. Enfleurage et macération à chaud.

Certaines fleurs (exemple du jasmin) poursuivent les activités physiologiques de développement et dégagent leurs parfums, même après la cueillette. Lorsque ces fleurs odorantes sont en contact avec des graisses, possédant un pouvoir d'absorption élevé, ces dernières absorbent facilement l'odeur émise.

Dans la macération à chaud, utilisé pour les fleurs dont les activités physiologiques sont perdues rapidement après leur récolte comme lys de la vallée, le temps de l'extraction est réduit par l'immersion de pétales dans la matière grasse chauffée à 45 °C -60 °C pendant 1 à 2 heures.



Figure 2.4.Extraction par enfleurage.

2.2.3. Extraction par solvants volatils

Actuellement, l'extraction par solvant organique est largement utilisée. Elle consiste à épuiser la matière végétale en produits odorants par un solvant puis à éliminer ce dernier de l'extrait par évaporation.

Le choix du solvant est influencé par des paramètres techniques et économiques: sélectivité, stabilité, inertie chimique, toxicité et température d'ébullition pas trop élevée pour permettre son élimination totale [35]. Néanmoins, en raison du cout élevé des solvants, cette technique est réservée aux produits que l'on ne peut extraire par un autre procédé et au traitement de produits à très haute valeur ajoutée. De ce fait, l'utilisation de solvants organiques reste la solution alternative pour le traitement des plantes aromatiques [36].

2.2.4. Extraction par fluides supercritiques

L'état supercritique d'un composé organique pur est atteint lorsque celui-ci est placé dans des conditions de pression et de température supérieures aux valeurs de ses points critiques. Au-delà de ces valeurs, le fluide est dit supercritique et possède des propriétés à la fois proche

d'un gaz et d'un liquide qui vont être intéressantes pour l'extraction de molécules à partir de matière végétale.

En effet, un fluide supercritique possède un coefficient de diffusion plus élevé et une viscosité plus faible qu'un liquide, ce qui réduit les tensions de surface et permet un meilleur transfert de masse et donc une meilleure cinétique et efficacité d'extraction [37,38]. De plus, l'extraction peut être hautement sélective car il est possible de moduler le pouvoir solvant du fluide supercritique en modifiant les valeurs de pression et/ou de température.

L'extraction par fluides supercritiques est principalement utilisée avec le CO₂ supercritique, car celui-ci est peu coûteux (sous-produit de l'industrie), non-inflammable, largement présent dans l'atmosphère, facile à éliminer et nécessite des conditions critiques faciles à atteindre (T=31,1°C, P =73,8 bar).

Pendant le processus d'extraction, le fluide est pompé de manière continue à travers l'échantillon, et libère ainsi les composés d'intérêt qui sont récupérés sous forme concentrée après une étape de dépressurisation qui élimine le CO₂ sous forme gaz.

Cependant, en plus du coût de l'appareillage, l'un des désavantages majeurs de l'extraction par CO₂ supercritique est l'hydrophobicité de ce composé qui limite l'extraction à des molécules apolaires et qui nécessite l'ajout de co-solvants comme le méthanol ou l'éthanol pour permettre l'extraction de molécules plus polaires [39,40].

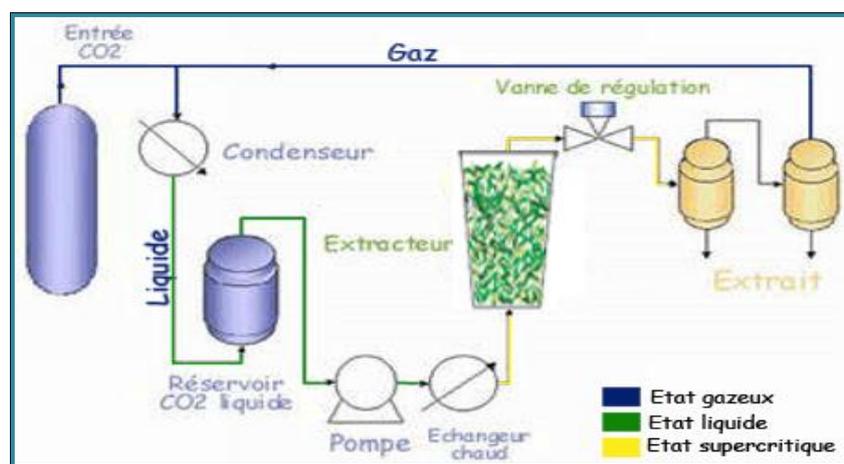


Figure 2.5.Principe d'extraction au CO₂ supercritique.

2.3. Techniques d'extractions modernes

Nous assistons ces dernières années à la mise en place de technologies innovantes dans les procédés d'extraction. Leur originalité réside dans la nature des énergies apportées au milieu

d'extraction et le gain de temps dans la durée de l'extraction. Les enjeux, économiques, et environnementaux incitent également les industriels à innover sur le plan technologique et à améliorer l'efficacité énergétique et environnementale de leurs procédés, grâce au développement d'une chimie dite verte en remplacement des procédés traditionnels.

2.3.1. Extraction assistée par micro-ondes

L'extraction par micro-ondes regroupe plusieurs procédés. Ils découlent des différents procédés d'extraction classiques (hydrodistillation et entraînement à la vapeur) mais dont la source de chauffage est remplacée par les micro-ondes [41,42].

2. 3. 1.1. Hydrodistillation assistée par micro-ondes (MWHD)

Ce procédé innovant développé en 2004 par Stashenko et ses collaborateurs [43] utilise comme source de chaleur un four à micro-ondes. La technique consiste à placer dans l'enceinte du four micro-ondes le ballon contenant l'eau et la matière végétale. Les vapeurs produites sont condensées à la sortie du four et l'huile est séparée de la phase aqueuse par décantation. Cette méthode d'extraction a pour avantage de réduire le temps d'extraction.

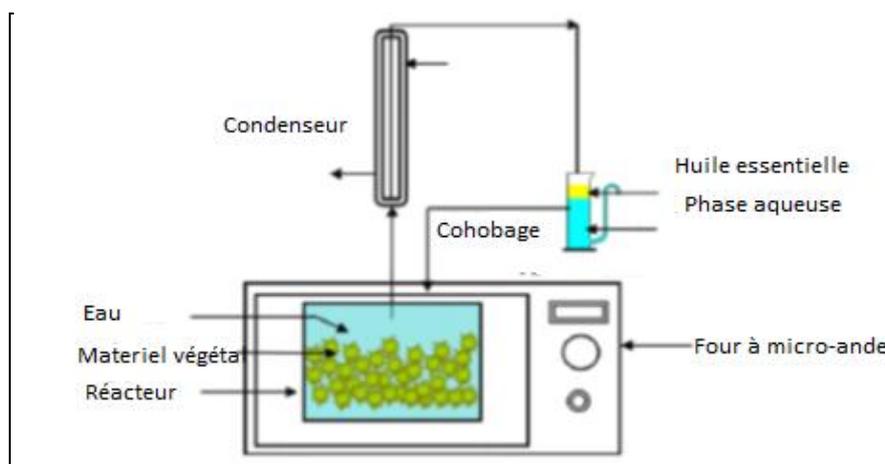


Figure 2.6. Schéma du principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes.

2.3.1.2. Entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes (MWSD)

L'entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes (MSD) a été développé par Sahraoui et ses collaborateurs en 2008 [44]. Le procédé repose sur le principe de l'entraînement à la vapeur d'eau classique, dans lequel le réacteur d'extraction est placé dans un four micro-ondes.

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

Ce procédé a été appliqué pour l'extraction de l'huile de lavande et d'écorces d'orange. Il a été montré que l'huile obtenue par ce procédé est comparable à celle obtenue par le procédé conventionnel aussi bien quantitativement que qualitativement. De plus, cette technique présente l'avantage de diminuer le temps d'extraction (divisé par 5 pour l'huile essentielle de lavande et par 20 pour celle d'orange). Ce qui permet une diminution importante de la consommation énergétique.

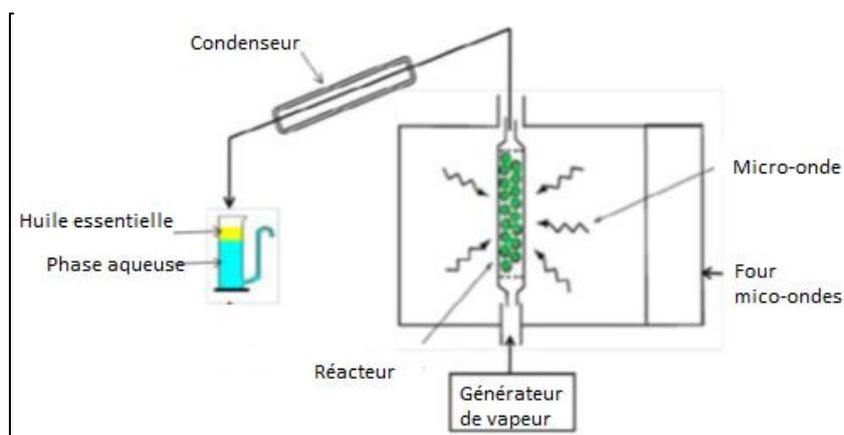


Figure 2.7. Schéma du principe de l'entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes.

2.3.1.3. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME)

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME) a été développée et brevetée, en 2004, par Chemat et ses collaborateurs [45]. C'est l'une des techniques les plus récentes dans l'extraction des huiles essentielles à pression atmosphérique sans ajout d'eau ni de solvant.

La matière végétale fraîche est placée dans un ballon qui est mis dans un four micro-ondes. Le ballon est relié à un réfrigérant à boules, relativement long, orienté verticalement et dans lequel passe le flux de vapeur provenant du ballon, assurant un taux d'humidité constant tout au long de l'extraction.

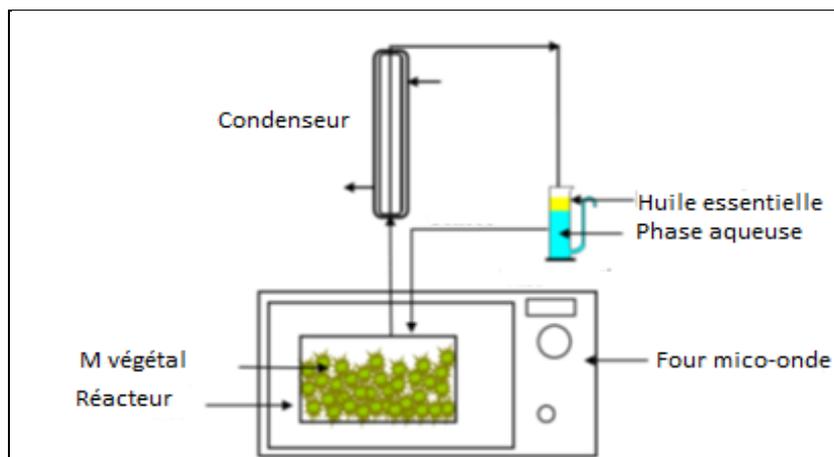


Figure 2.8. Schéma du principe de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes.

2.3.1.4. Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité

L'hydrodiffusion assistée par micro-onde et gravité MHG (Microwave hydrodiffusion and gravity) est une technique d'extraction qui combine le chauffage par micro-ondes et la gravité à la pression atmosphérique. Ce procédé a été élaboré par Chemat et ses collaborateurs [46].

Dans ce procédé, le matériel végétal est placé directement dans un réacteur à micro-ondes sans ajouter ni eau ni solvant organique. Les micro-ondes provoquent un réchauffement de l'eau contenue dans la matière végétale permettant ainsi la destruction des cellules contenant l'huile essentielle. La diffusion de l'extrait permet d'obtenir un mélange eau-extrait qui tombe par gravité à l'extérieur du four dans un système de refroidissement. L'huile est ensuite récupérée par décantation du mélange eau-huile (figure 2.9).

2.3.1.5. Vapo-diffusion assistée par micro-ondes

Ferhat et ses collaborateurs [47] ont conçu et optimisé pour la première fois un procédé appelé Microwave Steam Diffusion (MSD) pour l'extraction de l'huile essentielle de lavande.

Le lit de végétal qui se trouve dans un réacteur placé dans un four à micro-ondes, est traversé par une vapeur d'eau descendante entraînant avec elle l'huile essentielle qui est issue de l'éclatement des glandes cellulaires, par effet des ondes électromagnétiques.

Le mélange huile-vapeur est entraîné vers un système de refroidissement se trouvant à l'extérieur du four (figure 2.10).

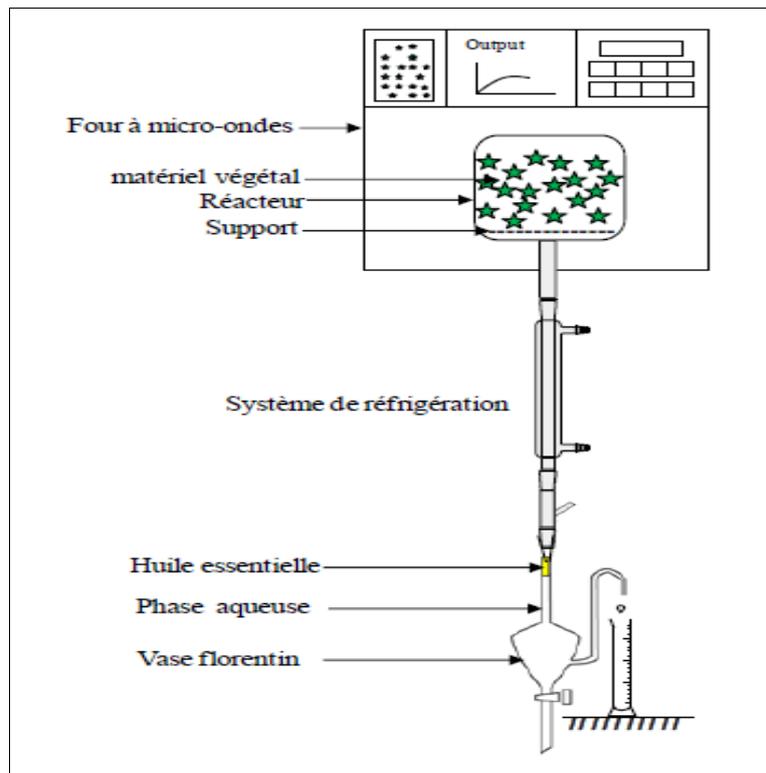


Figure 2.9. Schéma du Principe de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité.

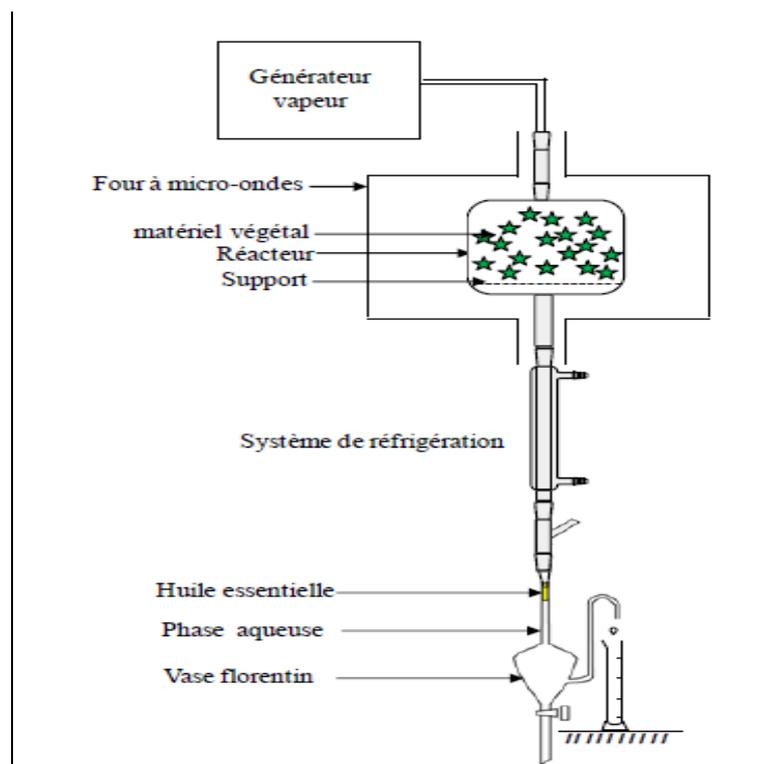


Figure 2.10. Schéma de principe de la vapo-diffusion assistée par micro-ondes.

2.3.1.6. Entraînement à l'air assisté par micro-ondes

L'entraînement à l'air assisté par micro-ondes, CAMD (Compressed air Microwave Distillation) est une méthode d'extraction qui a été réalisée pour la première fois en 1989 par l'équipe de Craveiro [48] pour l'extraction de l'huile essentielle de Lippiasidoides. Cette technique est inspirée de l'entraînement à la vapeur d'eau classique.

Le procédé se compose de trois parties : un compresseur envoyant de l'air dans un ballon où se trouve la matière végétale placée dans un four micro-ondes et un collecteur équipé d'un système de refroidissement.

Le ballon contenant la matière végétale est alimenté en continu avec de l'air entraînant la vapeur d'eau, saturée en huile essentielle, vers le collecteur où il y'a un refroidissement du mélange vapeur-eau. La vapeur se condense et l'huile est extraite en utilisant du dichlorométhane.

Les travaux entrepris ont montré qu'une extraction de 90 min par l'entraînement à la vapeur classique est équivalente à une extraction de 5 min par la méthode d'entraînement à l'air assisté par micro-ondes, avec une composition identique.

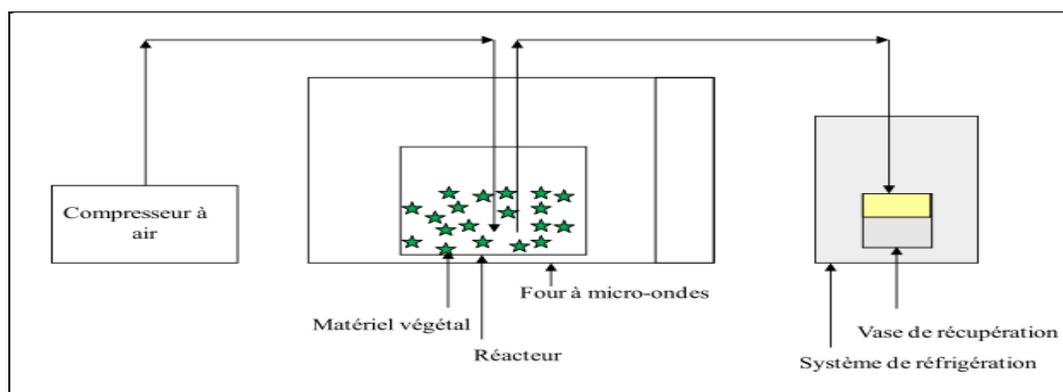


Figure 2.11. Schéma de principe de l'entraînement à l'air assisté par micro-ondes.

2.3.1.7. Hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite

L'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite, ou « VMHD : Vacuum Microwave Hydrodistillation » a été élaborée et brevetée par la société Archmiex dans les années 1990 [49]. Cette technique d'extraction a pour origine l'hydrodistillation classique. Elle est basée sur l'utilisation des micro-ondes et d'une pression réduite.

La matière végétale à traiter est placée dans un ballon, ne contenant ni solvant ni eau, où elle est soumise à des radiations micro-ondes. Ces dernières permettent la destruction des glandes cellulaires de la matrice végétale, ce qui entraîne la libération de l'huile essentielle contenue dans ces glandes. Le ballon est soumis à une pression réduite qui permet l'entraînement azéotropique des substances volatiles à une température inférieure à 100°C. L'opération peut être répétée plusieurs fois pour avoir un meilleur rendement. L'extrait est décanté et une partie de l'eau résultante est réinjectée dans le réacteur pour extraire les quantités résiduelles d'huile.

L'extraction par VMHD est 5 à 10 fois plus rapide que l'hydrodistillation classique, pour un rendement équivalent et une huile essentielle décomposition identique. Ce procédé permet également de travailler à des températures d'extractions inférieures à 100°C réduisant ainsi la consommation d'énergie et les risques de dégradation thermique [50,51].

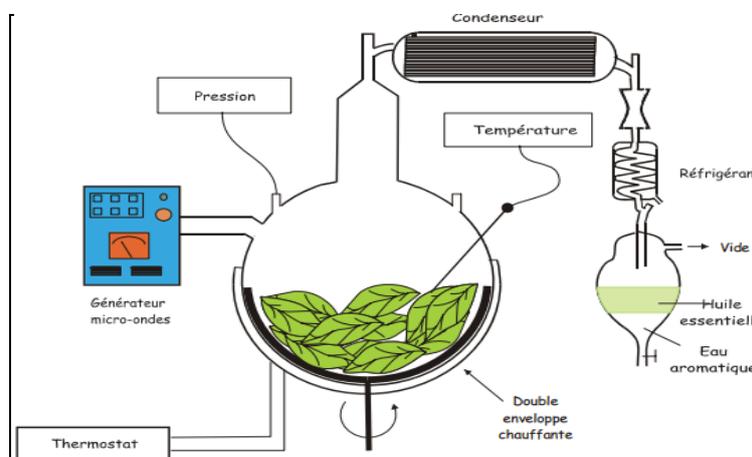


Figure 2.12. Schéma du principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite.

2.3.2. Extraction assistée par ultrasons

L'extraction assistée par ultrasons est une méthode simple, efficace et peu coûteuse. Cette technique utilise les ultrasons qui sont des ondes vibratoires mécaniques dont la fréquence varie de 16 kHz à 1 GHz, pouvant se propager dans tous types de milieux : gaz, liquide ou solide.

Lors de la propagation dans un milieu liquide, ces ondes créent des cycles successifs de compression et d'expansion (basse pression), produisant une différence de pression qui va générer des mouvements moléculaires au sein du fluide [52].

Pendant le cycle d'expansion, la distance entre les molécules devient importante. Au-delà d'une certaine distance, propre au milieu, des bulles de cavitation vont se former. Un nombre important de bulles est formé pendant l'expansion et diminue pendant le cycle de compression. Les cycles successifs de compression - expansion vont causer l'implosion de ces bulles libérant une grande quantité d'énergie. Si les bulles de cavitation se trouvent à proximité d'une paroi solide, elles deviennent asymétriques et leur implosion provoque la formation de jets de liquide projetés à grande vitesse vers la paroi solide suivie d'une augmentation locale de la température et de la pression.

Pour l'extraction des huiles essentielles, cette technique peut être utilisée dans le cas de l'hydrodistillation. Les jets d'eau vont toucher les parois cellulaires causant ainsi leur rupture et la libération des composés contenus. Cette rupture permet une meilleure pénétration de l'eau dans les tissus cellulaires et donc un meilleur contact entre phases ce qui contribue à l'amélioration de la cinétique d'extraction des huiles essentielles [53].

Les ultrasons permettent également une agitation mécanique du liquide en contact avec la matière végétale permettant ainsi d'améliorer le transfert de matière et d'empêcher la formation d'un film autour de la matrice végétale où une résistance est localisée. Cependant, une mauvaise dispersion de la phase solide peut atténuer les ondes, diminuant ainsi la zone qui subit les ultrasons et donc le rendement de l'extraction [54].

2.3.3. Procédés d'extraction utilisant les énergies renouvelables

Peu de travaux qui traitent l'intégration des énergies renouvelables dans les procédés d'extraction des huiles essentielles ont été développés. Les seuls travaux qui existent et qui sont à l'échelle expérimentale, sont ceux entrepris à l'université de Kassel en Allemagne par l'équipe de Munir et coll [55-60] et les travaux de Romero et coll [61,62] à l'université de Catamarca en Argentine.

En Allemagne, le dispositif d'extraction des huiles essentielles mis en place utilise l'énergie solaire en tant que source de chaleur et l'énergie de la biomasse comme énergie d'appoint durant les périodes non ensoleillées. Le dispositif est constitué d'un concentrateur solaire Scheffler composé d'un réflecteur primaire, d'un réflecteur secondaire, et d'un dispositif de surveillance photovoltaïque.

Les différents essais d'extraction ont été réalisés sur plusieurs espèces. Les résultats obtenus concordaient avec ceux obtenus au laboratoire en utilisant un système d'extraction conventionnel à l'énergie électrique.

En Argentine, des essais de production d'huiles essentielles de cumin par l'énergie solaire ont été réalisés. Le système de distillation solaire est constitué d'un concentrateur solaire cylindro-parabolique, d'un système d'extraction de type Clevenger et d'un système de réfrigération classique.

Le ballon de verre servant d'extracteur est placé dans un récipient en aluminium rempli de sable et peint en noir. En matière de rendement, les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus au laboratoire en utilisant une extraction classique à l'énergie électrique. Par contre, sur le plan qualitatif des différences significatives ont été enregistrées dans la composition chimique des huiles de cumin [61].

En Algérie, l'équipe de Benyoussef [63,64] ont réussi à dimensionner une unité d'extraction mobile d'entraînement à la vapeur d'eau : MOBILAB. Cette unité peut être placée dans un container classique de petite, moyenne ou grande taille.

L'idée fondamentale est de multiplier les modules industriels mobiles de faible capacité pour remplacer les grands complexes industriels fixes, et d'y intégrer les énergies renouvelables.

Une première étude [63] a montré qu'une installation simple, innovante et technologiquement réalisable, pouvait garantir une autonomie énergétique, une utilisation des sources d'énergie disponibles, propres et renouvelables et une économie en eau.

Cette unité utilise deux sources d'énergie renouvelables :

- La biomasse résiduelle de l'extraction pour produire de la vapeur, ce qui permet d'éviter le rejet des plantes dans la nature et d'utiliser les cendres obtenues par la combustion comme engrais.
- Le solaire photovoltaïque pour produire l'électricité nécessaire à l'unité.

Elle utilise également de l'air plutôt que de l'eau pour la condensation de la vapeur. Elle est aussi dotée d'un système de cohobage pour économiser l'eau et éviter le rejet dans la nature d'une eau contenant des quantités d'huiles essentielles dont certains constituants peuvent se révéler toxiques par effet de concentration s'ils sont faiblement biodégradables.

Dans une deuxième étude [64], l'idée d'intégrer les énergies renouvelables consiste à utiliser la masse végétale (biomasse) après extraction comme source d'énergie pour la production de vapeur et l'énergie solaire photovoltaïque pour alimenter les ventilateurs fonctionnant le condenseur refroidi à l'air, utilisé pour la condensation de vapeur contenant de l'huile essentielle.

Dans cette perspective, un brûleur à biomasse a été conçu et son efficacité a été évaluée et comparée à un système de chauffage électrique. Les essais effectués ont permis de conclure que la biomasse pourrait fournir l'énergie nécessaire pour produire de la vapeur pour le processus d'extraction d'huile essentielle. Le rendement et la composition en huile essentielle sont comparables à ceux obtenus par une méthode classique utilisant le système de chauffage électrique et un condenseur refroidi à l'eau.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les différents procédés d'extraction, du plus traditionnel jusqu'au plus novateur.

Il en ressort que les techniques d'extraction conventionnelles des huiles essentielles représentent des avantages et des inconvénients; la consommation de grandes quantités d'eau est considéré comme un inconvénient majeur pour ces procédés. Par ailleurs, l'extraction des huiles essentielles par des procédés innovants, basés essentiellement sur l'utilisation des micro-ondes, permet la réduction du temps d'extraction et de la consommation énergétique.

Des approches scientifiques modernes du génie chimique et des procédés ont vu le jour. Fortement mobilisées sur l'intensification des procédés et sur le couple produits/procédés, l'objectif visé est de produire beaucoup plus et mieux en consommant beaucoup moins, avec des technologies innovantes conduisant à une meilleure utilisation des matières premières et de l'énergie.

Chapitre 3:

Modélisation de transfert de matière.

SYMBOLES ET NOTATIONS

a_0	Surface spécifique par unité de volume [m^2/m^3]
b	Paramètre du modèle de (Milojevic et al)
b'	Paramètre du modèle de Kiran et Babu [s]
b''	Facteur pré-exponentiel (Bali et al)
C	Concentration massique de l'huile essentielle dans la phase vapeur [mg/L]
C^*	Concentration massique de l'huile essentielle à l'interface huile-vapeur [mg/L]
D	Débit spécifique [m^3/kg s]
f	Fraction d'huile superficielle facilement extractible
F	Fraction de l'huile essentielle située à la surface de la plante.
g_1, g_2	Fractions des constituants majoritaires
GW	Masse de l'huile à l'intérieur des trichomes [g]
k	Paramètre du modèle de Koul [s^{-1}]
k_c	Pseudo-constante de vitesse [s^{-1}]
keq	Constante d'équilibre
k_g	Coefficient de transfert de matière [cm/min]
k_{MC}	Constante cinétique du composant majoritaire [min^{-1}]
k_{OC}	Constante cinétique des autres composants [min^{-1}]
k_s	Coefficient de transfert dans la phase solide [m/s]
K_{tr}	Constante cinétique d'exsudation [min^{-1}]
k_1	Constante cinétique [s-1]
k_2	Constante cinétique [s-1]
m	Quantité de l'huile essentielle résiduelle dans le solide [kg]
m_0	Quantité initiale de l'huile essentielle dans le solide [kg]
\dot{m}	Débit du solvant [kg/s]
$M(t)$	Masse de l'extrait à l'instant t [kg]
M_∞	Masse de l'extrait maximale [kg]
$m_i^{os \rightarrow vp}$	Flux de matière du composé i de l'interface vers la vapeur [g/min]
MW	Masse molaire moyenne de l'huile essentielle [g]
P^{Os}	Pression de vapeur totale [kPa]
q	Quantité d'huile extraite [g/g]
q_0	Concentration initiale moyenne de l'huile essentielle présente dans la matrice végétale [g/g]
q_p	Concentration massique de l'huile dans la particule [g/g]
q'	Débit spécifique [$kg (kg MV)^{-1} s^{-1}$]
S^{OS}	Surface d'échange [cm^2]
t	Temps d'extraction [min]
t^*	Temps d'extraction de toute l'huile superficielle [min]
t_0	Temps pour lequel le rendement est à la moitié du rendement final [min]
t_r	Le temps de séjour [s]
t_f	temps caractéristique du transfert de matière dans la phase fluide [s]

T_{IM}	Constante de temps [min]
V_C	Vitesse de réaction
w_i^{vp}	Fraction massique [g/g]
x_i	Fraction molaire du composé i dans la phase liquide
X_F	Concentration du soluté toujours lié au solide, % de matière végétale sèche
X_L	Concentration de l'huile libérée, % de matière végétale sèche.
X_V	Concentration de l'huile dans la phase vapeur, % de matière végétale sèche
x_μ	Rendement d'extraction asymptotique (%)
$y(t)$	Rendement en huile essentielle à l'instant t [%]
y^*	Fraction massique du soluté à l'équilibre [kg/kg]
y_∞	Rendement asymptotique à temps infini [%]
y_{sat}	Solubilité [kg (kg solvant) ⁻¹]
ε	Porosité du lit
ρ_s, ρ_f	Densité du solide et du fluide [kg .m ⁻³]

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

Pour l'extraction des huiles essentielles, l'établissement d'un modèle mathématique doit considérer plusieurs aspects vu la complexité de la structure du solide végétal et la composition de l'huile essentielle.

Pour les différentes techniques d'extraction classiques, de nombreuses expériences ont été réalisées dans le but de proposer des modèles mathématiques traduisant le mieux les phénomènes mis en jeu. La majorité des modèles élaborés ont souvent considéré des hypothèses simplificatrices dont certaines sont communes et d'autres sont bien spécifiques. La validation de ces modèles est généralement confrontée à la vérification des hypothèses avancées.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents modèles rapportés dans la littérature pour décrire les cinétiques d'extraction des huiles essentielles.

3. Modèles de transfert de matière

3.1. Modèle à une constante de temps

3.1.1. Modèle de Koul [1]

Koul et ses collaborateurs ont simulé l'extraction de l'huile essentielle de péricarpe de citron par l'entraînement à la vapeur d'eau par un modèle cinétique du premier ordre. Ce dernier, testé à l'échelle pilote, a conduit à des résultats satisfaisants.

Ces auteurs ont montrés que la quantité d'huile extraite par unité de temps est proportionnelle à la quantité de l'huile résiduelle.

$$\frac{dm}{dt} = km \quad (3.1)$$

Après intégration, le modèle est présenté sous la forme :

$$\ln \frac{m_0}{m} = kt \quad (3.2)$$

Où :

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

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

k : paramètre du modèle.

3.1.2. Modèle de Milojević et al [2]

Milojević et ses collaborateurs ont établi ce modèle à deux paramètres en supposant une condition initiale non nulle liée à l'existence d'une quantité d'huile se trouvant à la surface des particules et qui est rapidement récupérée en début d'extraction.

Ces chercheurs ont considéré que le phénomène de transfert de matière est une combinaison de deux processus consécutifs : un lavage instantané de l'huile superficielle suivi d'un processus de diffusion (étape limitante).

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

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

Selon la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 q_p}{\partial z^2} \quad (3.3)$$

Et en utilisant la condition initiale: $t = 0 \rightarrow q = q_w$, où q_w représente la quantité d'huile superficielle, et quel que soit la géométrie, le modèle proposé pour décrire le rendement d'extraction est donné par l'équation suivante :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b)e^{-kt} \quad (3.4)$$

$$\text{Avec : } q_p = q_0 \text{ et } b = q_w/q_0 \quad (3.5)$$

Où q représente la quantité d'huile extraite, collectée dans l'essencier et b caractérise l'étape de lavage.

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

3.1.3. Modèle de Babu et Singh[3]

Ces chercheurs ont proposé un modèle mathématique de type équation d'adsorption de Langmuir pour simuler l'extraction de l'huile essentielle des feuilles d'Eucalyptus Cinerea par hydrodistillation.

Le modèle empirique proposé n'est pas fondé sur des bilans de matière mais plutôt basé sur une observation de l'allure de la courbe cinétique

$$y(t) = \frac{y_{\infty}t}{b'+t} \quad (3.6)$$

y représente le rendement en huile essentielle et b' est le paramètre du modèle n'ayant pas de relation directe ni avec le mécanisme d'extraction ni avec les propriétés de transport du solvant.

En remplaçant dans l'équation (III.6) b' par $(1/y_{\infty}k_2)$, le modèle empirique de Babu peut être assimilé à une adsorption de pseudo second ordre.

y_{∞} : Quantité de soluté à l'équilibre;

k_2 : Constante cinétique.

3.2. Modèle à deux constantes de temps

La majorité de ces modèles de second ordre admettent que l'extraction soit la contribution de deux processus simultanés.

3.2.1. Modèle de Benyoussef et al [4]

Benyoussef et ses collaborateurs ont étudié l'hydrodistillation de l'huile essentielle de coriandre et ont proposé un modèle de transfert de matière qui fait état d'une étape de libération du soluté lié chimiquement au solide avant le processus de diffusion. D'après ces auteurs, il s'agirait d'un transfert de matière avec réaction chimique ce qui conduirait à deux termes dans l'équation du modèle.

Les hypothèses émises par les auteurs afin d'établir leur modèle sont les suivantes :

1. L'entraînement des constituants volatils, d'un substrat végétal, par la vapeur d'eau est un processus de transfert entre la particule solide et la phase fluide;
2. Dans le cas de l'hydrodistillation, la matrice végétale est assimilée à un lit fluidisé où les particules ne sont pas en contact;

3. La concentration du soluté ne dépend que de la variable caractéristique r et du temps t ;
4. Le coefficient de diffusion du soluté dans le solide est considéré variable et non constant comme la majorité des modèles;
5. La diffusion de la vapeur est négligeable et la vitesse de réaction s'exprime par la relation suivante :

$$V_c = k_c * X_F \quad (3.7)$$

X_F : Concentration du soluté lié au solide.

6. A l'interface, une fois libérée (après réaction) le soluté de concentration X_L est évaporé suivant un équilibre liquide – vapeur qui est atteint quasi instantanément :

$$X_V = k_{eq} * X_L \quad (3.8)$$

X_V : Concentration de l'huile dans le fluide.

X_L : Concentration de l'huile libérée.

Les équations aux dérivées partielles, traduisant les bilans de matière, ont été intégrées numériquement et les résultats obtenus ont montré une meilleure simulation par cette nouvelle approche que dans le cas d'un processus purement diffusif.

3.2.2. Modèle de Sovová et Aleksovski [5]

Sovova et ses collaborateurs ont élaboré un modèle en distinguant entre deux types de cellules végétales, cassées et intactes, au sein des particules solides.

Les cellules cassées par le prétraitement mécanique sont localisées près de la surface des particules, tandis que le noyau des particules contient des cellules intactes.

Cette hypothèse permet d'avancer l'existence de deux étapes; Au début, l'extraction est relativement rapide à partir des cellules cassées, suivie d'une extraction plus lente à partir des cellules intactes, essentiellement contrôlée par les phénomènes de diffusion dans la phase solide. Le modèle mathématique avec deux constantes de temps, est donné par l'expression suivante :

$$y(t) = y_{\infty} [1 - f e^{-k_1 t} - (1 - f) e^{-k_2 t}] \quad (3.9)$$

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

y_{∞} : Rendement asymptotique au temps infini.

k_1 et k_2 : Constantes cinétiques (temps⁻¹).

f : Fraction d'huile superficielle facilement extractible.

t : Temps.

3.2.3. Modèle de Cerpa et al [6]

Cerpa et ses collaborateurs ont émis une nouvelle théorie quant au transfert de l'huile essentielle vers la phase vapeur en introduisant une résistance au transfert de matière en phase fluide et en appliquant la théorie du double film.

Les hypothèses du modèle :

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

Selon Cerpa et collaborateurs, l'extraction serait une succession des trois étapes suivantes:

1. L'huile essentielle contenue initialement dans les glandes cellulaires est chauffée par la vapeur d'eau qui pénètre dans les pores de la plante. La vapeur se condense à l'intérieur du solide et renvoie l'huile vers l'extérieur. Ainsi, le mélange huile essentielle- eau condensée diffuse à travers la couche cellulaire et cette étape peut être décrite par une loi du 1^{er} ordre.

$$\frac{d(GW)}{dt} = K_{tr}GW \quad (3.10)$$

K_{tr} : Constante cinétique d'exsudation.

GW : Masse de l'huile à l'intérieur des trichomes.

2. Le mélange eau condensée – huile quitte les glandes cellulaires pour former un film à la surface du solide en contact avec le courant de vapeur. Un équilibre entre l'huile et la phase vapeur s'établit à l'interface permettant ainsi à l'huile de s'évaporer.

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

$$C^* = \frac{P^{0,os} MW}{RT} \quad (3.11)$$

Avec :

$$P^{0,os} = \sum_{i=1}^{10} x_i^{os} P_i^0 \quad (3.12)$$

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

x_i : Fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

MW : Masse molaire moyenne de l'huile essentielle.

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

$$m_i^{os \rightarrow vp} = K_g S^{os} w_i^{vp} (C^* - C) \quad (3.13)$$

S^{os} : Surface d'échange.

K_g : Coefficient de transfert de matière.

Ce modèle établi, prenant en considération la résistance en phase vapeur, est caractérisé par deux paramètres : la constante cinétique d'exsudation K_{tr} et l'épaisseur du film liquide (eau condensée- huile) h . Ces paramètres ne dépendent pas des conditions opératoires, mais plutôt de l'espèce végétale contenant l'huile essentielle.

3.2.4. Modèle de Xavier [7]

En se basant sur le concept de l'existence des cellules cassées et des cellules intactes, développé par Sovova et Aleksovski [5], Xavier et ses collaborateurs [7] ont proposé un nouveau modèle pour l'extraction par l'entraînement à la vapeur d'eau. Ce modèle, simule

deux périodes d'extraction. La première régie par l'équilibre des phases avec une résistance au transfert de matière négligeable, la seconde période est régie par la diffusion.

La masse de l'extrait rapportée à la masse maximale obtenue pour les deux périodes est exprimée par les équations suivantes :

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \begin{cases} \frac{k_1 t}{M(\infty)} & \text{Pour la première période} \\ (1 - e^{-k_2 t}) & \text{Pour la deuxième période} \end{cases} \quad (3.14)$$

Avec

$$k_1 = \dot{m}y^* \quad (3.16)$$

\dot{m} : Débit du solvant.

y^* : Fraction massique du soluté à l'équilibre.

$$k_2 = \frac{K_s a_0}{1 - \varepsilon} \quad (3.17)$$

K_s : Coefficient de transfert dans la phase solide.

a_0 : Surface spécifique du lit.

ε : Porosité du lit.

3.2.5. Modèle de Benyoussef et al [8]

Benyoussef et Saibi [8] ont développé une nouvelle approche de modélisation et ont montré que l'hypothèse adoptée lors de l'établissement de nombreux modèles mathématiques considérant l'huile essentielle comme un pseudo-composant avec des propriétés physiques constantes n'est plus vérifiée mais il y a une variation de la composition pendant le processus d'extraction.

Ainsi, le rendement total en huile essentielle serait exprimé par la somme des rendements relatifs à chaque constituant.

$$y = \sum_{i=1}^{\infty} y_i (1 - e^{-k_i t}) \quad (3.18)$$

$$\frac{y(t)}{y_{\infty}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_{\infty i}}{y_{\infty}} (1 - e^{-k_i t}) \quad (3.19)$$

Avec : i : Indice du composé

k : Constante cinétique.

Ce modèle, appelé modèle général de contribution des constituants (GMCC) est complexe vu qu'il est constitué d'une série de termes. Celle-ci peut être simplifiée tout en garantissant une bonne précision du modèle étant donné que l'huile essentielle peut être caractérisée par deux ou trois composants majoritaires.

Des modèles plus simplifiés SMCC (Simplified model of components contribution) ont été développés. Le premier modèle SMCC1 est appliqué lorsque l'huile essentielle est caractérisée par un seul constituant majoritaire. De ce fait, ce modèle ne contient que deux termes: le premier est relatif au constituant majoritaire et le second correspond aux autres constituants de l'huile essentielle.

Le modèle peut alors être exprimé par la relation suivante:

$$y(t) = y_{\infty}(1 - ge^{-k_{MC}t} - (1 - g)e^{-k_{OC}t}) \quad (3.20)$$

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

y_{∞} : Rendement asymptotique au temps infini.

k_{MC} et k_{OC} : Constantes cinétiques respectivement du composé majoritaire et des autres constituants.

g : Fraction du constituant majoritaire de l'huile essentielle.

t : Temps.

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

Le deuxième modèle SMCC2 considère que l'huile essentielle serait composée de deux constituants majoritaires. Il est décrit par l'équation suivante :

$$y(t) = y_{\infty}(1 - g_1e^{-k_1t} - g_2e^{-k_2t} - (1 - g_1 - g_2)e^{-k_{OC}t}) \quad (3.21)$$

g_1, g_2 : Fraction des constituants majoritaires 1 et 2 respectivement.

3.2.6. Nouveau modèle de Milojević et al [9]

Dans ce nouveau modèle, Milojevic et ses collaborateurs décrivent le phénomène de transfert de matière comme étant une combinaison de deux processus simultanés : le lavage de l'huile essentielle suivie de sa diffusion de l'intérieur des particules vers la surface externe.

Contrairement au premier modèle [3], celui-ci ne considère pas le lavage de l'huile comme une étape instantanée.

Les hypothèses du modèle sont les suivantes:

- La phase vapeur, pour les deux procédés (hydrodistillation ou entrainement à la vapeur d'eau), est en écoulement piston et à débit constant;
- Une fraction F de l'huile essentielle réside à la surface de la plante, et l'autre fraction $1-F$ est uniformément répartie à l'intérieur des particules;
- L'extraction se fait suivant deux mécanismes simultanés : lavage de l'huile superficielle suivie d'une diffusion de l'huile interne de l'intérieur de la particule vers sa surface externe.

L'équation générale du rendement, à laquelle les auteurs ont abouti, est la suivante :

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - Fe^{-k_1 t} - (1 - F)e^{-k_2 t} \quad (3.22)$$

$$q = q_0 - q_p \quad (3.23)$$

q_p : Masse de l'huile résiduelle dans la particule /100 g de matière végétale.

q : Concentration de l'huile récoltée.

k_1 et k_2 : Constantes relatives au processus de lavage et de diffusion respectivement.

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

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

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

L'équation (3.22) devient ainsi plus simple et elle est la même que celle du premier ordre développée dans le premier modèle [3] :

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - (1 - F)e^{-k_2 t} \quad (3.24)$$

b. Cas d'une diffusion seule et absence de lavage de l'huile superficielle

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

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - e^{-k_2 t} \quad (3.25)$$

Les deux modèles ont été testés et il a été conclu que le modèle basé sur un lavage d'huile superficielle suivi d'une diffusion de l'huile interne semble être celui qui décrit le mieux l'extraction par hydrodistillation, le modèle du pseudo premier ordre simule le mieux

l'extraction par entrainement à la vapeur d'eau alors que le modèle lavage–diffusion n'est applicable que pour certaines plantes.

Milojevic et ses collaborateurs [9] ont mis en place un troisième modèle Sigmoïde qu'ils ont appliqué à certaines plantes dont la cinétique posséderait une allure sigmoïde.

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{t-t_0}{T_{1M}}}} \quad (3.26)$$

t_0 : Temps pour lequel le rendement est à la moitié du rendement final.

T_{1M} : Constante de temps.

3.2.7. Modèles de Bali et Belblidia [65]

Sous la direction de Benyoussef, ces auteurs ont développé des modèles en se basant sur l'allure des courbes obtenues pour les extractions par des procédés traditionnels qui présentent une partie linéaire suivie d'une allure exponentielle. Ces modèles supposent l'existence de deux étapes dans le mécanisme de transfert de matière exprimés par deux cinétiques différentes.

- La première, rapide, ne serait pas gouvernée par un phénomène de diffusion puisqu'elle concerne l'extraction des dépôts exogènes. Négligeant la résistance au transfert de matière dans la vapeur d'eau, l'évaporation de l'huile se fait sur la base d'un équilibre établi quasi – instantanément et cette étape est représentée par une loi linéaire.

- La seconde, est associée au transfert de l'huile interne localisée dans les dépôts endogènes régi par une loi diffusionnelle et décrite par une cinétique du pseudo premier ordre. Cette étape est relativement lente.

Le premier modèle proposé est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} y(t) = a f t + y_{\infty}(1 - f)(1 - e^{-kt}) \quad \text{Pour } t < t^* \\ \text{Et} \\ y(t) = y_{\infty}(1 - f)(1 - e^{-kt}) + B \quad \text{Pour } t > t^* \end{array} \right. \quad (3.27)$$

Avec $B = a f t^*$

t^* est le temps nécessaire au transfert de l'huile superficielle.

Ce modèle est relativement compliqué et il n'est pas simple à l'usage car il est constitué de deux équations définies dans des domaines de temps différents.

Le second modèle proposé s'écrit sous la forme suivante:

$$y(t) = y_{\infty} \left(\frac{ft}{t+b} + (1-f)(1 - e^{-kt}) \right) \quad (3.29)$$

L'application de ces modèles combinant phénomènes d'équilibre et de diffusion en comparaison avec des modèles considérant que la diffusion elle seule comme étape limitante, a montré que les simulations convergent, pour la majorité, vers des cinétiques du pseudo-premier ordre, indiquant ainsi que ce dernier modèle est celui qui décrit le mieux les procédés d'extraction classiques et que c'est bien le phénomène de diffusion qui est l'étape limitante.

Par ailleurs, ces mêmes auteurs [66] ont proposé une nouvelle démarche, pour décrire la cinétique d'extraction, en admettant que la résistance au transfert de matière dans la phase vapeur n'est pas négligeable contrairement aux autres modèles qui ont toujours supposé que cette résistance était nulle.

Le modèle développé est présenté sous la forme suivante :

$$\frac{y(t)}{y_{\infty}} = 1 - b'' e^{-kt} \quad (3.30)$$

b'' est le facteur pré-exponentiel, qui dépend de plusieurs paramètres comme le coefficient de transfert de matière. Il traduit la contribution à la résistance au transfert de matière en phase fluide.

Les simulations de ce modèle ont confirmé l'influence de la résistance au transfert de matière en phase fluide sur les procédés d'extractions (cas de l'hydrodistillation) en fonction du débit de vapeur. Cet effet, diminuerait plus le débit est élevé. Ceci pourrait être expliqué par la formation d'un film vapeur à l'interface solide-vapeur entourant la particule, au niveau duquel une résistance au transfert de matière serait localisée constituant un frein à la diffusion du soluté vers le courant de vapeur. Lorsque le débit augmente, le régime devient de plus en plus turbulent, entraînant ainsi la réduction voir la disparition de ce film. Ainsi, le transfert de matière est en mesure de déplacer tout le soluté.

3.3. Modèles basés sur les phénomènes de surface

3.3.1. Modèle de Bali et Belblidia [66]

L'équipe de Benyoussef a proposé un modèle basé sur le phénomène d'adsorption en assimilant les phénomènes d'extraction sur des lits fixes à des processus de désorption. Cette

considération est justifiée par le fait qu'après chauffage par micro-ondes, la majorité des cellules éclatent et l'huile qui est libérée se dépose à la surface des particules.

Dans ce cas, l'extraction est considérée comme un processus de désorption de l'huile de la surface du solide vers la vapeur d'eau.

L'expression du modèle est la suivante:

$$y(t) = \frac{y_{\infty}}{1+e^{(c(d-t))}} \quad (3.31)$$

3.3.2. Modèle de Barros et al [67]

Barros et ses collaborateurs ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de *l'ageratum conyzoides* L. par entraînement à la vapeur d'eau et l'extraction par fluide supercritique. Les travaux menés leur ont permis de proposer un modèle mathématique qui divise la cinétique d'extraction en deux périodes distinctes. Dans la première, le soluté est extrait des cellules cassées. Cette étape de l'extraction est limitée par la solubilité de l'extrait dans le fluide. Dans la seconde période, la vitesse d'extraction est limitée par la diffusion interne du soluté à partir des cellules intactes.

Le modèle mathématique proposé est basé sur le bilan de matière dans la phase fluide et solide présentes dans l'extracteur.

Les hypothèses considérées par Sovová [68] dans le développement du modèle sont les suivantes :

- L'interaction soluté-solide est inexistante ;
- Le soluté est considéré comme un pseudo-composant ;
- Le terme accumulation est nul dans le bilan massique de la phase fluide.

L'expression du rendement caractérisant la première période est la suivante :

$$e = y_{sat} q' t \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta_f}\right) \right] \text{ pour } t \leq t_I \quad (3.32)$$

Où y_{sat} est la solubilité, q' est le débit spécifique et t est le temps d'extraction.

$$\theta_f = \frac{t_f}{t_r} \quad (3.33)$$

t_r est le temps de séjour défini comme suit :

$$t_r = \frac{V}{q'} \quad (3.34)$$

Où γ est le rapport de masse fluide/solide dans l'extracteur. Il est défini comme suit :

$$\gamma = \frac{\rho_f \varepsilon}{\rho_s (1-\varepsilon)} \quad (3.35)$$

t_f est le temps caractéristique du transfert de matière dans la phase fluide, ρ_f est la densité du solvant, ρ_s est la densité des particules et ε le vide libre.

Le temps caractéristique du transfert de matière externe est défini par l'expression :

$$t_f = \frac{\varepsilon}{k_f \alpha_0} \quad (3.36)$$

k_f est le coefficient de transfert de matière en phase fluide et α_0 est la surface spécifique.

Dans la seconde période, la vitesse d'extraction est limitée par la diffusion interne du soluté à partir des cellules intactes. L'équation proposée pour représenter la cinétique d'extraction est la suivante:

$$e = x_\mu \left[1 - (1 - G) \exp\left(-\frac{(t-t_1)}{t_i}\right) \right] \text{ pour } t \geq t_1 \quad (3.37)$$

Où x_μ correspond au rendement d'extraction asymptotique, G est la fraction initiale de l'extrait dans les cellules cassées, t_1 est le moment où l'huile qui était initialement dans les cellules cassées est épuisée (Il correspond à la partie droite de la courbe d'extraction).

$$\text{Avec } t_i = \frac{R^2 (1-G)^{2/3}}{15 D_e} \quad (3.38)$$

D_e est le coefficient de diffusion effectif et R est le rayon de particule sphérique.

3.3.3. Modèle de Hamouma et Belbessai [69]

Contrairement au modèle de Bali et Belblidia qui considèrent que dans le cas d'une localisation externe de l'huile, le phénomène qui régit le transfert de matière est un phénomène de surface puisque l'huile se trouverait à la surface où toute résistance interne aurait disparue. Les travaux de Hamouma [70] et Belbessai [71] sous la direction de Benyoussef ont montré que dans certains cas, et en particulier pour les huiles superficielles et pour les procédés assistés par micro-ondes, les phénomènes de surfaces seraient à prendre en considération pour expliquer les allures des cinétiques enregistrées.

Une nouvelle approche, plus généralisée, de modélisation de transfert de matière a été proposée [69]. Cette dernière fait intervenir, selon le procédé et la localisation de l'huile au sein du végétal, deux phénomènes différents à savoir la diffusion et la désorption. Ces deux étapes

constituant le mécanisme de transfert de matière sont exprimées par deux cinétiques différentes:

- La première cinétique: rapide, concerne l'extraction d'une fraction f de l'huile essentielle se trouvant à la surface. Elle serait régie par un phénomène de surface qui peut être exprimé par une cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre, cinétique d'adsorption du pseudo second ordre ou une sigmoïde (courbe de percée).
- La deuxième cinétique: relativement lente, concerne la diffusion d'une fraction $1-f$ localisée dans les structures internes de la plante, qui serait régie par une cinétique diffusionnelle tenant compte de la résistance en phase fluide.

L'avantage de cette nouvelle approche est de ne pas écarter aucun des phénomènes susceptibles de prendre part au processus global. Ainsi, deux modèles ont été proposés:

- Le premier modèle élaboré considère que le phénomène de surface obéirait à une cinétique du second ordre, alors que le processus diffusionnel serait décrit par une équation tenant compte de la résistance en phase fluide.

$$y(t) = y_{\infty} \left(\frac{fky_{\infty}^2t}{1+ky_{\infty}t} + (1-f)(1-e^{-kt}) \right) \quad (3.39)$$

- Le second modèle proposé est une combinaison d'une adsorption exprimée par une équation sigmoïde et une diffusion décrite par une équation exponentielle.

$$y(t) = y_{\infty} \left(\frac{f}{1+\exp(c(d-t))} + (1-f)(1-e^{-kt}) \right) \quad (3.40)$$

Le paramètre f est lié à la contribution relative de chacun des deux phénomènes (surface et diffusion) dans le processus global.

Les résultats de simulation des deux modèles tenant compte aussi bien des phénomènes de surface que des phénomènes de diffusion décrivent correctement les cinétiques d'extraction de manière plus générale. Ils offrent l'avantage de simuler le début de l'extraction, d'une huile superficielle, qui est décrite par un phénomène de surface et la fin de l'extraction, de l'huile se trouvant dans les structures internes de la matrice végétale, qui serait régie par un phénomène de diffusion.

Ces deux modèles ont été également appliqués à différentes cinétiques d'extraction dans le but de réaliser une comparaison entre l'extraction par des procédés classiques et l'extraction

par des procédés innovants (assistée par micro-ondes). Cette étude comparative a montré que la fraction d'huile superficielle augmente dans le cas des procédés assistés par micro-ondes car les cellules contenant l'huile essentielle sont rapidement détruites par l'action du chauffage et libèrent l'huile essentielle. Cette dernière est alors accessible à la vapeur d'eau qui l'entraîne plus facilement. Par ailleurs, dans le cas des procédés classiques, les parois cellulaires ne sont pas détruites et la vapeur doit diffuser à travers ces parois pour atteindre l'huile essentielle, ce qui augmente la durée d'extraction.

Conclusion

A travers cette revue, nous avons montré que la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles est passée par différentes étapes. Au début, des modèles à une seule cinétique ont été proposés. Par la suite, d'autres modèles considérant une double cinétique suggérant qu'une fraction de l'huile essentielle serait facilement extractible et son extraction serait régie par une cinétique rapide et l'autre fraction serait gouvernée par une cinétique lente.

Des modèles plus généralisés ont été développés ces dernières années considérant le phénomène de transfert de matière comme une combinaison de deux phénomènes: de surface et diffusionnel.

Chapitre 4:
Matière végétale.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les espèces végétales exploitées dans cette étude. Le choix de ces dernières est essentiellement basé sur leurs structures sécrétrices. En effet, des observations sous microscope des coupes de la feuille de sauge ont montré le caractère essentiellement exogène et ont révélé la présence des cavités, qui pourraient être assimilées à des poches endogènes [72] alors que des travaux antérieurs ont confirmé le caractère endogène des graines de coriandre [73]. Par ailleurs, des observations sous microscope des coupes de la feuille du Pistachier lentisque ont confirmé l'existence des dépôts exogènes de l'huile essentielle [74].

4.1. *Salvia officinalis* L.

4.1.1. Historique

Son nom vient du latin "salvus" qui signifie "sauvé". Elle fut utilisée en médecine bien avant de l'être en cuisine. Les grecs, les romains et les arabes s'en servaient comme tonique et comme remède contre les morsures de serpent. Pendant tout le Moyen Âge, elle soignait tous les maux et entrainait dans de très nombreuses préparations.

Salvia officinalis L. figure dans la pharmacopée Britannique (BPC 1934), ainsi que dans les Pharmacopées d'Autriche, de Tchécoslovaquie, d'Allemagne, d'Hongrie, d'ex-Yougoslavie, des Pays Bas, du Portugal, de Russie et de Suisse [75].

IV.1.2. Description botanique

La sauge est un sous-arbrisseau atteignant une hauteur de l'ordre d'un mètre. Sa racine est brunâtre et fibreuse. La tige, très rameuse, mesure de 20 à 30 centimètres. Les feuilles, opposées, elliptiques, pétiolées, rugueuses, à bord dentelé, réticulées, molles, à dessus blanchâtre, persistent l'hiver grâce au revêtement de poils laineux qui les protège.



Figure 4.1. Vue d'ensemble de *Salvia officinalis* L. avant la floraison.

4.1.3. Composition chimique

La sauge est constituée principalement de:

- 1 à 2,5% d'huile essentielle : cette composition varie en fonction du lieu et de la période de végétation qui sont à l'origine de la définition de différents chémotypes relatifs à la teneur des constituants majoritaires.
- 2 à 6% de tanins, avec comme constituant majeur l'acide rosmarinique.
- Des diterpènes : le carnosol ou le picrosalvine, formé à partir de l'acide carnosolique lors du séchage et du stockage, le rosmanol, l'isorosmanol et le safficinolide.
- 1 à 3% de flavonoïdes: ce sont des dérivés de la lutéoline et de l'apigénine, ainsi que des glycosylflavones comme le caféyl-fructosylglucoside et le caféyl-apiosylglucoside[76].

4.1.4. Usages

4.1.4.1. Usage culinaire

Les feuilles sont employées comme aromates en cuisine, tout particulièrement dans les marinades et dans l'assaisonnement du gibier. Les fleurs sont utilisées dans l'industrie alimentaire pour la confection de confitures. L'huile essentielle sert à l'aromatisation des sauces, soupes et viandes.

4.1.4.2. Usage médicinal

La sauge est utilisée comme antiseptique, stimulant, tonique et stomachique. Elle possède aussi des propriétés antispasmodiques, anti-inflammatoires, emménagogues, fébrifuges, antisudorales. En usage externe, en décoction, ses propriétés sont résolutes, vulnéraires, antiseptiques et cicatrisantes. En tisane ou comme aromate, elle facilite la digestion, mais prises en excès les infusions de sauge seraient nocives.

La drogue est employée dans des poudres dentifrices, des collutoires et des toniques de cheveux.

Une récente étude menée par Akhondzadeh et coll. [77] a rapporté que les extraits de sauge, administrés pendant quatre mois à des personnes âgées atteintes de la maladie d'Alzheimer, améliorent les fonctions cognitives et diminuent l'agitation, comparativement aux personnes ayant reçu un placebo. La sauge serait efficace pour le traitement des cas légers et modérés de la maladie. Les mécanismes proposés pour expliquer ces effets comprennent l'amélioration de la transmission de l'influx nerveux dans le cerveau, ainsi que la diminution du stress oxydatif et des réactions inflammatoires [78].

4.1.5. Structure sécrétrice de *Salvia officinalis* L.

Selon Corsio et Bottega [79], la structure sécrétrice de *Salvia officinalis* L. est exogène et elle est constituée de trichomes tecteurs, peltés et capités, situés à la surface des différents organes de la plante. Dans la figure 4.2, est présentée la surface du calice de *Salvia officinalis* L. observée à l'aide du microscope électronique à balayage.

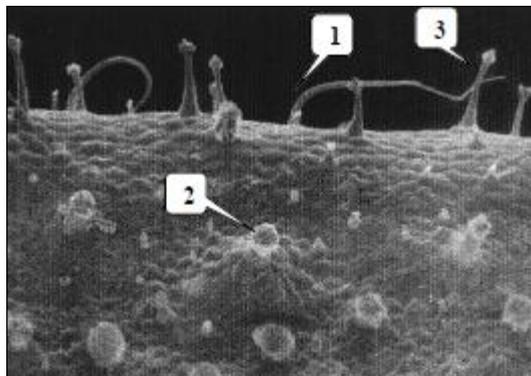


Figure. 4.2. Vue de la surface du calice de *Salvia officinalis* L.
Trichomes tecteurs (1), peltés (2) et capités (3) (MEBx100).

4.1.5.1. Les trichomes tecteurs

Ces trichomes, appelés poils tecteurs, sont des trichomes non glandulaires, abondants sur tous les organes végétatifs de *Salvia officinalis* L. Ils sont plus longs sur les organes jeunes et collaborent, vraisemblablement, avec les poils glandulaires, à la défense contre les agressions mécaniques, créant une couche duveteuse épaisse. Les poils tecteurs sont également impliqués dans la protection des trichomes peltés contre la transpiration et l'ensoleillement excessif [79].

4.1.5.2. Les trichomes peltés

Les trichomes peltés sont constitués d'une cellule basale, d'un pied monocellulaire et d'une tête contenant quatre à douze ou seize cellules sécrétrices disposées en un ou deux cercles concentriques (Figure 4.3).

Ces trichomes produisent des sécrétions contenant des composants lipophiles et hydrophiles, tels que des hydrates de carbone, autres que la cellulose, des huiles essentielles, des résines, des alcaloïdes, des protéines, des lactones sesquiterpéniques, des stéroïdes, des tannins et des flavonoïdes. Ces sécrétions s'accumulent sous la cuticule du trichome et la font gonfler [79].

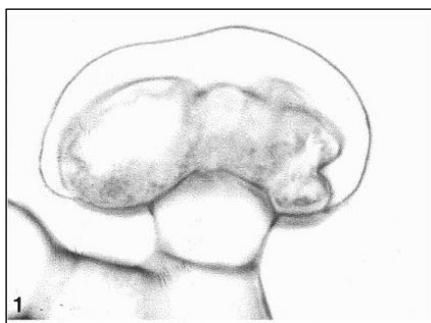


Figure 4.3. Trichome pelté (MEBx800).

4.1.5.3. Les trichomes capités

Quatre types de trichomes capités ont été observés chez *Salvia officinalis* L. Ils se différencient par leur morphologie, la composition de leurs sécrétions et par le rôle qu'ils exercent [79].

□ **Le type I** se distingue par un court pied uni ou bicellulaire et une tête sécrétrice uni- ou bicellulaire de cuticule fine. La matière sécrétée est dégagée lentement à travers la cuticule.

Ces trichomes produisent des sécrétions hydrophiles qui peuvent contenir des protéines, des alcaloïdes, des tannins, des lactones et ils participent à la défense mécanique des organes de la plante.

□ **Le type II** possède un pied unicellulaire et une tête sécrétrice très petite et cuticulisée. Pendant l'activité de sécrétion la tête aura une petite chambre subcuticulaire.

□ **Le type III** dont le pied avec sa large base est long, la tête est unicellulaire. La matière sécrétée se regroupe souvent comme une goutte sur la tête dégonflée. Les sécrétions des trichomes capités du type III contiennent de l'huile essentielle et des petites quantités d'hydrates de carbone, autres que la cellulose, des flavonoïdes et des alcaloïdes. Situées uniquement sur les feuilles et les tiges, ils pourraient être impliqués dans la défense contre les prédateurs, mais sont particulièrement efficaces contre la transpiration excessive du végétal.

□ **Le type IV** se caractérise par un pied très long et mince constitué de 4 cellules. La tête sécrétrice a une forme trapézoïdale. Les sécrétions de ce type de trichomes capités ressemblent à celles des poils peltés, mais ils sont exempts des composants hydrophiles visqueux. On y trouve, par contre, une résine contenant de l'huile essentielle qui provient de la tête sécrétrice et est répartie entre la tige et l'épiderme sous adjacent.

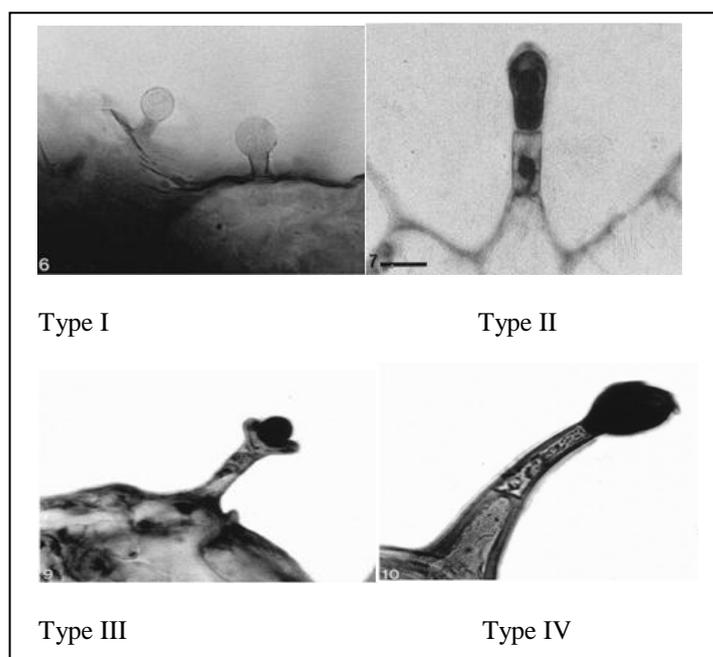


Figure 4.4. Trichomes capités.

La composition chimique des sécrétions produites par les différents trichomes glandulaires de *Salvia officinalis* L. est résumée dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. Histochimie des trichomes glandulaires de *Salvia officinalis* L. [79]

Composés chimiques	Trichome pelté	Trichome capité			
		Type I	Type II	Type III	Type IV
Lipides	+	–	+	++	++
Carbohydrates	+	++	++	+–	+–
Huile essentielle	+	–	+	++	+
Terpénoides	+	–	+	+–	+
Résines	+	–	+	–	++
Alcaloïdes	+	+	+	+	+
Protéines	+	+	+	–	+
Lactones Sesquiterpéniques	+	+	–	–	+
Stéroïdes	+	+	+	–	+
Tannins	+	+	+	–	+
Flavonoides	+	–	+	+	+

–: négative ; +– : légèrement positive ; +: positive ++ ; fortement positive.

L'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. est produite majoritairement par les trichomes capités de type III et, en plus faible quantité, par les trichomes peltés et capités de types II et IV.

Des observations sous microscope électronique des coupes de la feuille de *Salvia officinalis* L. (figures 4.5 et 4.6) ont permis de confirmer le caractère exogène de la structure sécrétrice et de montrer l'existence des cavités, qui pourraient être assimilées à des poches endogènes, reliées aux cellules basales des trichomes glandulaires et renfermant éventuellement de l'huile essentielle [72].

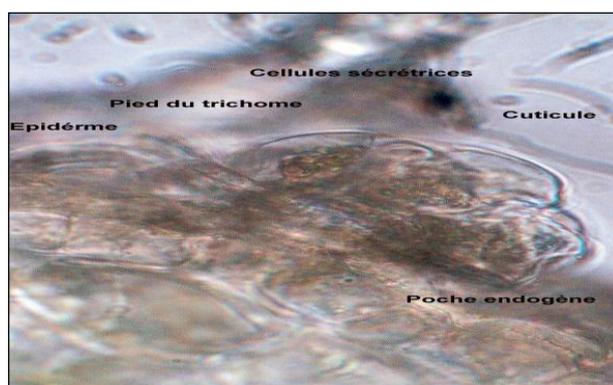


Figure 4.5. Coupe de la feuille de *Salvia officinalis* L. (Gx320) Trichome pelté et poche endogène située dans le parenchyme [72].

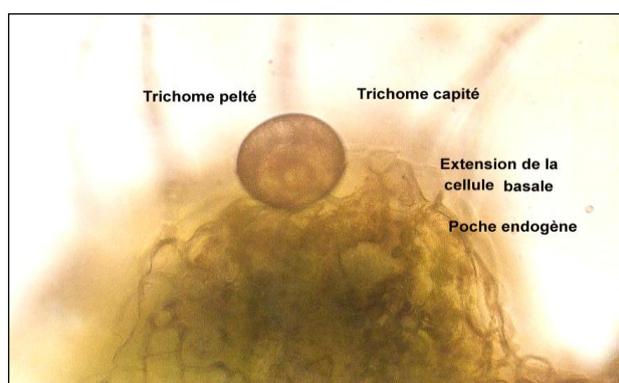


Figure 4.6. Coupe dans la feuille de *Salvia officinalis* L. (Gx80) Trichome pelté et trichome capité du type I avec une extension reliant la cellule basale à une cavité endogène [72].

4.1.6. Composition de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L.

La composition de l'huile commerciale de *Salvia officinalis* L. a été réglementée par la norme ISO 9909 qui indique les taux des principaux composés de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L.

Tableau 4.2. Composition normalisée de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L.

Composé	Teneur (%)	Composé	Teneur (%)
α -thuyone	8,0-43,3	α -Humulène	0-12,0
Cis-thuyone	3,0-8,5	α -thuyène	1,0-6,5
Camphre	4,5-24,5	Camphène	1,5-7,0
1,8-Cinéol	5,5-13,0	Limonène	0,5-3,0
Acétate de bornyle	< 2,5		

De nombreuses études ont rapporté des compositions différentes de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. Ces dernières sont présentées dans le tableau 4.3.

L'examen de ces compositions montre que l'huile extraite est caractérisée par la dominance de mono- et sesquiterpènes oxygénés, avec une variabilité de la proportion de quatre de ses constituants majoritaires: l' α -thuyone, le β -thuyone, le camphre et le 1,8-cinéol [80-92]. En revanche, la composition chimique de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. en provenance du Jardin d'essais d'Alger, rapportent la présence d'une quantité appréciable du viridiflorol, du β -Caryophyllène et du humulène [72].

Tableau 4.3. Teneurs, en %, des constituants majoritaires de l'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. provenant de différents pays [80-92].

Brezil [80]	Italie [81]	Portugal [82]	Serbie [83]
α -Thuyone 40,90	α -Thuyone 39,32	α -thuyone 25,50	α -Thuyone 19,90
Camphre 26,12	α -Humulene 12,42	1,8-Cineole 6,47	Camphre 24,80
β -Thuyone 5,62	1,8-cineole 7,73	Camphre 19,51	1,8-Cineole 6,35
α -Pinene 5,85	β -Caryophyllène 9,05	α -Humulene 7,46	Camphène 5,28
	β -Pinène 7,22		
Bulgarie [84]	Tunisie [85]	Tunisie [85]	Egypte [86]
α -Thuyone 29,40	α -Thuyone 25,02	α -Thuyone 26,49	Camphre 26,38
β -Thuyone 17,40	β -Thuyone 24,80	β -Thuyone 11,55	α -Thuyone 13,82
Camphre 11,40	1,8-Cineole 8,56	1,8-Cineole 16,96	β -Thuyone 5,96
1,8-Cineole 12,50	Limonène 6,65	β -Caryophyllène 9,04	1,8-Cineole 17,5
USA (californie) [87]	USA (mexico) [87]	Espagne [88]	Marroc [89]
α -Thuyone 27,4	α -Thuyone 18,8	α -Thuyone 43,6	Trans-thuyone 29,84
β -Thuyone 6	Camphre 14,9	Camphre 8,1	1,8 - Cineole1 6,82
Camphre 21,4	1,8-Cineole 15,5	1,8 Cineole 6,7	Camphore 9,14
1,8-Cineole 11,9	Manool 8,5	β -Thuyone 5,1	
	Viridiflorol 7,5		
Turquie [90]	Algérie [91]	Algérie [72]	Algérie [92]
Cis-Thuyone 20,06	α -Thuyone 19,6	α -Thuyone 12,6	1,8-Cinéol 12,8
Camphre 19,93	Camphre 20,4	Viridiflorol 12,5	α -Thuyone 17,1
1,8-cineole 17,93	1,8-Cinéol 12,3	β -Caryophyllène 11,7	Camphre 12,8
		α -Humulene 10,3	

4.2. *Coriandrum Sativum* L.

4.2.1. Historique

La coriandre semble avoir été cultivée dans la Grèce antique au moins depuis le II^e millénaire avant J-C. Des tablettes en linéaire B provenant de la civilisation mycénienne mentionnent la coriandre, en quantité importante, comme offrande rituelle ou comme matière première pour la confection de crèmes et de produits aromatiques à l'usage des temples-palais. Une grande quantité de coriandre retrouvée dans une couche de l'Âge du bronze ancien à Sitagroi, en Macédoine, renforce l'hypothèse de la culture de la plante à cette période [93].

4.2.2. Description botanique

Petite plante herbacée annuelle pouvant atteindre 60 cm de hauteur, à tiges grêles portant des feuilles glabres, luisantes, divisées en segments ovales, cunéiformes, dentées pour les feuilles inférieures et bi- ou tripennatiséquées pour les feuilles supérieures [94,95]. L'inflorescence, blanche ou rose-mauve très pâle, est typique des Apiacées (Ombellifères): petites fleurs pentamères disposées en ombelles composées. L'odeur de la plante est souvent décrite comme fétide, surtout en floraison ou début de fructification.

La coriandre peut endurer des températures négatives sur de courtes périodes, en particulier les jeunes plantes, cette résistance au froid diminue après le développement de la tige. Une température élevée pendant la floraison favorise le rendement en fruits et leur teneur en huile essentielle.



Figure 4.7. Fruit de *Coriandrum Sativum* L.

4.2.3. Usages

4.2.3.1. Usages culinaires

Les feuilles de coriandre entrent dans de nombreuses préparations culinaires du moyen orient, d'Inde, du sud-est asiatique et des pays du Maghreb. Les graines de coriandre quant à elles, sont indispensables à plusieurs currys et elles sont également utilisées dans la fabrication de

certaines liqueurs digestives ainsi que l'eau de mélisse.

La graine, qui a une odeur anisée orientale, légèrement épicée, camphrée et musquée, est distillée pour obtenir de l'huile essentielle. Cette dernière est utilisée dans la production alimentaire industrielle (boissons, boulangerie, charcuterie, currys...).

4.2.3.2. Usages médicales

De nombreuses vertus sont traditionnellement attribuées à la coriandre, cultivée comme plante médicinale depuis l'Antiquité. Elle est surtout connue pour ses propriétés digestives et carminatives.

4.2.4. Composition chimique

La composition des fruits de coriandre est présentée dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4. Constituants chimiques du fruit de *Coriandrum Sativum* L.

Familles de produits	Constituants chimiques
Huile essentielle (0,4 à 0,6%)	Linalol (65.0–78%), Géraniol (0.3–5.3%), α -Pinène (3–7%), γ -Terpinène(1,5–8%), β -Pinène (0.1–8.6%), p-Cymène (0,5–4%), Camphre 3–6%, Camphène traces–4.6%, (-)-Limonène 0.2–3.2%, acétate de Géranyl (0,5–4%, Terpinèn-4-ol tr–3.0%), α -Terpinéol (0.1–1,5)%, Myrcène, limonène (1,5-5%) [94-100].
Flavonoïdes	Quercétine, isoquercétine, hétérosides de la quercétine et du kaempférol, rutine, hyperoside, hespéridine [95, 101-103]
Acides phénols	Acides caféique férulique, gallique, chlorogénique, salicylique.
Huile grasse	Triacylglycérols à acide pétrosélinique (13-21%) [101,103].
Autres	Polysaccharides [100]. Thiamine, Riboflavine, Niacine, Vit.C, Vit.A, [103].

4.2.5. Localisation de l'huile essentielle dans le fruit de coriandre

La biosynthèse des constituants de l'huile essentielle de coriandre se fait dans deux sortes de canaux ; périphériques qui disparaissent lorsque le fruit est mur et les internes qui apparaissent au cours de la maturation.

4.2.6 Composition de l'huile essentielle de *Coriandrum Sativum* L.

Plusieurs travaux entrepris ont confirmé que l'huile essentielle de *Coriandrum Sativum* L. est essentiellement composé d'un constituant majoritaire le linalol à (58.0–80.3%) et des autres constituants à savoir : γ -terpinène (0.3%–11.2%), α -pinène (0.2%–10.9%), p-cymène (0.1%–8.1%), camphre (3.0%–5.1%) et acétate de géranyl (0.2%–5.4%) [4, 105-112]. La variation des teneurs en linalol de quelques espèces étudiées a été rapportée dans la figure 4.8.

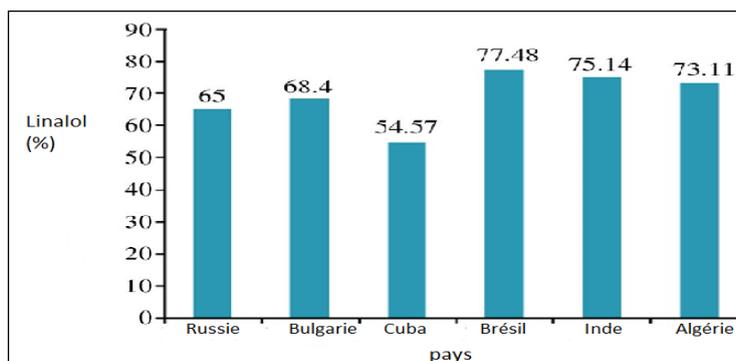


Figure 4.8. Teneurs en linalol de l'huile essentielle des fruits de coriandre provenants de differents pays [113-117].

4.3. *Pistacia lentiscus* L.

4.3.1. Historique

Le Pistachier lentisque (le lentisque), ou *Pistacia lentiscus* est un arbre à mastic, au Languedoc il est appelé restincla, nommé par les anglophones: «Mastic tree » ou « Lentisc ». Le nom Pistachier vient du grec pistakê. Le nom lentisque vient du latin lentus (visqueux).

4.3.2. Description botanique

Le pistachier lentisque est un arbrisseau particulièrement représentatif des milieux les plus chauds que l'on trouve couramment en sites arides d'Asie et de la région méditerranéenne d'Europe et d'Afrique, jusqu'aux Canaries. En Algérie, les arbres du lentisque s'étendent sur une vaste zone géographique, allant du littoral aux zones arides. Le Pistachier lentisque est une plante de la famille des anacardiacees (anacardiaceae), c'est un arbrisseau vivace (Figure 4.9) de trois mètres de hauteur, ramifié et à odeur de résine fortement âcre.

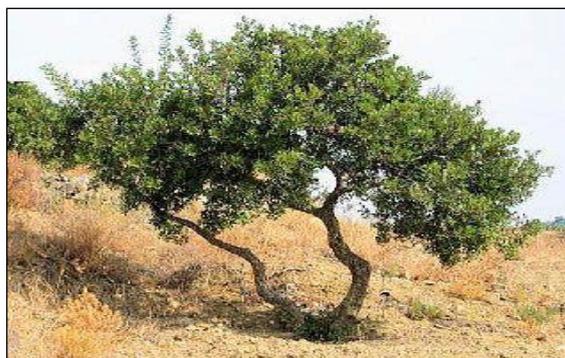


Figure 4.9. Arbuste de *Pistacia lentiscus* L.

Pistacia lentiscus L. est caractérisée par des écorces rougeâtres sur les jeunes branches qui virent au gris avec le temps et des branches tortueuses et pressées formant une masse serrée.

Ses feuilles persistantes et composées possèdent un nombre pair de folioles (4 à 10) de couleur verte sombre, elliptiques, luisantes en dessus, glabres, coriaces et dont le pétiole est bordé d'une aile verte. L'espèce est dioïque au vu des pieds mâles et femelles distincts, qui fleurissent en grappes denses au mois de mai.

Les fleurs unisexuées d'environ trois mm de largeur, se présentent sous forme de grappes et apparaissent au printemps; elles sont très aromatiques et forment des racèmes de faible taille à l'aisselle des feuilles.

Les Fruits sont des baies globuleuses de 2 à 3 mm, remplies par du nucléole rouge; ils deviennent brunâtres à leur maturité complète en automne.

Le tronc de ce végétal contient un suc résineux nommé mastic qui, une fois distillé, fournit une essence employée en parfumerie.



Figure 4.10. Photos de fleurs (1), de fruits (2) et de mastic (3) du pistachier lentisque.

4.3.3. Usages

Pistacia lentiscus L. est connue pour ses propriétés médicinales depuis l'antiquité [118]. La décoction des racines séchées est efficace contre l'inflammation intestinale et d'estomac ainsi que dans le traitement de l'ulcère [119]. La partie aérienne est largement utilisée en médecine traditionnelle dans le traitement de l'hypertension artérielle grâce à ses propriétés diurétiques [118].

Les feuilles sont pourvues d'action anti-inflammatoire, antibactérienne, antifongique, antipyrétique, astringente, hépato-protective, expectorante et stimulante [120]. Elles sont également utilisées dans le traitement d'autres maladies telles que l'eczéma, les infections buccales, les lithiases rénales, les maux de tête, l'ulcère, les maux d'estomac, l'asthme et les problèmes respiratoires [121].

La résine de *Pistacia lentiscus* L. a été traditionnellement considérée comme un agent anticancéreux, en particulier contre les tumeurs du sein, du foie, de l'estomac, de la rate, et de

l'utérus [122]. Ces croyances traditionnelles sont en accord avec de récentes études montrant que le mastic de Chios induit l'apoptose et dispose d'action anti-proliférateur contre les cellules cancéreuses du côlon [123].

4.3.4. Composition chimique du *Pistacia lentiscus* L.

En raison de sa large utilisation en médecine traditionnelle, les différentes parties de *Pistacia lentiscus* L. ont fait l'objet de plusieurs études phytochimiques afin d'identifier leurs principes actifs. Ces études ont montré la présence de flavonoïdes, d'huiles essentielles, ainsi que des triterpenoïdes [123,124].

4.3.5. Structure sécrétrice de *Pistacia lentiscus* L.

Les observations microscopiques réalisées sur les feuilles du *Pistacia lentiscus* L. ont montré que l'huile essentielle produite était localisée dans des dépôts exogènes (Sclérenchyme)[74].

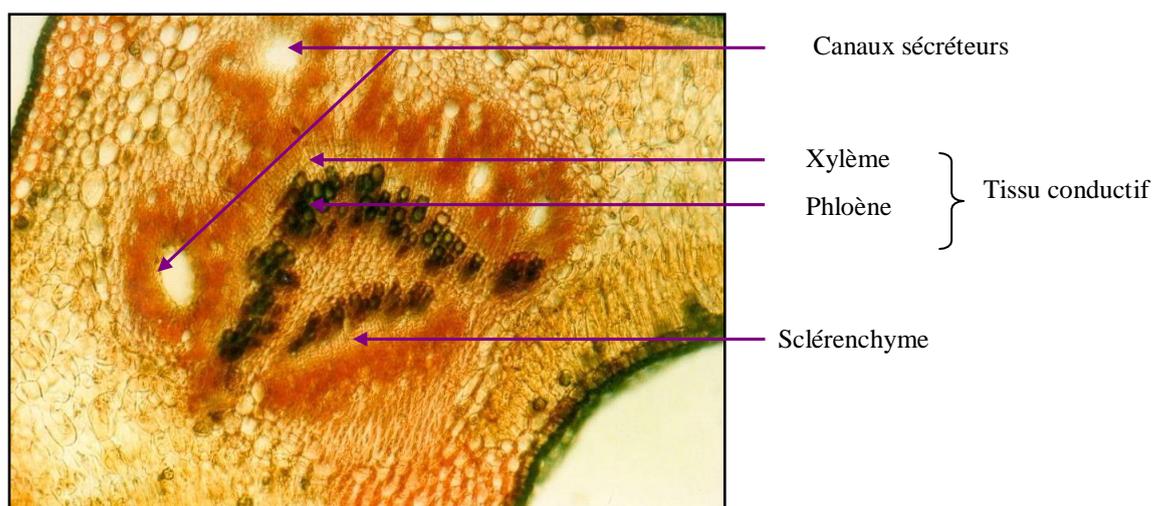


Figure 4.11. Coupe transversale de la nervure principale de la feuille de pistachier lentisque [74].

Des observations des coupes réalisées au microscope électronique à balayage (Figure 4.13) sur des feuilles de pistachier lentisque récoltées dans la région de Tizi-ouzou (Algerie) , ont permis de localiser les différentes structures sécrétrices. Selon Toudert [125], le pistachier lentisque étudié est caractérisé par des cellules sécrétrices à caractère isolé, représentées par des canaux sécréteurs lysigènes. Ces derniers apparaissent comme des poches de diamètre moyen, de forme sphérique et bordé par une rangée de cellules sécrétrices disposées de manière régulière [125].

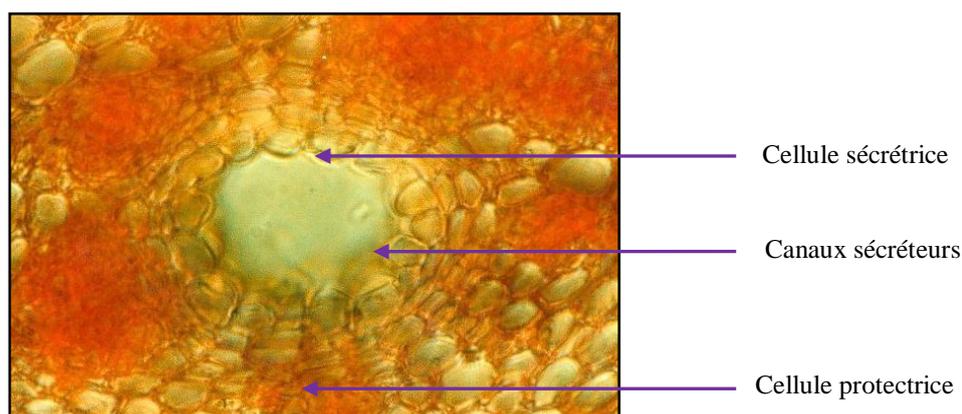


Figure 4.12. Coupe transversale de la feuille de pistachier lentisque, montrant les conduits sécréteurs [74].

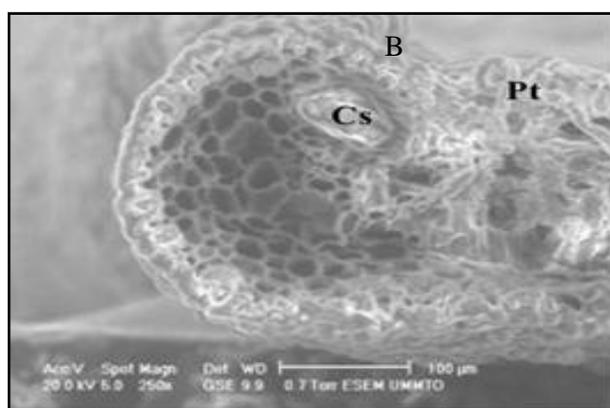


Figure 4.13. Micrographie de la feuille de pistachier lentisque montrant les canaux sécréteurs et les poils tecteurs (MEB x 250) [125].

4.3.6. Composition de l'huile essentielle du *Pistacia lentiscus* L.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'identification de la composition chimique de l'huile de *Pistacia lentiscus* L. des pays de la région méditerranéenne. Différentes compositions ont été ainsi observées. Le myrcène est le constituant majoritaire de l'huile essentielle du pistachier récolté au Maroc (38-39%) [126,127], en France (Corse) (76,9%) [128] et en Algérie (23,0-33,1%) [129]. Le α -pinène est le principal composé des huiles essentielles du Maroc (Oulmes) (16,1-38,5%) [130], de l'Algérie (19-42,3%) [129, 131, 132], de la Tunisie (16,8%-20,6%) [133,134], de Grèce (24,9-9,4%) [135], d'Italie (14,8-22,6% et 18%) [136,137] et de France (31,9%) [138]. Par ailleurs, le terpinen-4-ol est principalement présent dans les huiles du Maroc (Chaoun, Mehdia) (14,5-19,3%) [130], de l'Algérie (17,3-34,7%, 41%) [138,139], de la Turquie (30,0% et 29,2%) [140,141] et la France (25,6%) [128].

D'autres chémotypes ont également été rapportés, à savoir: le longifolène (16,4-12,8% Algérie) [131], le limonène (47,0% en France (Corse) et 44-29% en Algérie) [128,129] et le β -aryphellène (19,3-13,1% Algérie) [129].

Tableau 4.5. Principaux constituants de l'huile de *Pistacia lentiscus*L. d'origines différentes.

Chemotype	Origine
Myrcène	Maroc [126-127], France [128], Algérie [129].
α -pinène	Maroc [130], Algérie [130,131,132], Tunisie [133,134], Grèce [135], Italie [136,137] et France [128].
Terpinen-4-ol	Maroc [130], Algérie [138,139], Turquie [140,141] et France [128].
Longifolène	Algérie [131].
Limonène	Algérie [129] et France (Corse) [128].
β -caryphellène	Algérie [129].

4.3.7. Caractérisation par CG/MS de l'huile essentielle du *Pistacia lentiscus* L. extraite.

Le pistachier lentisque utilisé a été récolté dans la région d'Alger au niveau de la forêt de Bainem qui se situe au niveau du massif de Bouzaréah à 15 km à l'ouest d'Alger. Cette forêt s'étend sur une superficie de 700 ha, ses coordonnées géographiques sont de 3°02 longitude Est et de 36°49 latitude nord [142].

L'identité et la systématique de la plante a été confirmée au niveau de l'arboretum de Bainem de L'Institut National de la Recherche Forestière (INRF).

L'huile essentielle de *Pistacia lentiscus*L. a été extraite par hydrodistillation selon le protocole expérimental développé dans la partie (5.2.2).

4.3.7.1. Analyse CG/MS

Le couplage chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse est aujourd'hui une des techniques parmi les plus utilisées de la chimie analytique. Elle constitue une méthode de référence dans le secteur des huiles essentielles. Ce couplage permet d'effectuer simultanément la séparation et l'analyse des différents constituants d'un mélange complexe.

L'analyse des substances volatiles de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L. a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, sur un appareillage Hewlett Packard de type 6890.

Les conditions de température et d'analyses chromatographiques sont citées ci-dessous:

Injecteur

Température: 250°C;

Mode d'injection: Split 50:1;

Volume injecté: 0,2µl.

Colonne

Type: hp-5MS;

Dimensions: long 30 m * Dint 0,25 mm * épaisseur film 0,25 µm;

Phase stationnaire: 5% phenyl, methylpolysiloxanes;

Température du four: 60°C pendant 8 min, 2°C/min jusqu'à 250°C, isotherme pendant 10 min;

Gaz vecteur : Hélium pure;

Débit gaz vecteur : 0,5 ml/min.

Détecteur de masse

Mode d'analyse: Scan (de 34 à 450);

Solvant utilisé: Hexane;

Délai du solvant: 3,50 min;

Température de l'interface: 280°C;

Type d'ionisation : Impact électronique;

Intensité du filament:70 év

Type de l'analyseur de masse: Quadripôle;

Température du quadripôle: 150°C;

Température de la source:230°C.

4.3.7.2. Identification des constituants

L'identification chimique des constituants de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L. a été réalisée sur la base de la comparaison des spectres de masse avec ceux de la banque de données fournies par le logiciel Chemstation (NIST 2002 et Wiley version 7.0). Par ailleurs, une injection d'une série d'alcane linéaires (C₈ à C₂₈), dans les mêmes conditions que celles

de l'huile essentielle extraite, a permis le calcul des indices de rétention de tous les constituants selon la relation applicable en programmation de température.

$$I_{Ri} = 100 * \frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(i+1)} - t_{R(n)}} + 100 * n \quad (4.1)$$

Avec

IR indice de rétention

$t_{R(i)}$ Temps de rétention du composé

$t_{R(n)}$ Temps de rétention de l'alcane (n) qui précède le composé.

$t_{R(i+1)}$ Temps de rétention de l'alcane (n+1)

n: nombre de carbones qui composent la chaîne de l'alcane (C_nH_{n+2})

L'identification des constituants a été faite sur la base de la comparaison de leurs indices de rétention avec ceux des composés de la banque de données [143, 144].

Les résultats obtenus par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/MS) de l'huile essentielle des feuilles de *Pistacia lentiscus* L. sont représentés par le profil chromatographique en figure 4.13.

Tableau 4.6. Composition de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L

Composé	IR cal	IR thé	%	Composé	IR cal	IR thé	%
Hexanal	800,64	800	0,31	Nonadecane <11->	1897,27	1902	0,25
Methyl 3-phenylpropionate	1279,27	1279	0,18	2-Heptadecanone	1900,06	1903	0,15
Bicyclogermacrene	1494,70	1495	0,26	Farnesyl acetone	1917,72	1919	0,29
Geranyl isobutanoate	1514,24	1514	11,97	Totarene	1922,75	1922	0,42
Eugenolacetate	1525,38	1524	1,37	Methylhexadecanoate	1928,37	1924	1,51
α -Bisabolene, (E)-	1540,10	1541	0,23	Hexadec-9-enoic acid,(Z)-	1952,37	1953	10,97
Globulol, epi-	1584,12	1585	0,77	Hexadecanoic acid	1964,12	1962	0,56
Viridiflorol	1591,81	1590	1,41	Ethylhexadecanoate	1986,10	1993	4,60
α -Humuleneoxide	1602,17	1602	0,36	2-Propyldecan-1-ol	2000,27	2010	0,38
γ -Eudesmol, 10-epi-	1617,22	1618	0,21	Manool oxide <13-epi->	2008,47	2009	0,55
α -Acorenol	1628,25	1630	1,56	Manool	2054,98	2056	1,62
γ -eudesmol	1633,14	1631	1,38	Manool <13-epi->	2063,59	2056	0,90
α -Muurolol	1644,52	1645	9,70	1-Octadecanol	2087,95	2087	0,24
β -Eudesmol	1648,80	1649	3,80	Methyloleate	2094,77	2095	0,22
α -Eudesmol	1653,70	1652	2,56	Phytol	2100,90	2016	0,89
α -Cadinol	1657,73	1652	17,37	Linoleic acid	2129,70	2132	0,53
Eudesma-4(15),7-dien-1b-ol	1688,51	1688	0,27	Ethyl linoleate	2141,31	2144	0,29
Geranyltiglate	1700,60	1700	0,22	Docosane	2200,26	2200	0,20

Farnesol,	1708,02	1713	0,26	Tricosane	2300,19	2300	0,21
α -Sinensal	1751,72	1755	0,27	Pentacosane	2500,50	2500	0,52
Tetradecanoic acid	1770,02	1767	3,51	Hinokione	2548,82	2549	10,87
Ethyltetradecanoate	1793,53	1796	0,39	Hexacosane	2600,63	2600	0,17
Isotorquatone	1799,66	1800	0,21	Heptacosane	2701,13	2700	0,52
Benzyl salicylate	1861,55	1864	0,70	Nonacosane	2894,04	2900	0,32
Flourensadiol	1870,49	1870	0,66	Total	98.04%		
1-Hexadecanol	1874,42	1874	0,93				

IR cal: Indice de rétention calculé IR thé: Indice de rétention théorique % : Surface active.

Dans le tableau 4.5, sont regroupés les 50 constituants identifiés représentant environ 98% de l'huile essentielle du *Pistacia lentiscus* L.. Cette dernière est caractérisée par les teneurs en α -Cadinol(17,37 %), en geranylisobutanoate (11,97 %), en Hexadec-9-enoicacid,(Z)- (10,97 %), en hinokione (10,87 %) et en α -muurolol (9,7 %).

La composition de cette huile est différente de celles rapportées dans la littérature (Tableau 4.5), ce qui laisse suggérer que nous sommes probablement en présence d'un nouveau chémotype de *Pistacia lentiscus* L.

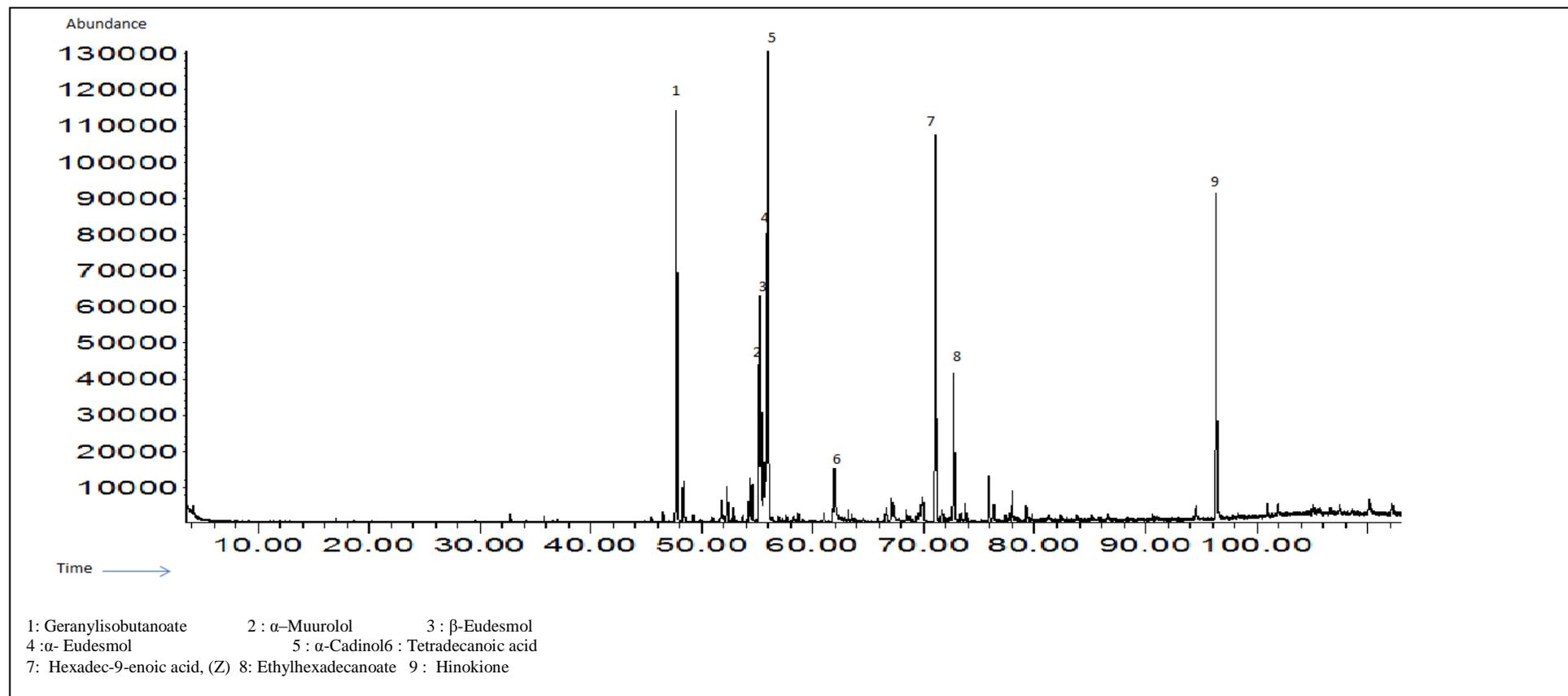


Figure 4.14. Profil chromatographique de l'huile essentielle des feuilles de *Pistacia lentiscus* L.

Chapitre 5:

Cinétiques d'extraction des huiles essentielles.

Cette partie est consacrée à la présentation des protocoles opératoires d'extraction d'huiles essentielles par hydrodistillation et entraînement à la vapeur d'eau menées à l'échelle laboratoire. Les résultats de l'étude de l'influence du rapport (quantité de matière végétale/ quantité d'eau) et du débit de vapeur sur les cinétiques et les rendements en huile essentielle seront également discutés au cours de ce chapitre.

5. Extraction des huiles essentielles

L'ensemble des extractions ont été effectuées sur trois espèces végétales différentes; des fruits de coriandre (*Coriandrum Sativum* L.) achetées sur le marché local, des feuilles de sauge (*Salvia officinalis* L.) cultivées au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et des feuilles de Pistachier lentisque (*Pistacia lentiscus* L.) récoltées au niveau de la forêt de Bainem (Alger).

La récolte des deux plantes, *Salvia officinalis* L. *Pistacia lentiscus* L. a été faite de façon aléatoire car il n'est généralement pas possible de collecter des données sur toute l'étendue de la communauté végétale. Ainsi une aire de relevée a été identifiée.

Dans le but d'obtenir des échantillons représentatifs, homogènes comportant les mêmes propriétés moyennes du lot, un échantillonnage a été effectué sur chaque lot de matière récoltée.

Le taux d'humidité de la matière végétale utilisée a été évalué, avant chaque essai d'extraction, par distillation azéotrope au xylène (Dean et Stark) [145]. Ce taux permet de déterminer le rendement en huile essentielle par rapport à la matière végétale sèche.

La teneur en eau de la matière végétale, exprimée en pourcentage (%), est calculée par la formule suivante :

$$T_H = \frac{V_{eau} \rho_{eau}}{M_{VH}} * 100 \quad (5.1)$$

Où, T_H désigne le taux d'humidité, en %, V_{eau} est le volume d'eau recueilli dans le tube récepteur, en mL, ρ_{eau} est la masse volumique de l'eau à la température ambiante, en g/mL, et M_{VH} la masse de la matière végétale humide, en g.

5.1. Extraction par hydrodistillation

Les essais d'hydrodistillation des huiles essentielles ont été réalisés à l'échelle laboratoire en utilisant le dispositif expérimental du type Clevenger avec système de cohobage schématisé dans la figure.5.1.

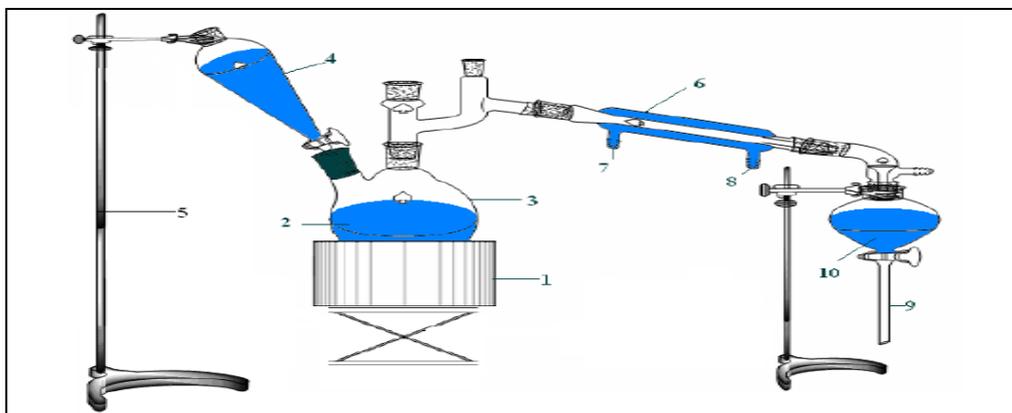


Figure 5.1. Dispositif expérimental d'hydrodistillation à l'échelle laboratoire.

1: Chauffe ballon; 2: Mélange eau/matière végétale; 3: Ballon; 4: Ampoule à couler; 5: Support; 6: Réfrigérant; 7: Sortie de l'eau de refroidissement; 8: Entrée de l'eau de refroidissement; 9: Ampoule à décantier; 10: Distillat.

La matière végétale, préalablement pesée (50g), est mise en contact avec l'eau dans le ballon bicol de 6 litres et l'ensemble est porté à ébullition. Les vapeurs d'eau et d'huile essentielle sont refroidies et condensées dans le réfrigérant et le condensât est recueilli dans l'ampoule à décantier. L'huile est ensuite séparée du distillat par extraction liquide-liquide au moyen de l'éther diéthylique. Un système de cohobage a été utilisé en réintroduisant dans le ballon, à travers l'ampoule à couler, les eaux de distillation récupérées afin de maintenir le volume d'eau dans le système constant. Le débit de condensation a été fixé à 8,17mL/min et la durée d'extraction à 180 min

Le rendement (R) en huile est déterminé par le rapport de la masse d'huile essentielle extraite (m) sur la masse totale de la matière végétale sèche (MV_s).

$$R(\%) = \frac{m}{MV_s} * 100 \quad (5.2)$$

$$\text{Avec } MV_s = MV_H (1 - T_H) \quad (5.3)$$

L'erreur expérimentale pour l'ensemble des essais a été déterminée statistiquement sur la base de trois essais répétitifs. Elle est estimée comme étant le plus grand écart par rapport à la moyenne des essais.

V.1.1. Extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L.

Plusieurs essais d'extractions de l'huile essentielle ont été effectués en considérant les rapports MV/eau suivants : 1/20, 1/40 et 1/60 (g/g).

Les cinétiques d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. relatives aux différents rapports étudiés sont représentées dans la figure.5.2.

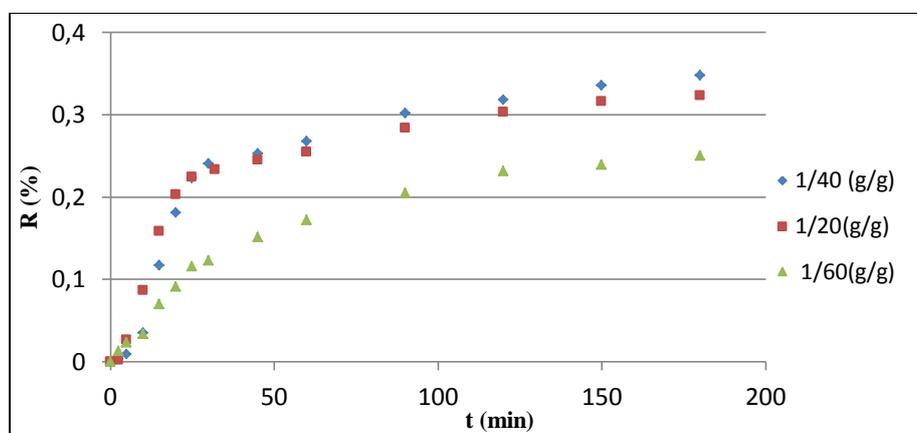


Figure 5.2. Cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. pour différents rapports MV/eau.

Les différentes cinétiques enregistrées sont caractérisées par l'existence de deux parties. Une première partie qui évolue rapidement et qui correspond à l'extraction des premières quantités de l'huile essentielle situées à la surface des feuilles et une deuxième partie qui augmente lentement à partir de 30 minutes jusqu'à atteindre un palier.

Nous avons également relevé l'effet de la quantité d'eau sur le rendement global d'extraction de l'huile essentielle. En effet, le rendement augmente pour atteindre une valeur optimale de 0,34% pour un rapport de 1/40 (g/g). Ceci serait probablement dû à l'augmentation de la fraction de l'huile essentielle hydrophile entraînée par la vapeur d'eau [146].

Pour le rapport 1/60 (g/g), le rendement global enregistré est de 0,25%. Cette diminution pourrait être attribuée à la dissolution et/ou à la transformation hydrolytique des constituants de l'huile avec l'augmentation de la quantité d'eau employée [2].

Cette influence négative des quantités importantes de solvant a été également observée lors des travaux entrepris par Sovova [5] et Muhammad Hazwan [147].

5.1.2. Extraction de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L.

Le même dispositif expérimental (figure 5.1) a été utilisé pour effectuer les différentes extractions de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L.

Les cinétiques d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L. relatives aux différents rapports (MV/eau) étudiés sont représentées dans la figure.5.3.

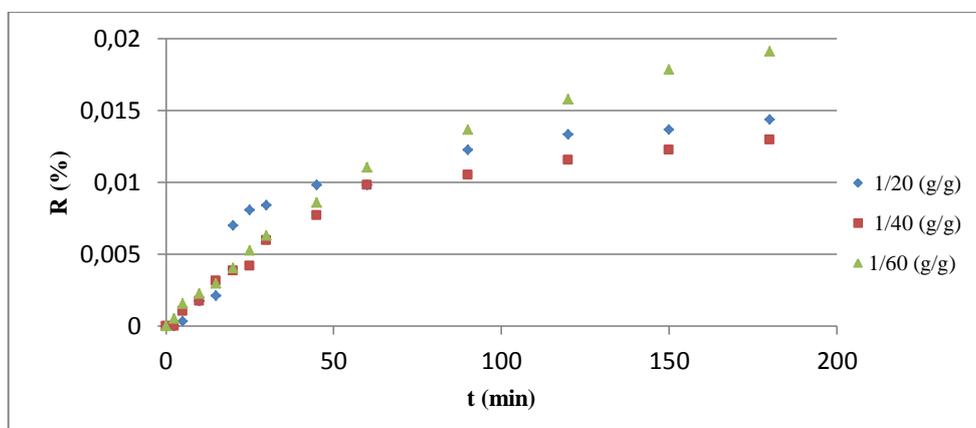


Figure 5.3. Cinétiques d'extraction de l'HE de *Pistacia lentiscus* L. pour différents rapports MV/eau.

Nous remarquons que pour les rapports 1/20 et 1/40 (g/g), les cinétiques sont respectivement caractérisées par deux parties distinctes. Une première partie liée à l'extraction de l'huile facilement accessible et une seconde partie relative à l'extraction de l'huile se trouvant dans les canaux sécréteurs. Ainsi, la majorité de l'huile essentielle est extraite au bout de 45min et le rendement global de l'extraction ne dépasse pas 0,015%.

Par ailleurs, l'utilisation du rapport 1/60 (g/g) ne permet d'extraire 70 % de l'huile globale qu'après 90 min. Le rendement le plus élevé (0,019%) a été enregistré en utilisant un rapport 1/60 (g/g).

5.1.3. Extraction de l'huile essentielle de *Coriandrum Sativum* L.

Trois différents rapports MV/eau (1/7,5-1/10 et 1/20(g/g)) ont été utilisés pour extraire l'huile essentielle de *Coriandrum Sativum* L.

L'analyse des cinétiques d'extraction par hydrodistillation, rapportées dans la figure 5.4, permet de mettre en évidence l'effet positif du rapport MV/eau sur le rendement global de l'extraction. En effet, le meilleur rendement (0,055%) est enregistré pour un rapport de 1/20

(g/g). Ce dernier favorise le contact matière végétale/eau et réduit la résistance au transfert de matière pour faciliter la libération de l'huile essentielle.

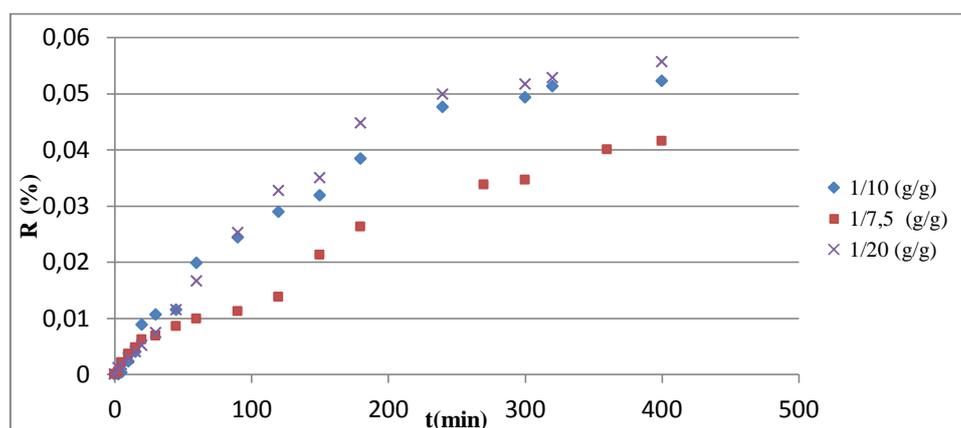


Figure 5.4. Cinétiques d'extraction de l'HE de *Coriandrum Sativum* L. pour différents rapports MV/eau.

Au vu de ces différentes constatations lors de l'extraction de l'huile essentielle par hydrodistillation, nous avons tenté de trouver une meilleure interprétation en faisant une analyse comparative de ces résultats et ceux rapportés dans la littérature.

Ci-dessous, nous avons résumé les différents rendements des cinétiques d'extraction d'HE par hydrodistillation.

Tableau 5.1. Rendements de l'extraction de l'huile essentielle en fonction des rapports MV/eau.

Plante	Constituant majoritaire de l'HE.				
		MV/eau (g/g)	1/13	1/15	1/20
<i>Cymbopogon flexuosus</i> (Lemongrass) [148]	Geraniol	R (%)	0,88	1	0,94
		MV/eau (g/g)	1/10	1/15	1/20
<i>Anethum graveolens</i> L. [149]	Carvone	R (ml/100g)	2,15	2,41	2,80
		MV/eau (g/g)	1/10	1/15	1/20
<i>Juniperus communis</i> L. [2]	α -pinene	R (g/100g)	1,4		1,26
		MV/eau (g/g)	1/3		1/10
<i>Salvia officinallis</i> L. [92]	α -thuyone	R (%)	0,32	0,34	0,25
		MV/eau (g/g)	1/20	1/40	1/60
<i>Pistacia lentiscus</i> L.	α -cadinol	R (%)	0,018	0,013	0,019
		MV/eau (g/g)	1/20	1/40	1/60
<i>Coriandrum Sativum</i> L. [4,117]	Linalol	R (%)	0,041	0,052	0,055
		MV/eau (g/g)	1/7,5	1/10	1/20

Nous remarquons que pour les espèces *Salvia officinallis* L., *Juniperus communis* L., *Anethum graveolens* L. et *Cymbopogon flexuosus*, l'augmentation de la quantité d'eau employée assure un meilleur contact entre les phases solide et liquide, ce qui conduit à une réduction de la résistance au transfert de matière et une augmentation du rendement de l'extraction [92, 148, 149]. Au-delà d'un certain rapport, l'excès d'eau provoque une dissolution ou une transformation chimique des constituants de l'huile essentielle justifiant ainsi la diminution du rendement.

Cette interprétation n'est pas vérifiée dans le cas du *Pistacia lentiscus* L. et du *Coriandrum Sativum* L. Nous pouvons ainsi avancer que la cinétique de l'extraction dépend également de la nature du constituant à extraire et de l'affinité de ce dernier vis-à-vis de la phase aqueuse.

5.1.4. Valorisation des eaux de condensation obtenues après extraction par hydrodistillation

Au bout de trois heures d'hydrodistillation, le condensat est maintenu à température ambiante jusqu'à refroidissement. Afin de récupérer les constituants odorants contenus dans les eaux de distillation, plusieurs extractions (liquide-liquide) ou lavages à l'éther ont été effectués sur le condensat.

Dans les figures 5.5, 5.6 et 5.7, sont représentés les diagrammes correspondants aux différentes concentrations des constituants odorants (g/g MV) présents dans les eaux de distillation après extraction par hydrodistillation pour différents rapports MV/eau (g/g).

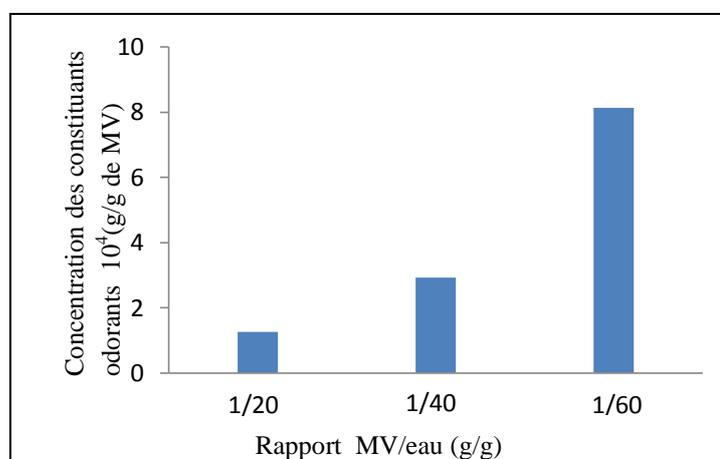


Figure 5.5. Concentrations des constituants odorants présents dans les eaux de distillation après extraction des huiles essentielles de *Salvia officinallis* L. pour différents rapports MV/eau.

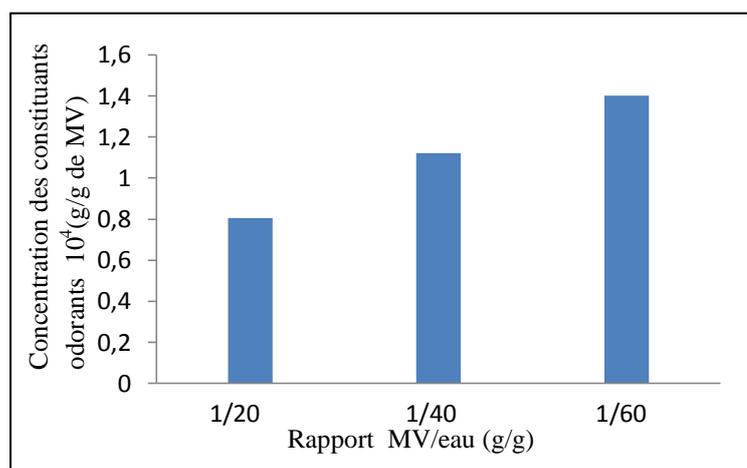


Figure 5.6. Concentrations des constituants odorants présents dans les eaux de distillation après extraction des huiles essentielles de *Pistacia lentiscus* L. pour différents rapports MV/eau.

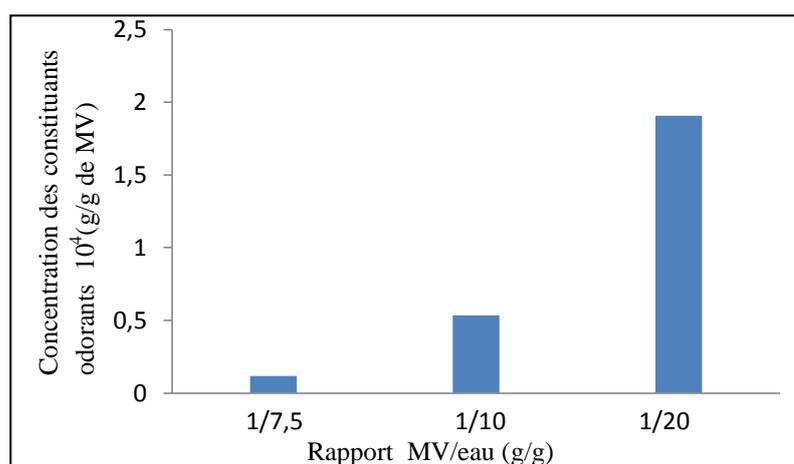


Figure 5.7. Concentrations des constituants odorants présents dans les eaux de distillation après extraction des huiles essentielles de *Coriandrum Sativum* L. pour différents rapports MV/eau.

Nous remarquons que pour les trois espèces végétales étudiées, l'augmentation de la quantité d'eau à un effet favorable sur la concentration en soluté retenu dans les eaux de condensation.

5.2. Extraction par entrainement à la vapeur d'eau

Dans le cas de l'extraction par entrainement à la vapeur d'eau, nous avons étudié l'influence du débit de condensation sur la cinétique et le rendement du processus d'extraction.

L'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. par entrainement à la vapeur d'eau est réalisée à l'échelle laboratoire, en utilisant le dispositif expérimental schématisé dans la figure.5.8.

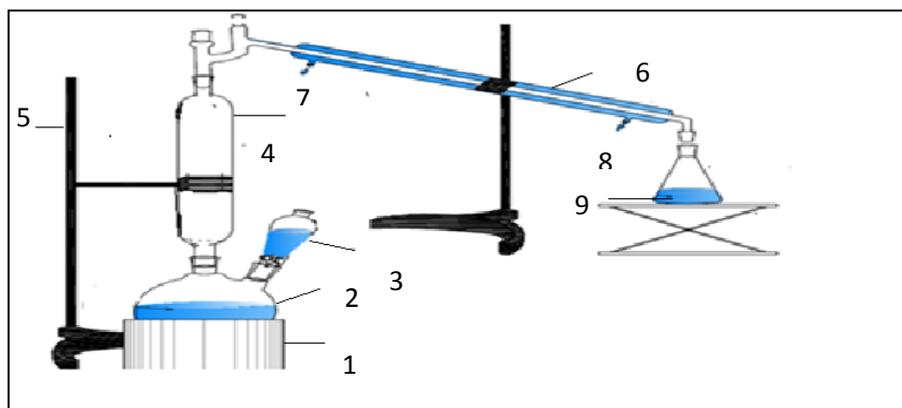


Figure 5.8. Dispositif expérimental de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau à l'échelle laboratoire.

1: Chauffe ballon; 2: Ballon rempli d'eau; 3: Ampoule à couler; 4: colonne contenant la matière végétale; 5: Support; 6: Réfrigérant; 7: Sortie de l'eau de refroidissement; 8: Entrée de l'eau de refroidissement; 9: Distillat.

La matière végétale préalablement pesée est placée dans l'extracteur. Le lit de la matière végétale formé, est traversé par la vapeur issue de l'ébullition de l'eau contenu dans le ballon de 6 litres. Ces vapeurs sont condensées dans le réfrigérant pour récupérer un mélange eau-huile dont l'extraction à l'éther diéthylique permet de séparer l'huile des eaux de condensation. Ces dernières sont réintroduites dans le ballon à travers une ampoule à couler (système de cohobage).

5.2.1. Influence de la quantité de matière végétale

Dans le but de déterminer la quantité de matière végétale à employer pour garantir une meilleure extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L., l'effet du taux de remplissage de la colonne a été étudié.

Nous avons procédé à l'extraction de l'huile essentielle de 3 échantillons de matière végétale, constitués uniquement de feuilles, de masses respectives 66, 115 et 150g avec un débit de condensation de 10mL/min et une durée d'extraction de 120 min.

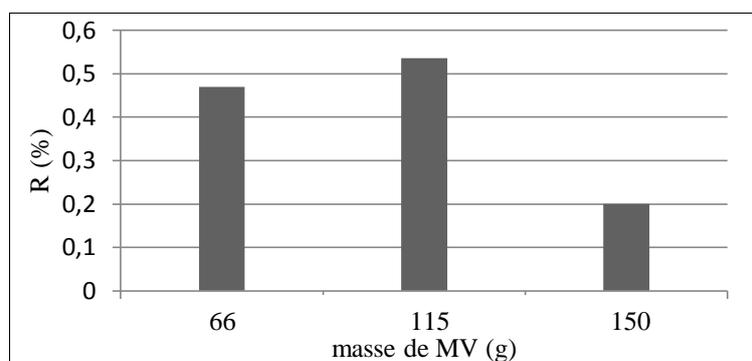


Figure 5.9. Variation du rendement global d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. en fonction de la masse de la MV à traiter.

Ces résultats (figure 5.9) montrent que le meilleur rendement est obtenu pour la masse de 115g de feuilles de sauge. Le faible rendement enregistré avec une masse de 150g pourrait être attribué au tassement excessif de la matière végétale, engendrant ainsi de fortes condensations dans l'extracteur et empêchant la circulation libre de la vapeur.

Par contre l'utilisation d'une faible masse de 66g permet à la vapeur d'emprunter des chemins préférentiels sans assurer un contact effectif avec l'ensemble de la matière végétale.

De ce fait, nous avons opté pour l'emploi de 115g de feuilles de sauge, qui semble être la masse optimale à traiter dans le dispositif d'extraction utilisé.

5.2.2. Effet du débit de condensation

La variation du rendement d'extraction en fonction du débit de vapeur a été étudiée dans le cas de :

- L'extraction par hydrodistillation des huiles essentielles des fruits du genévrier (*Juniperus communis* L.) [2], des feuilles de thym (*Thymbra spicata*) [150] et l'huile essentielle du rhizome [151];
- L'extraction des huiles essentielles par entrainement à la vapeur d'eau de l'armoise citronnelle (*Artemisia vulgaris*) [152], de la lavande [6, 152, 153] et du romarin [154];
- L'extraction par micro-ondes [47, 154] et l'extraction par eau subcritique [155].

Des essais d'extraction par entrainement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. ont été menés pour une durée de 03 heures à des débits de vapeurs respectifs 3,97-7,81-11,09 et 12,50 mL/min.

Les débits de vapeur, qui dépendent directement de la puissance de chauffe fixée manuellement sur le rhéostat du chauffe ballon utilisé, ont été contrôlés et maintenus relativement constants pendant tout le processus d'extraction.

Les courbes cinétiques, représentées dans la figure 5.10, montrent plusieurs étapes: la première rapide, ayant lieu durant les 20 premières minutes, suivie d'une étape lente, entre 20 et 90mn. Au-delà, une faible augmentation est observée pour enfin atteindre des paliers.

Par ailleurs, nous constatons que le meilleur rendement est obtenu pour un débit de distillat égal à 7,81 mL/min et que l'augmentation du débit provoque une diminution du rendement en huile essentielle liée à la création de court-circuit pour la vapeur d'eau.

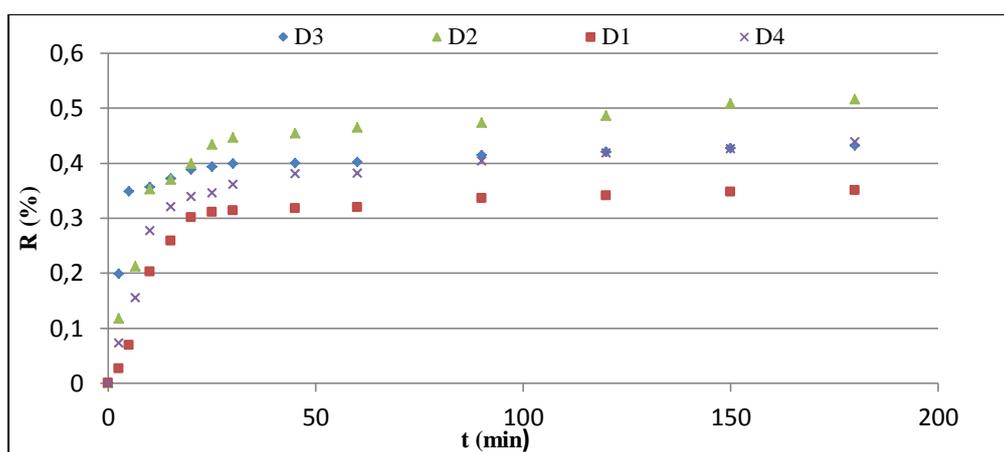


Figure 5.10. Effet de variation du débit de condensation sur la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. par entraînement à la vapeur d'eau. ($D_1= 3,97\text{mL/min}$ - $D_2= 7,81\text{mL/min}$ - $D_3= 11,09\text{mL/min}$ et $D_4=12,50 \text{ mL/min}$).

Les résultats montrent que l'extraction avec un faible flux de vapeur (3,97mL/min) offre un rendement d'extraction faible (0,35%), car la cinétique d'extraction est ralentie et la quantité de vapeur produite n'est pas suffisante pour entraîner l'huile. Le débit de vapeur (7,81mL/min) permet d'augmenter la capacité du système à extraire l'huile essentielle localisée à la surface de la plante, de libérer l'huile et de la forcer à diffuser à travers les particules végétales. Ce qui conduit à une augmentation du taux initial d'extraction et du rendement global. Cependant, l'augmentation du débit de condensation ($\geq 11\text{mL/min}$) a fait apparaître une baisse du rendement global d'extraction. Ceci est liée à la diminution du temps de contact entre phases (solide-vapeur) en plus de la réduction du temps de séjour du condensat dans le décanteur ce qui ne laisse pas le temps aux huiles de se séparer du liquide.

5.2.3. Valorisation des eaux de condensation obtenues après extraction par entrainement à la vapeur d'eau

Après trois heures d'extraction par entrainement à la vapeur d'eau, le condensat est laissé jusqu'à refroidissement pour effectuer plusieurs extractions (lavages) à l'éther.

Les concentrations des constituants odorants contenus dans les eaux de distillation ont été déterminées pour les différents essais réalisés. Ces dernières, sont représentées dans la figure 5.11.

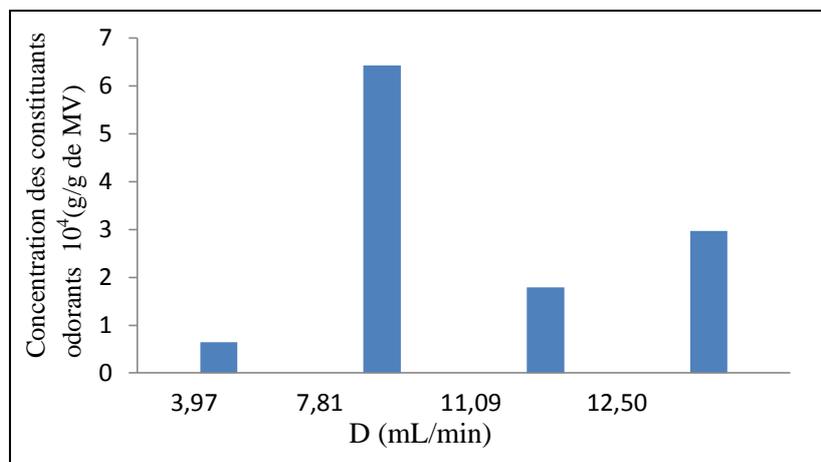


Figure 5.11. Concentrations des constituants odorants présents dans les eaux de distillation après extraction des huiles essentielles de *Salvia officinallis* L. pour différents débits de condensation.

Il ressort de l'examen de ces résultats que la concentration en constituants odorants, présents dans les eaux de distillation, évolue avec l'augmentation du débit de vapeur pour atteindre une valeur maximale enregistrée pour un débit de 7,81 mL/min. Au-delà de cette valeur, nous observons une diminution des concentrations.

Cette même valeur optimale du débit permet à la fois d'atteindre le meilleur rendement en huile essentielle et une concentration maximale en constituants odorants.

Chapitre 6:

Etude des équilibres solide liquide.

Le phénomène de transfert de matière de la matrice végétale vers le liquide dépend essentiellement des propriétés à l'équilibre, en particulier la concentration. Celle-ci, est souvent évaluée en admettant des hypothèses relatives au coefficient de partage.

Ce coefficient semble être indispensable pour l'établissement d'un modèle décrivant le transfert de matière solide-liquide. Nous avons ainsi porté notre attention sur la détermination expérimentale de cette propriété.

Nous présentons dans ce chapitre, la méthodologie adoptée pour la détermination expérimentale de la propriété de partage ainsi que la modélisation de cette dernière en fonction de l'hydromodule.

6.1. Propriétés d'équilibre

Un soluté i présent dans une phase au contact d'une seconde phase évolue jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique. C'est à partir de cet état que l'on peut définir le coefficient de partage qui rend compte de sa distribution dans chacune des phases [156]. Ce coefficient est défini comme un rapport de concentrations d'une molécule entre deux phases. La définition de ce paramètre requiert inévitablement la connaissance et la maîtrise des propriétés thermodynamiques des équilibres entre les deux phases impliquées.

Plusieurs facteurs peuvent influencer le coefficient de partage : la température, le pH, les propriétés de la molécule (taille) et la composition du milieu. Plusieurs travaux [157,158] ont traité les effets de ces différents facteurs sur la volatilité de certaines molécules en solution. Pour un système gaz/liquide, le coefficient de partage entre les deux phases est indépendant de la concentration dans le domaine de la dilution infinie. En dehors de ce domaine, cette propriété augmente généralement avec la concentration dans la phase liquide. Par ailleurs, une augmentation de la température accroît l'agitation moléculaire qui s'accompagne d'une élévation de la pression de vapeur saturante, ce qui se traduit par une augmentation du coefficient de partage air/matrice [159-162].

6.2. Détermination du coefficient de partage solide-liquide

La méthode la plus répandue est liée directement à la définition du coefficient de partage. Celui-ci est déduit, à l'équilibre, par la mesure expérimentale de la concentration du soluté dans le liquide et de la concentration dans la matrice végétale déterminée par bilan de matière.

$$P = C_s(\infty) / C_l(\infty) \quad (6.1)$$

En établissant un bilan de matière, nous pouvons écrire :

$$M_S(0) = M_S(\infty) / M_l(\infty) \quad (6.2)$$

$$\frac{M_S(0)}{M_S} = \frac{M_S(\infty)}{M_S} + \frac{M_l(\infty)}{M_S} = \frac{M_S(\infty)}{M_S} + \frac{M_l(\infty)}{M_l} \rho h \quad (6.3)$$

$$C_S(0) = C_S(\infty) + C_l(\infty) \rho h \quad (6.4)$$

$$C_S(0) = (P + \rho h) * C_l(\infty) \quad (6.5)$$

$$P = \frac{C_S(\infty)}{C_l(\infty)} = \left[\frac{C_S(0)}{C_l(\infty)} - \rho h \right] \quad (6.6)$$

D'après l'équation 6.6, la détermination du coefficient de partage est essentiellement liée à la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre et de la teneur initiale de la matrice végétale en soluté ainsi que la quantité du solvant employée.

Les principaux facteurs d'erreur proviennent de l'étape d'extraction qui peut être incomplète. D'où la nécessité de laisser les particules en contact du solvant d'extraction un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre.

6.2.1. Détermination de la concentration initiale en soluté de la matrice végétale

Il est communément admis que la méthode de détermination de la teneur initiale de la matrice végétale en soluté, consiste à mener une extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée. Cette technique repose sur l'épuisement de la matière végétale de ses constituants odorants dans un extracteur hermétiquement fermé.

Le dispositif expérimental, souvent utilisé, est constitué d'une colonne à double parois jouant le rôle d'extracteur. La matière végétale, formant un lit fixe, est traversée par le solvant descendant. La partie inférieure de la colonne d'extraction est reliée à un système de réglage de débit et le miscella sortant retourne dans un ballon chauffé. Ce dernier est surmonté d'une colonne à parois lisses et d'un réfrigérant permettant la condensation des vapeurs favorisant ainsi la circulation continue du solvant dans le système.

Dans notre cas, la concentration initiale en soluté a été déterminée par lavages successifs, qui consistent à réaliser des opérations de mise en suspension du solide dans l'éthanol (à 25 °C) suivies d'une filtration des graines ou des feuilles lavées. Les systèmes ont été laissés un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre. Une fois ce temps écoulé, le solvant

chargé est récupéré et les particules solides sont mises en contact avec une nouvelle charge de solvant. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi réalisés jusqu'à atteindre l'équilibre au bout de chaque opération. Ces opérations sont renouvelées jusqu'à l'épuisement total en soluté du substrat végétal.

En procédant ainsi, les teneurs initiales en soluté ont été estimées respectivement à $79 \cdot 10^{-3} \text{g/g}$ pour des échantillons de fruits de coriandre et $129 \cdot 10^{-3} \text{g/g}$ pour des échantillons de feuilles de sauge.

VI.2.2. Etude de l'influence de l'hydromodule

Nous avons procédé à des extractions par l'éthanol avec des hydromodules différents allant de 3 à 20 L/kg. La quantité minimale du solvant d'extraction a été fixée de sorte à garantir une parfaite immersion de la matière végétale usitée.

Les différents systèmes ont été placés dans un bain thermostaté maintenu à une température fixe de 25°C durant toute l'extraction.

Pour chacun des essais d'extraction entrepris, nous avons évalué, en fonction de la teneur en solvant, la quantité extraite en soluté.

La variation des quantités du soluté extraites à partir des graines de coriandre en fonction de l'hydromodule est représentée sur la figure 6.1. Nous constatons que pour des valeurs d'hydromodules $\leq 10 \text{L/kg}$, la quantité de l'essence extraite croît jusqu'à atteindre une limite de 0,76g.

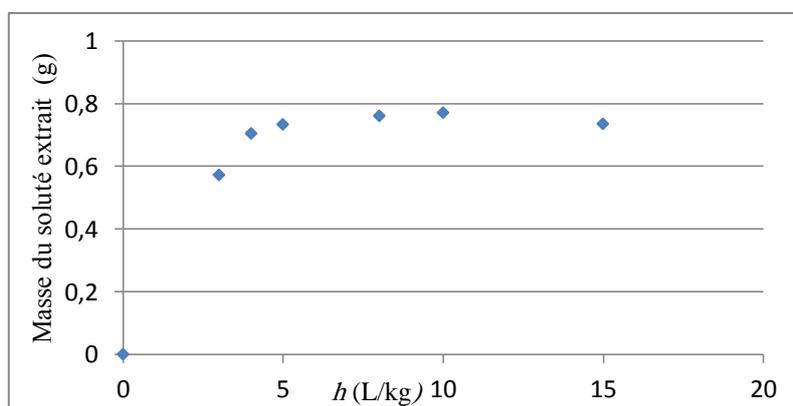


Figure 6.1. Quantités de l'essence de *Coriandrum Sativum* L. extraites par l'éthanol en fonction de l'hydromodule.

L'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide C_l en fonction de l'hydromodule h est portée sur la figure 6.2. Nous remarquons que la concentration en extrait décroît linéairement ($R^2= 0,99$) pour s'atténuer à partir de $h=8 \text{ L/kg}$. Au-delà de cette limite,

la concentration du soluté dans la phase liquide (considérée fortement diluée) est déterminée par extrapolation en considérant l'épuisement total des graines de coriandre.

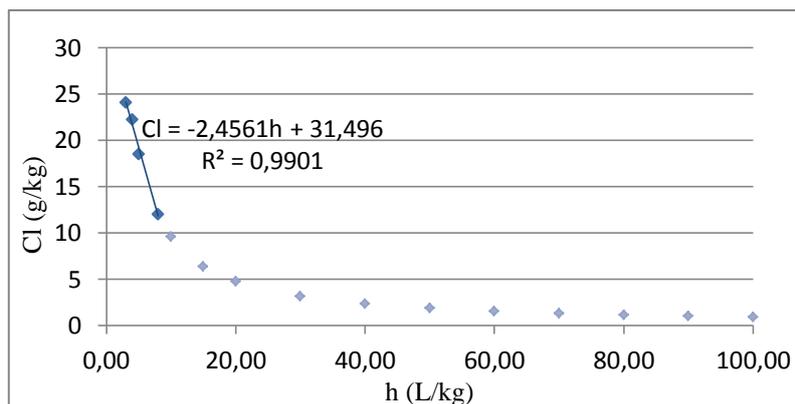


Figure 6.2. Variation de la concentration en extrait de *Coriandrum Sativum* L. dans la phase liquide C_l en fonction de l'hydromodule h .

La même démarche a été adoptée pour l'extraction des essences de *Salvia officinalis* L.. La quantité extraite en fonction de l'hydromodule est portée dans la figure 6.3.

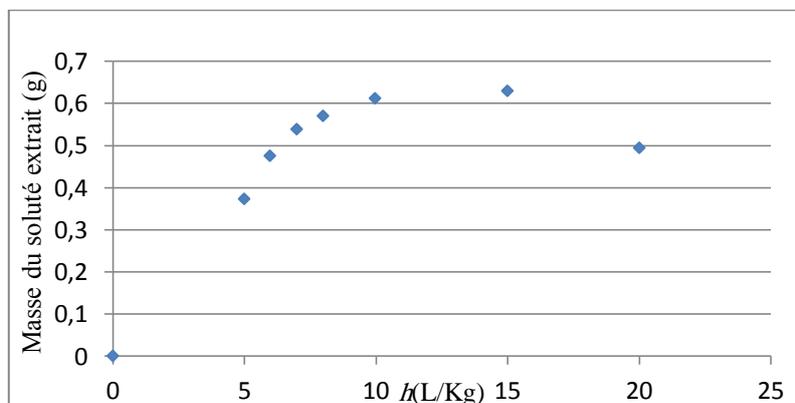


Figure 6.3. Quantités de l'essence de *Salvia officinalis* L. extraites par l'éthanol en fonction de l'hydromodule.

Il ressort clairement de ces résultats que plus la teneur en solvant augmente, plus élevée est la quantité extraite en soluté. Cette augmentation est caractérisée par un maximum qui pourrait être attribué à l'épuisement total de la matière végétale ($h= 15\text{L/kg}$).

Par ailleurs, l'apparition du maximum serait due à deux cinétiques compétitives en sens opposé, l'une contribuant à l'augmentation de la quantité du soluté en phase liquide (extraction) et l'autre consommant une quantité de l'extrait par une déposition et qui serait à l'origine d'une résinification des concrètes. Ces dernières, une fois transformées, ne sont plus solubles dans le solvant et restent fixées sur le végétal.

La figure 6.4 présente l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide. Celle-ci décroît linéairement ($R^2=0,99$) avec l'hydromodule.

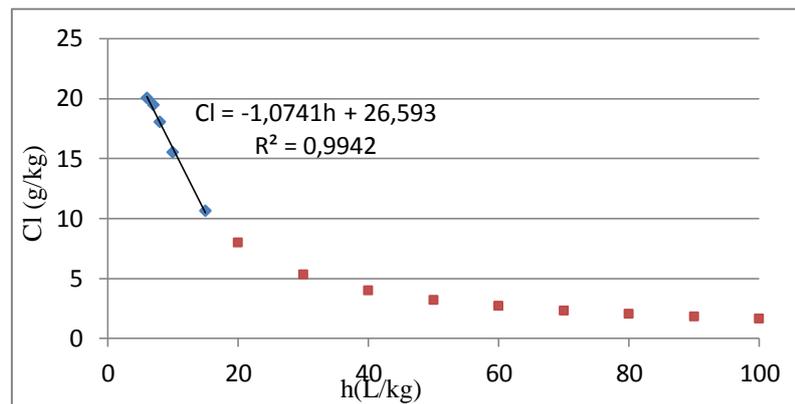


Figure 6.4. Variation de la concentration en extrait de *Salvia officinalis* L. dans la phase liquide C_l en fonction de l'hydromodule h .

Le coefficient de partage a été déterminé par le calcul des rapports des concentrations du soluté dans les deux phases solide et liquide. Cela explique pourquoi nous avons évalué la variation de la concentration du soluté dans les deux phases après que l'équilibre a été atteint.

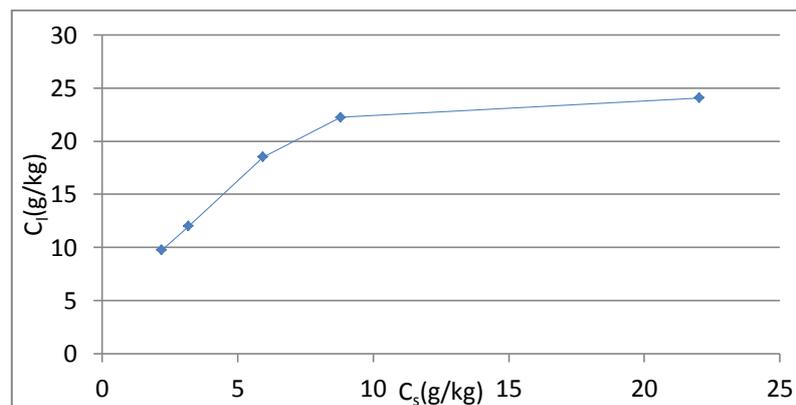


Figure 6.5. Variation de la concentration en extrait de *Coriandrum Sativum* L. dans la phase liquide C_l en fonction de la concentration en extrait dans la phase solide C_s .

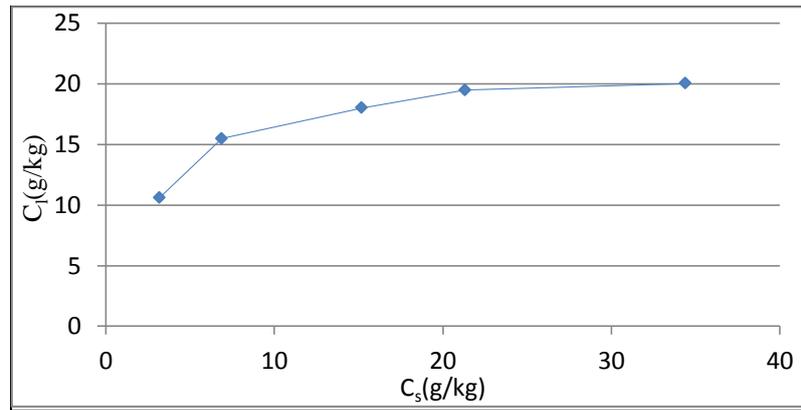


Figure 6.6. Variation de la concentration en extrait de *Salvia officinalis* L. dans la phase liquide C_l en fonction de la concentration en extrait dans la phase solide C_s .

Les courbes d'équilibre (figure 6.5 et figure 6.6) représentant la variation de la concentration en extrait dans la phase liquide C_l en fonction de la concentration en extrait dans la phase solide C_s , respectivement pour *Coriandrum Sativum* L. et *Salvia officinalis* L., font ressortir deux parties distinctes. La concentration dans les deux phases augmente jusqu'à atteindre une limite à partir de laquelle la concentration en soluté dans le liquide se stabilise et reste constante.

S'agissant de la première partie, nous avons essayé de corrélérer ces variations et nous avons retenu les deux fonctions relatives à l'extraction des essences de graines de coriandre (6.7) et l'extraction des essences de feuilles de sauge (6.8).

$$C_l = 0.01676C_s^3 - 0.4455C_s^2 + 5.153C_s \quad (6.7)$$

$$C_l = -0.000436C_s^4 + 0.02472C_s^3 - 0.5069C_s^2 + 4.711C_s \quad (6.8)$$

La propriété de partage a été déterminée pour chaque valeur d'hydromodule h , en calculant les rapports des concentrations dans les deux phases. En procédant ainsi, nous avons pu établir des relations entre ces deux propriétés pour chacune des plantes utilisées.

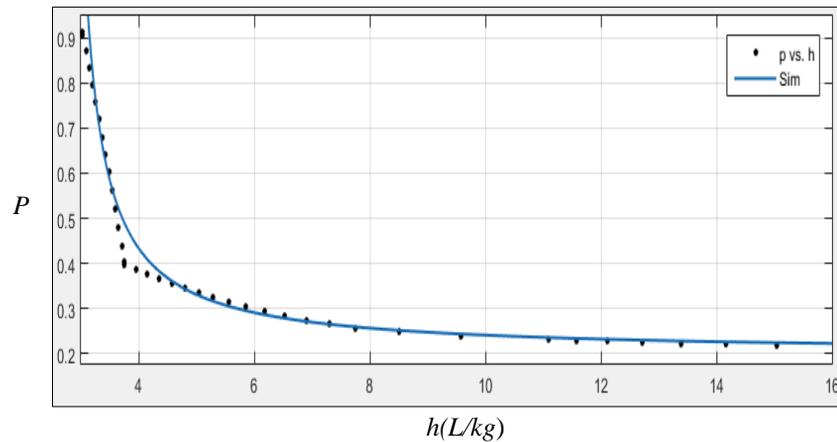


Figure 6.7. Variation du coefficient de partage P en fonction de l'hydromodule h lors de l'extraction des essences de *Coriandrum Sativum* L.

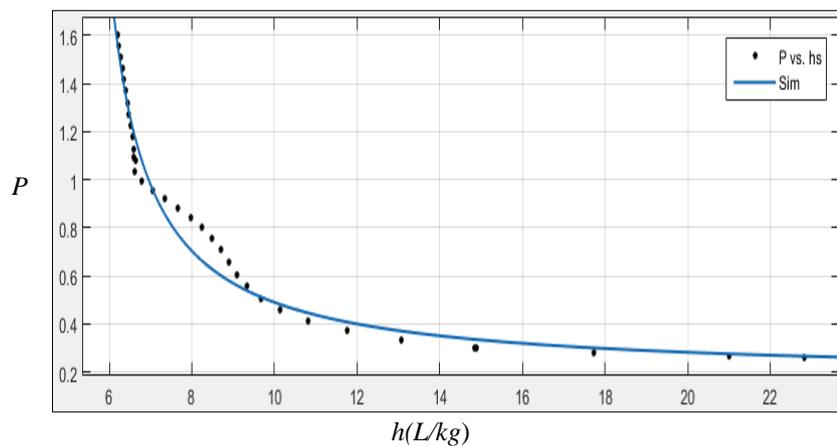


Figure 6.8. Variation du coefficient de partage P en fonction de l'hydromodule h lors de l'extraction des essences de *Salvia officinalis* L.

La figure 6.7 montre que le coefficient de partage varie avec la dilution du système. Cette variation n'est significative que dans un certain intervalle d'hydromodule.

Nous remarquons que des hydromodules inférieurs à 3L/kg imposent un coefficient de partage infini (physiquement impossible). Ceci ne peut être expliqué que par l'insuffisance de la quantité du liquide utilisée vue qu'elle ne couvre pas parfaitement la matière végétale. Au-delà de cette limite, le coefficient de partage P diminue en fonction de l'hydromodule, il s'atténue pour tendre vers une limite à partir de $h=15\text{L/kg}$. Dans ce domaine, nous pouvons adopter l'hypothèse de dilution infinie qui laisse supposer que le coefficient de partage reste constant ($P=0.21$) et indépendant de l'hydromodule.

Ces constatations nous ont amené à proposer une loi caractérisant la propriété de partage en fonction de l'hydromodule. Une meilleure approximation a été obtenue par la fonction suivante ($R^2=0,995$) :

$$P = \frac{0,2548}{h-2,796} + c \quad (6.9)$$

$$c=P_{\infty}=0,21.$$

P_{∞} est la valeur du coefficient de partage dans les solutions fortement diluées.

Dans le cas de l'extraction des essences de feuilles de *Salvia officinalis* L., les étapes traduisant l'évolution du coefficient de partage en fonction de l'hydromodule sont bien distinctes (figure 6.8). En effet, nous observons une diminution du coefficient de partage jusqu'à atteindre une limite au-delà de laquelle cette propriété reste constante. Cette variation peut être représentée par la fonction suivante ($R^2=0,975$) :

$$P = \frac{1,516}{h-5,105} + c' \quad (6.10)$$

$$c'=P_{\infty}=0,18.$$

A travers ces résultats, nous avons montré que l'ajout du solvant favorise la libération du soluté. Cette contribution de l'éthanol n'est significative que dans un domaine de variation de l'hydromodule, car au-delà d'une certaine limite (solutions fortement diluées), la propriété de partage est considérée constante.

La variation du coefficient de partage est directement liée à la quantité du soluté extraite. Ce qui nous laisse supposer une différence dans la composition des extraits récupérés en utilisant des teneurs différentes en solvant.

Pour consolider cette hypothèse, nous avons comparé, lors de l'épuisement total de graines de *Coriandrum Sativum* L., la propriété de partage évaluée après chaque extraction.

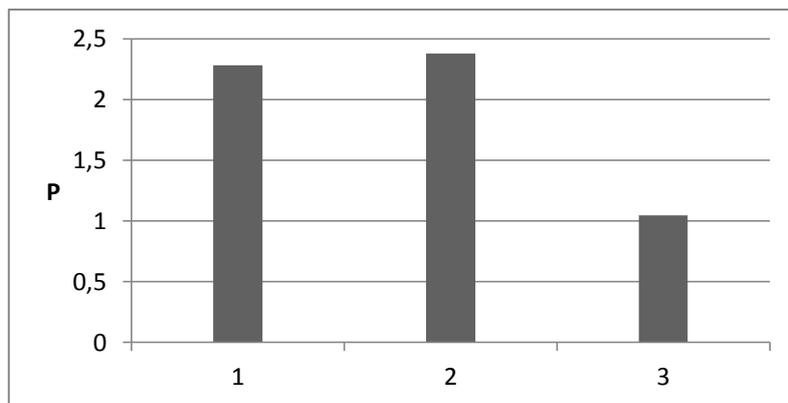


Figure 6.9. Valeurs du coefficient de partage P pour les extractions de l'essence de *Coriandrum Sativum L.*

Les résultats rapportés dans la figure 6.9, montrent que le coefficient de partage reste relativement inchangé pour les deux premières opérations avec un écart de 4%. En revanche, pour la dernière extraction, le coefficient manifeste une certaine diminution qui peut être liée à une différence dans la composition du soluté extrait. Ces extractions pourraient concerner des produits de familles différentes contenues dans les particules solides.

Conclusion

Dans cette partie de l'étude, nous avons voulu vérifier la valeur du coefficient de partage lors de l'extraction à l'éthanol des essences de deux espèces végétales. Nous avons alors montré que, plus la teneur en solvant est importante, plus élevée est la quantité du soluté extraite. Ce qui se traduit par une diminution du coefficient de partage.

Ces résultats nous ont laissé supposer une différence dans la composition des extraits. Ainsi, il serait plus judicieux d'entreprendre une étude analytique des extraits éthanoliques.

Chapitre 7:

Application des modèles de transfert de matière.

Nous avons mené une étude comparative pour tirer d'éventuelles conclusions quant à l'applicabilité des modèles, rapportés dans le chapitre III, en simulant l'ensemble des cinétiques d'extraction réalisées par les modèles suivants:

- Modèle I de Babu et al [3]
- Modèle II de Milojević et al [2]
- Modèle III de Sovova et al [5]

7.1. Simulation des cinétiques d'extraction par hydrodistillation

7.1.1. Extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L.

Nous avons appliqué les trois derniers modèles pour simuler les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle des feuilles de *Salvia officinallis* L. pour les différents rapports MV/eau étudiés.

Les résultats sont portés sur les figures ci-dessous et les paramètres des modèles exploités sont résumés dans le tableau 7.1.

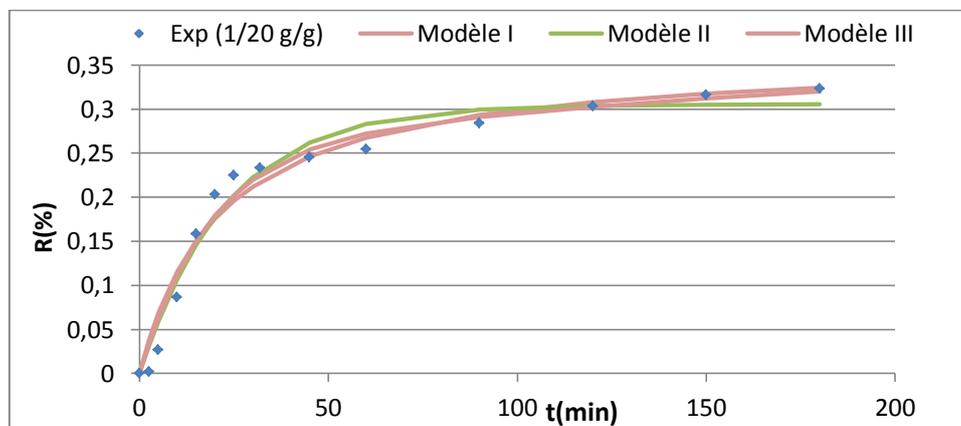


Figure 7.1. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. pour un rapport MV/eau de 1/20 (g/g).

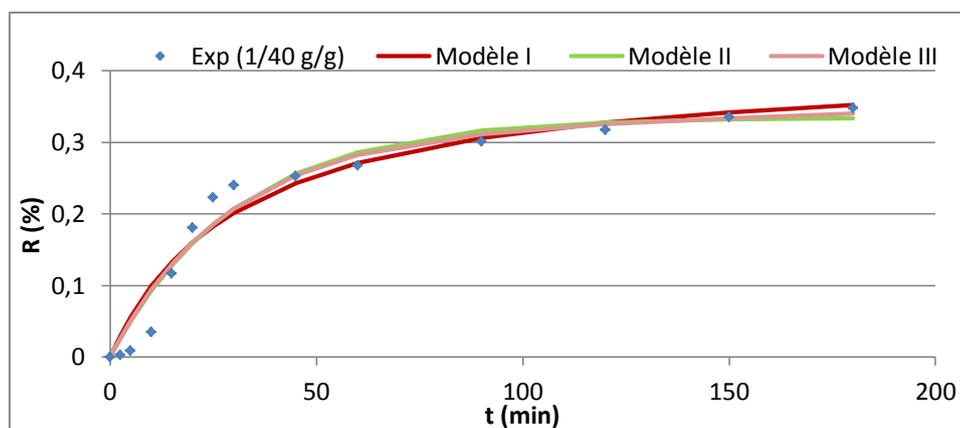


Figure 7.2. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. pour un rapport MV/eau de 1/40 (g/g).

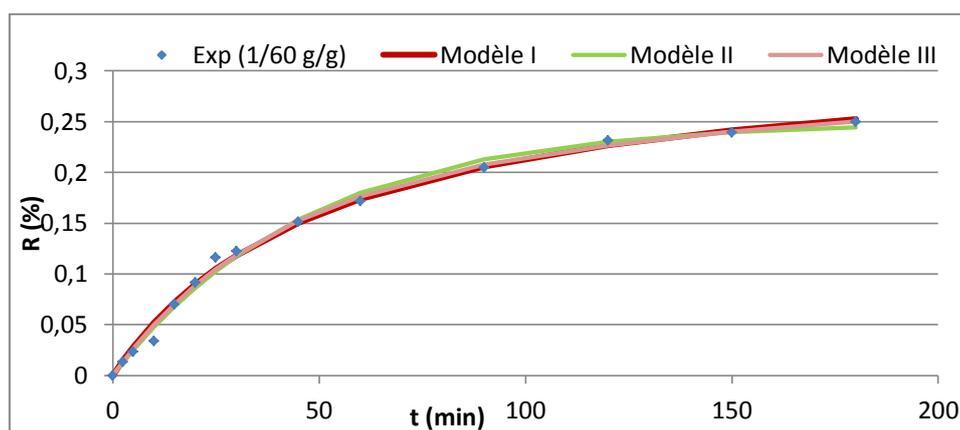


Figure 7.3. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. pour un rapport MV/eau de 1/60 (g/g).

Tableau 7.1. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. par hydrodistillation.

Modèles	Rapport MV/eau (g/g)	Paramètres				
		$y_{\infty}(\%)$	$b'(min)$	R^2		
Modèle I	1 /20	0,3624	21,25	0,9608		
	1 /40	0,4144	31,78	0,9493		
	1 /60	0,3264	52,72	0,9946		
Modèle II	1 /20	0,3053	$2,14 \cdot 10^{-9}$	0,04347	0,9681	
	1 /40	0,3345	$3,77 \cdot 10^{-14}$	0,00323	0,9573	
	1 /60	0,2500	$4,50 \cdot 10^{-5}$	0,02113	0,9941	
Modèle III	1 /20	0,3981	0,3566	0,003333	0,05466	0,9725
	1 /40	0,4524	0,3291	0,001603	0,03600	0,9580
	1 /60	0,3096	0,4445	0,004759	0,02926	0,9953

Nous remarquons que la simulation des différentes cinétiques d'extraction a donné de bons résultats en utilisant les trois modèles.

Par ailleurs, les valeurs du paramètre b du modèle II sont très faibles pour les feuilles de sauge connues pour leurs poils sécréteurs et leurs structures facilement accessibles à la vapeur. Cette constatation remet en question le sens physique de ce paramètre qui ne traduit pas, dans ce cas, la facilité d'accès.

7.1.2. Extraction de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L.

❖ Cas de l'huile essentielle extraite à partir des feuilles de *Pistacia lentiscus* L.

Les simulations des cinétiques d'extraction par des différents modèles sont portées sur les figures ci-dessous.

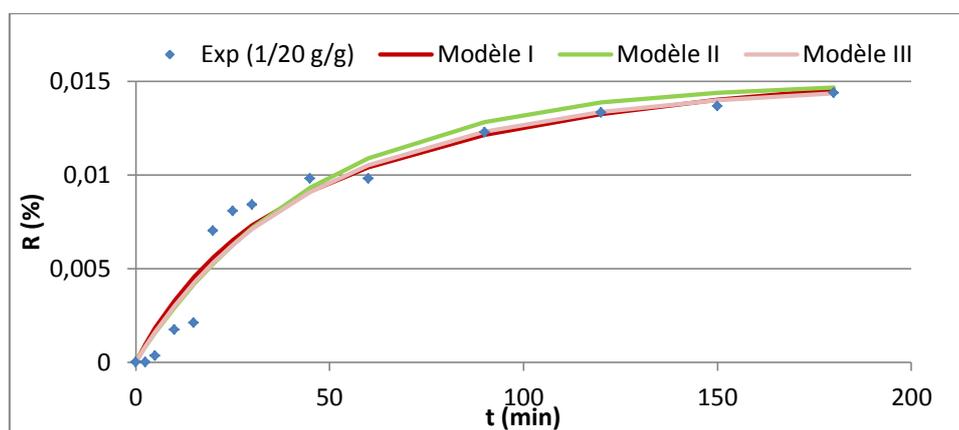


Figure 7.4. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L. pour un rapport MV/eau de 1/20 (g/g).

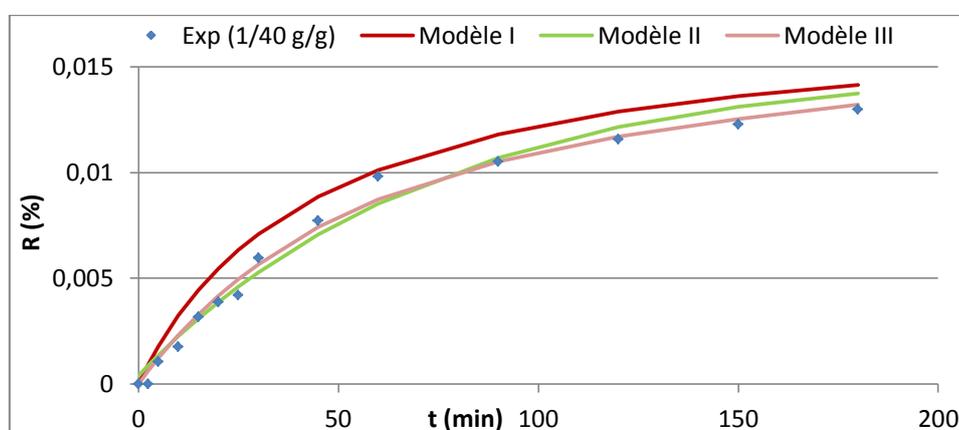


Figure 7.5. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L. pour un rapport MV/eau de 1/40 (g/g).

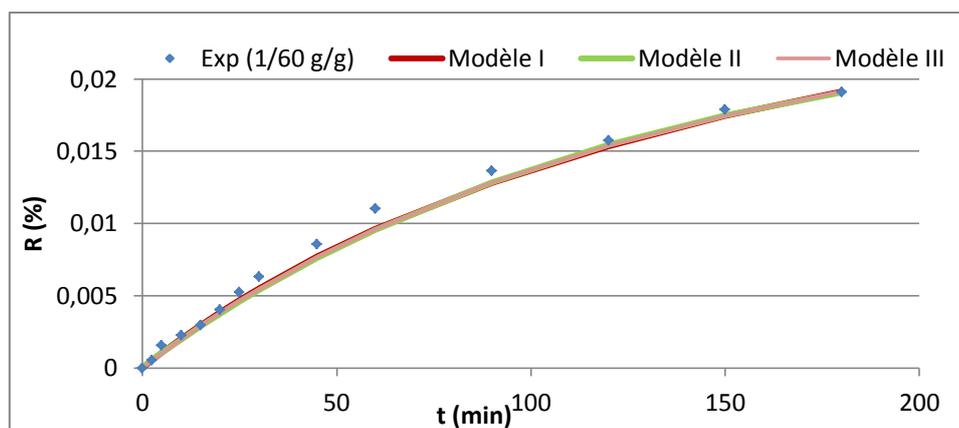


Figure 7.6. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L. pour un rapport MV/eau de 1/60 (g/g).

Tableau 7.2. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction de l'HE des feuilles de *Pistacialentiscus*L.

Modèles	Rapport MV /eau (g/g)	Paramètres				
		$y_{\infty}(\%)$	$b'(min)$	R^2		
Modèle I	1 /20	0,01819	44,67	0,9519		
	1 /40	0,01767	62,44	0,9867		
	1 /60	0,03795	176,5	0,9922		
Modèle II		$y_{\infty}(\%)$	b	$K(min^{-1})$	R^2	
	1/20	0,01500	$2,14 \cdot 10^{-9}$	0,04347	0,9681	
	1/40	0,01500	$2,64 \cdot 10^{-2}$	0,01360	0,9807	
	1/60	0,02496	$2,56 \cdot 10^{-3}$	0,00802	0,9914	
Modèle III		$y_{\infty}(\%)$	f	$K_1(min^{-1})$	$K_2(min^{-1})$	R^2
	1/20	0,01500	0,3111	0,03996	0,01559	0,9564
	1/40	0,01768	0,5098	0,00399	0,02562	0,9868
	1/60	0,03041	0,6560	0,00370	0,01290	0,9920

Nous pouvons constater que les modèles ont globalement bien simulé les cinétiques des différents rapports MV/eau (g/g).

Encore une fois, pour le modèle II, la valeur du paramètre b n'est pas en accord avec sa signification dans le cas du rapport 1/20 (g/g) contrairement aux autres rapports. Ce paramètre doit être de même ordre de grandeur étant donné qu'il caractérise la même espèce végétale.

Le modèle III a très bien simulé les points expérimentaux pour les trois rapports (eau/ MV) étudiés. La variation de la fraction f de l'huile superficielle varie linéairement avec le rapport (eau/ MV) ($R^2 = 0,9923$).

❖ Cas de l'huile essentielle extraite à partir des feuilles et tiges de *Pistacia lentiscus* L.

L'huile essentielle a été extraite en utilisant 100g de matière végétale constituée principalement de feuilles et de tiges de *Pistacia lentiscus* L. L'hydrodistillation a été menée à un débit spécifique de $0,08 \text{ g.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

La cinétique de l'extraction et les courbes simulées enregistrées en utilisant les différents modèles sont rapportées sur la figure 7.7.

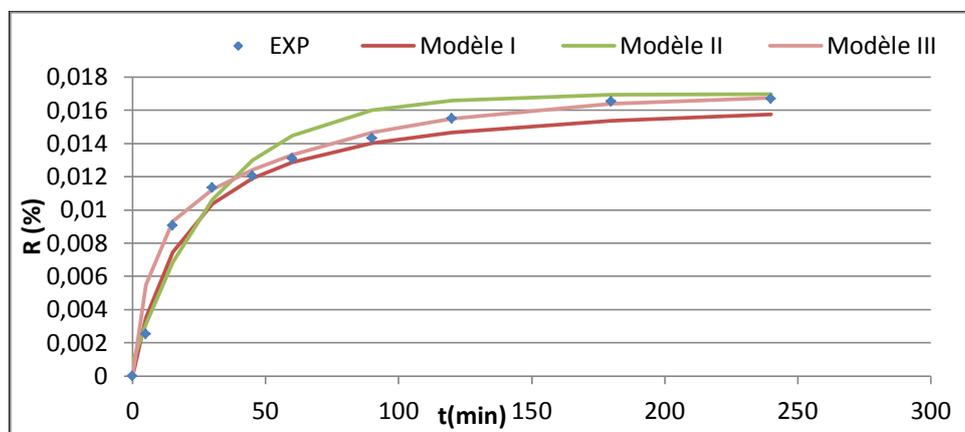


Figure 7.7. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L.

Tableau 7.3. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle des feuilles et tiges de *Pistacia lentiscus* L.[163].

Modèles	Paramètres				
	Modèle I	$y_{\infty}(\%)$	$b'(min)$		R^2
	0,0178	19,15		0,9856	
Modèle II	$y_{\infty}(\%)$	b	$K(min^{-1})$		R^2
	0,0167	0,0487	0,031		0,9510
Modèle III	$y_{\infty}(\%)$	f	$K_1(min^{-1})$	$K_2(min^{-1})$	R^2
	0,017	0,47	0,186	0,015	0,9980

Dans le cas de l'extraction de l'huile essentielle des feuilles et des tiges de *Pistacia lentiscus* L., nous remarquons que le modèle III, à double constantes de temps, offre une meilleure simulation des points expérimentaux.

7.1.3. Extraction de l'huile essentielle de *Coriandrum Sativum* L.

Les résultats des différentes simulations sont rapportés dans les figures suivantes :

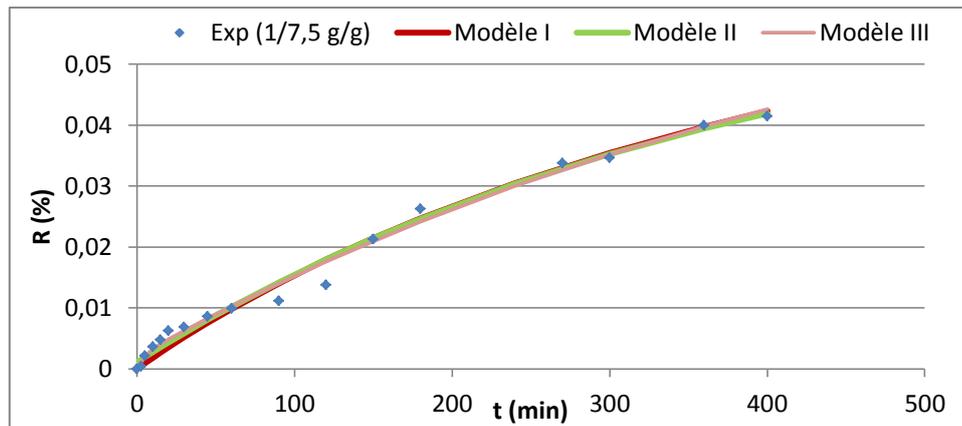


Figure 7.8. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Coriandrum Sativum* L. pour un rapport MV/eau de (1/7,5 g/g).

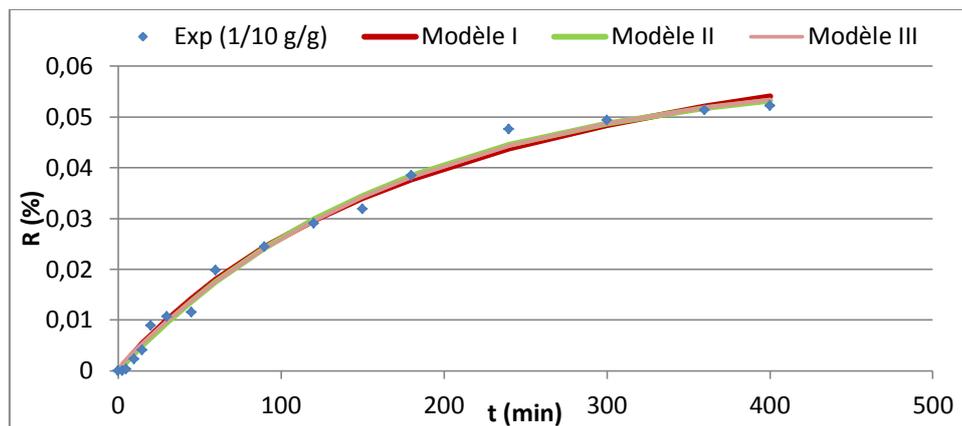


Figure 7.9. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Coriandrum Sativum* L. pour un rapport MV/eau de (1/10 g/g).

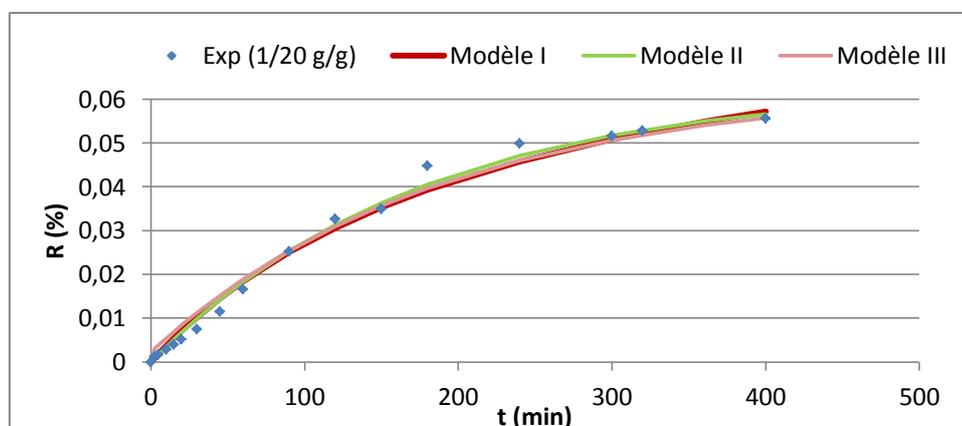


Figure 7.10. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Coriandrum Sativum* L. pour un rapport MV/eau de (1/20 g/g).

Tableau 7.4. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Coriandrum Sativum* L. par hydrodistillation.

Modèles	Rapport MV /eau (g/g)	Paramètres				
Modèle I		$y_{\infty}(\%)$	$b'(min)$		R^2	
	1/7,5	0,1015	559		0,9814	
	1/10	0,0837	219,3		0,9923	
	1/20	0,0910	237		0,9884	
Modèle II		$y_{\infty}(\%)$	b	$K(min^{-1})$		R^2
	1/7,5	0,0648	$1,747 \cdot 10^{-2}$	0,002562		0,9842
	1 /10	0,0587	$2,663 \cdot 10^{-4}$	0,005901		0,9934
	1 /20	0,0629	$7,119 \cdot 10^{-6}$	0,00575		0,9920
Modèle III		$y_{\infty}(\%)$	f	$K_1(min^{-1})$	$K_2(min^{-1})$	R^2
	1 /7,5	0,0781	0,02619	0,2225	0,00191	0,9857
	1 /10	0,0597	0,01138	7,964	0,00560	0,9909
	1 /20	0,0628	0,04578	7,453	0,00533	0,9810

Dans le cas de l'extraction des huiles essentielles des graines de coriandre, l'ensemble des modèles ont donné de bonnes simulations des cinétiques étudiées.

La simulation avec le modèle II a permis d'enregistrer des valeurs du paramètre b très faibles. Ce qui signifie que la cinétique d'extraction serait plutôt gouvernée par un phénomène diffusionnel et que l'huile se trouverait dans les structures internes des graines de coriandre.

Le modèle III, donne des valeurs de la fraction de l'huile superficielle f très faible, voire négligeable (<5%). Ce résultat est totalement en adéquation avec la structure des graines qui est endogène. Néanmoins, le rapport des deux constantes de temps K_2/K_1 est très élevé, ce qui réduit ce modèle à un modèle simple du pseudo premier ordre.

7.2. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. par entrainement à la vapeur d'eau.

Nous avons porté sur les figures ci-dessous les résultats de simulation des différentes cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. par entrainement à la vapeur d'eau. Les paramètres des modèles sont résumés dans le tableau 7.5.

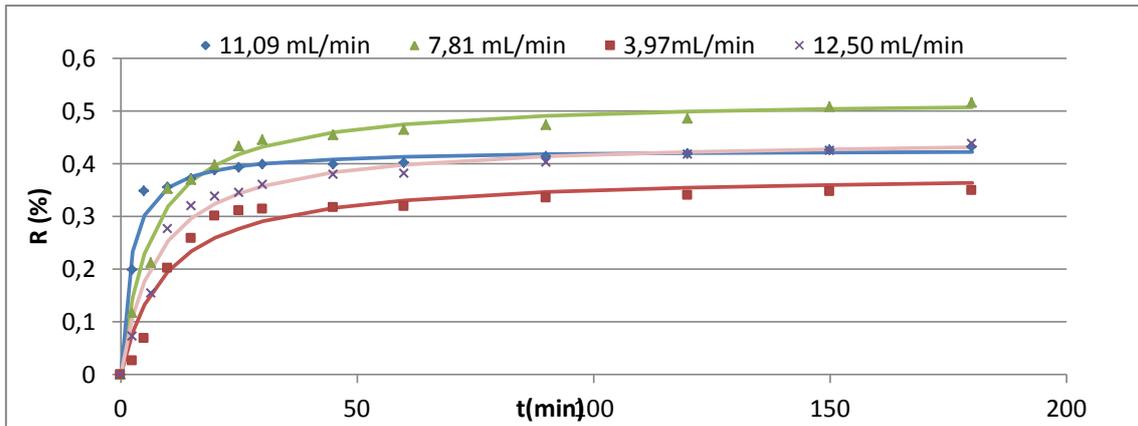


Figure 7.11. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. par le modèle I.

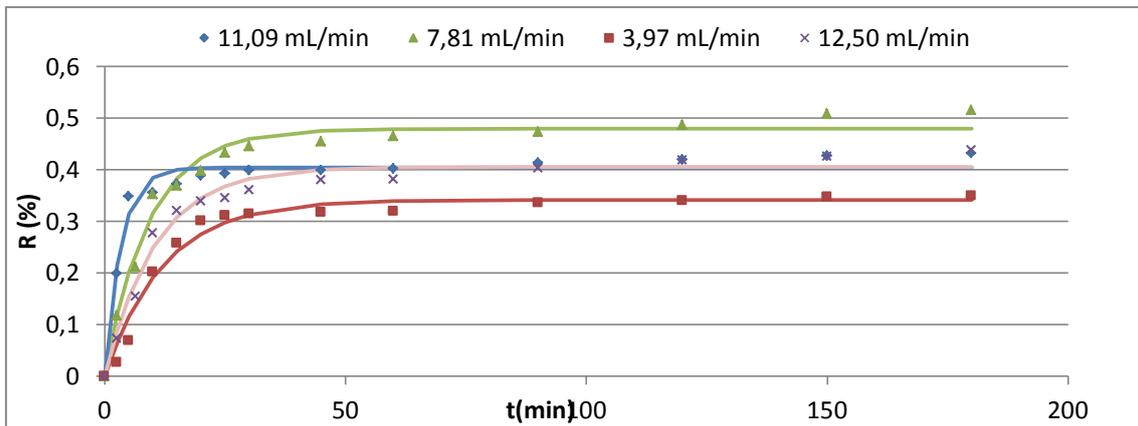


Figure 7.12. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. par le modèle II.

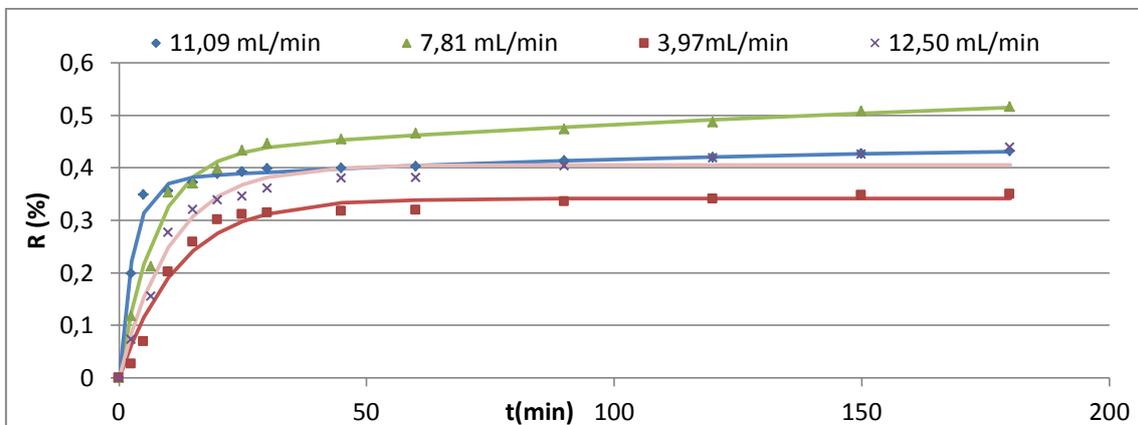


Figure 7.13. Simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. par le modèle III.

Tableau 7.5. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de *Salvia officinallis* L. par entrainement à la vapeur d'eau.

Modèles	Débit (mL/min)	Paramètres				
Modèle I		y_{∞} (%)	b' (min)		R^2	
	3,97	0,3827	9,519		0,9425	
	7,81	0,5257	6,458		0,9894	
	11,09	0,4274	2,072		0,9789	
	12,50	0,4496	7,739		0,9848	
Modèle II		y_{∞} (%)	B	K (min^{-1})		R^2
	3,97	0,3414	$4,60 \cdot 10^{-13}$	0,0824		0,9705
	7,81	0,4796	$2,02 \cdot 10^{-2}$	0,1056		0,9726
	11,09	0,4042	$1,2210^{-4}$	0,3016		0,9720
	12,50	0,4053	$8,87 \cdot 10^{-8}$	0,0954		0,9806
Modèle III		y_{∞} (%)	f	K_1 (min^{-1})	K_2 (min^{-1})	R^2
	3,97	0,3410	0,4513	0,0825	0,0825	0,9728
	7,81	0,5999	0,2908	0,0039	0,1392	0,9958
	11,09	0,4435	0,1547	0,0092	0,3544	0,9882
	12,50	0,5582	0,3614	0,0028	0,1229	0,9945

Malgré une bonne simulation des points expérimentaux des cinétiques d'extraction de l'huile essentielle par entrainement à la vapeur pour les différents débits considérés, nous remarquons que les valeurs du paramètre b (modèle II) ne sont pas du même ordre de grandeur. Nous enregistrons également des valeurs très faibles ($4,60 \cdot 10^{-13}$ et $8,87 \cdot 10^{-8}$) ne reflétant pas ainsi la facilité d'accès au soluté.

Par ailleurs, les valeurs des paramètres du modèle III portés dans le tableau ont montré que ce modèle à double cinétiques pouvait être simplifié en une cinétique du premier ordre qui traduit un phénomène de diffusion.

De ce fait, les paramètres des différents modèles sont à prendre avec beaucoup de précautions malgré une parfaite concordance entre les résultats expérimentaux et simulés.

7.3. Simulation des cinétiques d'extraction par solvant volatil

Nous avons essayé d'élargir l'application des différents modèles de transfert de matière à des cinétiques obtenues par le procédé d'extraction par solvant volatil.

Afin de disposer d'informations cinétiques sur l'extraction par solvant, nous avons mené à l'échelle laboratoire plusieurs essais d'extraction en charge dispersée sur des échantillons de fruits de coriandre, feuilles de sauge et feuilles de pistachiers.

Le suivi de l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide (éthanol) en fonction de la durée de contact solvant-matière végétale a été réalisé au moyen d'un dispositif expérimental constitué principalement d'un ballon à deux cols (1L), surmonté d'un réfrigérant à reflux, placé dans un bain thermostaté ($T=25^{\circ}\text{C}$) et reposant sur une plaque d'agitation magnétique ($w = 500\text{tr}/\text{min}$).

Les essais d'extraction ont été réalisés en considérant des hydromodules de 3 L/kg, 15 L/kg et 20 L/kg respectivement pour l'extraction des graines de coriandre, des feuilles de sauge et des feuilles de pistachier.

Les cinétiques d'extraction des essences végétales ainsi que les simulations de ces dernières par les différents modèles sont représentées sur les figures ci-dessous :

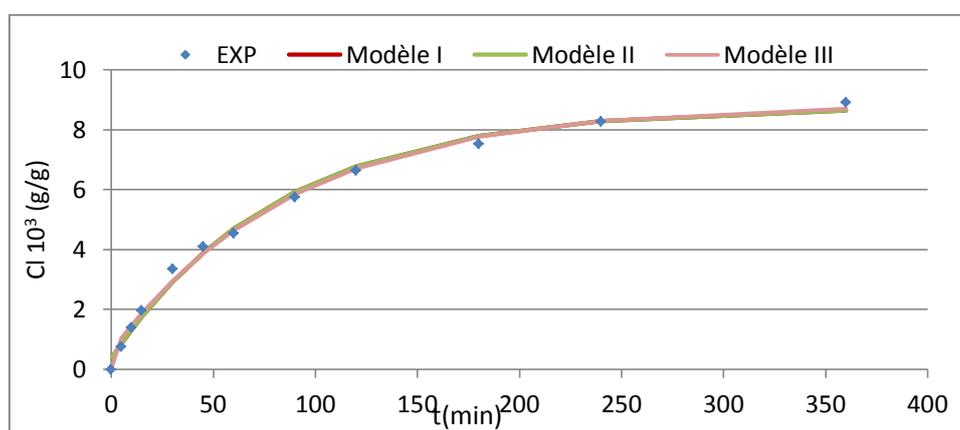


Figure 7.14. Simulation de la cinétique d'extraction de l'essence de *Coriandrum Sativum* L. par les différents modèles.

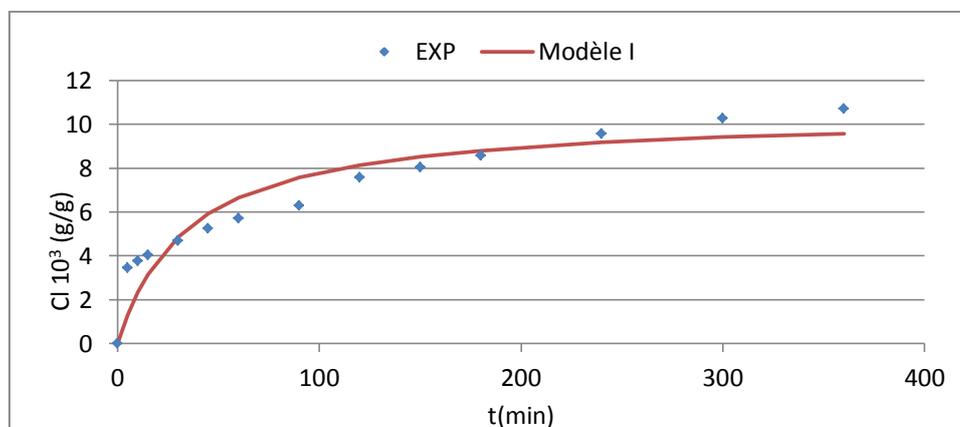


Figure 7.15. Simulation de la cinétique d'extraction de l'essence de *Salvia officinalis* L. par le modèle I.

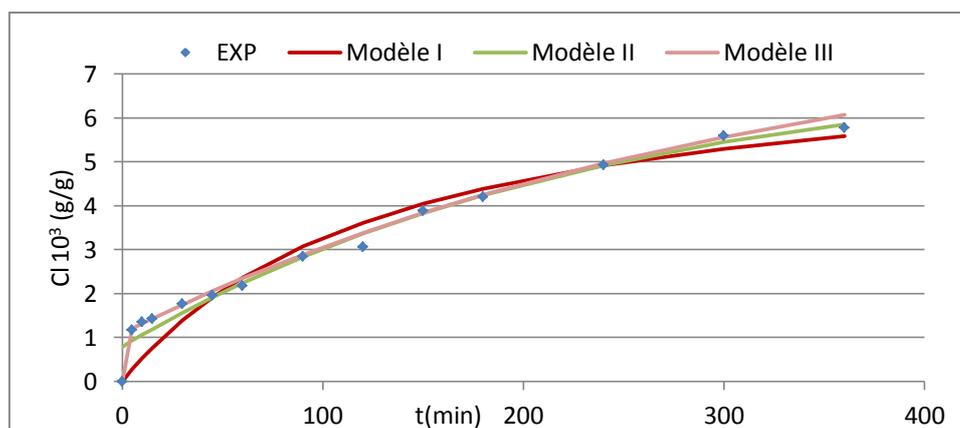


Figure 7.16. Simulation de la cinétique d'extraction de l'essence de *Pistacia lentiscus* L. par les différents modèles.

Tableau 7.6. Paramètres des modèles après simulation des cinétiques d'extraction à l'éthanol.

Modèles	Essence extraite	Paramètres				
Modèle		$C_{\infty} 10^3$ (g/g)	b' (min)	R^2		
	Coriandre	10,64	72,33	0,9980		
	Sauge	10,5	34,77	0,8881		
	Pistachier	7,692	135,50	0,9359		
Modèle II		$C_{\infty} 10^3$ (g/g)	b	k (min^{-1})	R^2	
	Coriandre	8,742	0,0425	$1,21 \cdot 10^{-2}$	0,9936	
	Sauge	Pas de convergence				
	Pistachier	7,278	0,1086	$4,215 \cdot 10^{-3}$	0,9756	
Modèle III		$C_{\infty} 10^3$ (g/g)	f	k_1 (min^{-1})	k_2 (min^{-1})	R^2
	Coriandre	8,847	0,0671	9,199	$1,123 \cdot 10^{-2}$	0,9958
	Sauge	Pas de convergence				
	Pistachier	8,531	0,1282	0,9285	$3,066 \cdot 10^{-3}$	0,9963

Les résultats montrent que pour l'extraction des essences de graines de coriandre, les trois modèles offrent une très bonne simulation des résultats expérimentaux ($R^2 \geq 0.993$) malgré que les concentrations à l'équilibre soient loin de la valeur enregistrée expérimentalement.

Concernant la sauge, la cinétique générée par le modèle I s'écarte des points expérimentaux alors que les deux autres modèles ne pouvaient être appliqués vu le problème de convergence rencontré.

S'agissant du pistachier, les modèles II et III ont mené à de bonnes simulations de la cinétique d'extraction, contrairement au premier modèle empirique ayant montré de moins bons

résultats. Néanmoins, les paramètres du modèle III réduisent ce dernier en une cinétique du premier ordre.

Conclusion

Trois modèles mathématiques, basés sur des approches différentes, ont été appliqués pour simuler au mieux les cinétiques obtenues en utilisant différents procédés d'extraction d'essences et d'huiles essentielles contenues dans les feuilles de *Salvia officinallis* L., les feuilles de *Pistacia lentiscus* L. et les graines de *Coriandrum Sativum* L.

Bien qu'il ait une parfaite concordance entre les cinétiques d'extraction et celles simulées par les modèles de transfert de matière étudiés, les paramètres de ces derniers sont à prendre avec beaucoup de précautions car ils s'écartent, dans la majorité des cas, de leurs significations.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux de recherche entrepris au cours de ce projet de thèse ont porté sur la modélisation de transfert de matière dans les solides d'origine végétale.

L'objectif visé par ce travail est d'étudier les procédés d'extraction conventionnels et leurs applications à la récupération des extraits végétaux de *Salvia officinalis* L., *Pistacialentiscus* L. et de *Coriandrum Sativum* L. Nous avons ainsi abordé au cours de cette étude deux aspects: le premier consacré à l'évaluation de l'influence des paramètres sur le rendement des extraits, alors que le second a été dévolu à la modélisation du phénomène de transfert de matière mis en jeu lors de l'extraction par ces procédés.

La majorité des travaux entrepris considèrent que lors de l'extraction des huiles essentielles, le phénomène qui régit le transfert de matière est purement diffusionnel. Toutefois, les équations basées sur la diffusion dans le solide végétal, de structure très complexe, n'expliquent pas fidèlement certains comportements cinétiques et la variation du rendement en huile essentielle en fonction des paramètres opératoires.

Dans un premier temps, nous avons montré que lors de l'extraction par hydrodistillation, la variation du rapport (quantité de matière végétale/ quantité d'eau) n'a pas la même influence sur le rendement global des huiles essentielles obtenues à partir des trois espèces végétales possédant différentes compositions chimiques. De ce fait, cette différence dans la variation du rendement global pourrait être liée à la nature des constituants du soluté n'ayant pas la même affinité avec la phase aqueuse (l'eau).

Nous avons également montré que la concentration en constituants odorants présents dans les eaux de condensation est plus élevée lorsque la teneur en eau est importante.

Dans le cas de l'extraction des huiles essentielles de *Salvia officinalis* L., par entraînement à la vapeur d'eau, la cinétique et le rendement de l'extraction sont affectés par l'augmentation du débit de vapeur d'eau. Cette étude a permis de conclure que le débit de vapeur (7,81mL/min) permet d'augmenter la capacité du système à extraire l'huile essentielle localisée à la surface de la plante, de libérer l'huile et de la forcer à diffuser à travers les particules végétales. Ce qui conduit à une augmentation du taux initial d'extraction et du rendement global. Par ailleurs, un débit de vapeur plus élevé, diminue le temps de contact entre les deux phases solide et vapeur pour ainsi baisser le rendement global.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse de l'huile essentielle extraite par hydrodistillation des feuilles *Salvia officinalis* L., récoltées dans la forêt de Bainem (région d'Alger), a révélé une composition chimique qui diffère de celle rapportée dans la littérature. Ce qui laisse suggérer que nous sommes probablement en présence d'un nouveau chémotype de *Pistacia lentiscus* L.

S'agissant de l'extraction par solvant volatil (éthanol), nous avons étudié l'effet de la variation de l'hydromodule sur les propriétés d'équilibre (concentration et coefficient de partage). Il en ressort que la quantité de l'essence de *Coriandrum Sativum* L. et de *Salvia officinalis* L. obtenue est d'autant plus importante lorsque la fraction du solvant dans le système est élevée. Nous avons montré que dans le cas de valeurs d'hydromodule trop élevées (système fortement dilué), les concentrations en soluté à l'équilibre sont faibles et les courbes d'équilibre peuvent être assimilées à des droites caractérisées par un coefficient de partage constant. Tandis que pour des concentrations plus élevées, nous avons proposé des corrélations traduisant la variation du coefficient de partage en fonction de l'hydromodule.

La simulation des cinétiques d'extraction des huiles essentielles est nécessaire pour une meilleure maîtrise des procédés d'extraction. Ainsi, nous avons simulé les cinétiques d'extraction obtenues par hydrodistillation, entraînement à la vapeur d'eau et extraction par solvant volatil avec trois modèles de transfert de matière basés sur des approches différentes. Un premier modèle empirique, un second du pseudo-premier ordre et un troisième modèle à deux constantes de temps.

Il en ressort des résultats obtenus que même si ces modèles offraient de bonnes simulations, la variation des paramètres des modèles avec les conditions opératoires n'est pas toujours en accord avec leurs sens physique. Dans la plus part des cas, les valeurs des constantes de vitesse (k_1 et k_2) obtenues, ont montré que le modèle constitué de deux cinétiques pouvait être simplifié en une cinétique du premier ordre qui traduit un phénomène purement diffusionnel. De ce fait, un modèle du pseudo premier ordre suffit pour modéliser le transfert de matière dans les procédés classiques.

Loin d'avoir apporté toutes les réponses aux questions soulevées, ce travail mériterait d'être poursuivi par une étude analytique afin de déterminer l'influence des paramètres opératoires étudiés sur la composition des huiles essentielles et des extraits obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Koul, V. K. 2004. Steam distillation of lemon grass (*Cymbopogon*).»*Indian Journal of Chemical Technology*. 11, 135-139.
- [2] Milojevic, S.Z, Stojanovic, T.D., Palic, R., Lazic, M.L ,et Veljkovic, V.B. 2008. Kinetics of distillation of essential oil from comminuted. *Biochemical Engineering Journal*. 39, 547-553.
- [3] Babu, G. D., Singh, B. 2009. Simulation of *Eucalyptus cinerea* oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production. *Biochemical Engineering Journal*. 44, 226-231
- [4] Benyoussef, E.H., Hasni, S., Belabbes, R., Bessiere, J.M. 2002. Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction. *Chemical Engineering Journal*. 85, 1-5.
- [5] Sovova, H., Aleksovski, S. A. 2006. Mathematical model for hydrodistillation of essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*. 21, 881-889.
- [6] Cerpa, M., Mato, R., Cocero, M. 2008. Modeling Steam Distillation of Essential. Application to Lavandin Super Oil. *AIChE Journal*. 54, 4, 907-917.
- [7] Xavier, V.B., Vargas, R.M.F., Cassel, E., Lucas, A.M., Santos, M.A., Mondinc, C.A. 2011. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis spp.* by steam distillation. *Industrial Crops and Products*. 33, 599-604.
- [8] Benyoussef, E.H., Saibi, S. 2013. Influence of essential oil composition on water distillation kinetics. *Flavour and Fragrance Journal*. 28, 300-308.
- [9] Milojevic, S. Z., Radosavljevic, D.B., Pavicevic, V.P., Pejanovic, S., Veljovic, V. B. 2013. Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials. *Hem. Ind.* 67, 5, 843-859.
- [10] Roulier, G., Roulier, A. 2005. *Les huiles essentielles pour votre santé: guide pratique d'aromathérapie et d'aromachologie: propriétés, indications et conseils d'utilisation des essences de plantes*. Dangles.
- [11] Grosjean, N. 2010. *Les huiles essentielles*. Eyrolles.
- [12] Başer, K. H. C., Demirci, F. 2007. *Chemistry of Essential Oils. Flavours and fragrances: chemistry, bioprocessing and sustainability*. 43-86.
- [13] AFNOR. 1980. *Association Française de Normalisation*, Paris.

Références bibliographiques

- [14] König, W. A., Rieck, A., Hardt, I., Gehrcke, B., Kubeczka, K. H., Muhle, H. 2005. Enantiomeric composition of the chiral constituents of essential oils. Part 2: Sesquiterpene hydrocarbons. *Journal of high resolution chromatography*. 17, 315-320.
- [15] Willem, J. P. 2002. *Les huiles essentielles: médecine d'avenir*. Éd. du Dauphin.
- [16] Gilly, G. 2005. *Les plantes aromatiques et les huiles essentielles à Grasse : botanique, culture, chimie, production et marché*. Edition L'Harmattan.
- [17] Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M. 2008. Biological effects of essential oils – a review. *Food and chemical toxicology*. 46, 446-475.
- [18] Degenhardt, J., Kollner, T.G., Gershenzon, J. 2009. Monoterpene and sesquiterpene synthesis and the origin of terpene skeletal diversity in plants. *Phytochemistry*. 70, 1621-1637.
- [19] Lamarti, A., Badoc, A., Deffieux, G., Carde, J. 1994. Biogénèse des Monoterpènes II – La chaîne isoprénique. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*. 133, 79-99.
- [20] Fahlbusch, K.G., Hammerschmidt, F.J., Panten, J., Pickenhagen, W., Schatkowski, D., Bauer, K., Garbe, D., Surburg, H. 2002. *Flavors and fragrances*. Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry.
- [21] Zhiri, A., Baudoux, D. 2005. *Huiles essentielles chémotypées et leurs synergies*. Edition Inspir Development.
- [22] Lubbe, A., Verpoorte, R. 2011. Cultivation of medicinal and aromatic plants for specialty industrial materials. *Industrial Crops and products*. 34, 1, 785-801.
- [23] Viuda-Martos, M., Ruiz Navajas, Y., Sánchez Zapata, E., Fernández-López, J., Pérez-Álvarez, J. A. 2009. Antioxidant activity of essential oils of five spice plants widely used in a Mediterranean diet. *Flavour and Fragrance Journal*. 25, 13-19.
- [24] Fisher, K., Phillips, C. 2008. Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer? *Trends in Food Science Technology*. 19, 156-164.
- [25] Iqbal, M. 1993. *International trade in non-wood forest products: An overview*. Food and Agriculture Organization of the United Nation. Rome.
- [26] Başer, K. H. C., Buchbauer, G. 2009. *Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications*. CRC.
- [27] Secretaria de Comercio y Relaciones económicas internacionales. 2004. *Análisis de la tendencia del mercado internacional de aceites esenciales*, 24.

Références bibliographiques

- [28] FAO. 2012. L'état des ressources génétiques forestières mondiales. Rapport national Algérie. Rome.
- [29] INRAA. 2006. L'état des ressources phytogénétiques pour l'alimentation et l'agriculture. Rapport national. Algérie.
- [30] Garneau, F.X., Collin, G.J. 2005. Huile essentielle de la plante à la commercialisation : manuel pratique corporation Laseve, université du Québec à Chicoutimi.
- [31] Handa, S. 2008. An Overview of extraction techniques for medicinal and aromatic plants. *Extraction technologies for medicinal and aromatic plants*. 21-52.
- [32] Von Rechenberg, C. 1910. *Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Öle durch Destillation* : (Grundzüge einer allgemeinen Destillationslehre). Staackmann.
- [33] Lagunez Rivera, L. 2006. Etude de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe. Thèse de doctorat. Toulouse.
- [34] Crouzet, J. 1996. *Arômes alimentaires*. Techniques de l'ingénieur, F 4 100, Paris.
- [35] Bruneton, J. 1999. *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*, 3e édition revue, Paris.
- [36] Marrouf, A., Tremblin, G. 2009. *Abrégé de biochimie appliquée*, EDP sciences.
- [37] Cabrol-Bass, D., Fernandez, X. Analyse des arômes. In : *Technique de l'ingénieur, traité Études de structure et caractérisation*. Paris: Technique de l'ingénieur, 323-333.
- [38] Camel, V. 2001. Recent extraction techniques for solid matrices-supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls. *Analyst*. 126,7, 1182-1193.
- [39] Wang, L., Weller, C.L. 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*. 17,6, 300-312.
- [40] Herrero, M., Mendiola, J.A., Cifuentes, A., Ibáñez, E. 2010. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *Journal of Chromatography A*. 1217,16, 2495-2511.
- [41] Tandon, S. 2008. *Distillation Technology for Essential Oils*. *Extraction Technologies for Medicinal and Aromatic Plants*. 115-126.
- [42] Anizon, J. Y., Lemaire, B., Surbled, M. 2003. Extraction assistée par micro-ondes. *Techniques de l'ingénieur. Agroalimentaire 2*, F3060-1.

Références bibliographiques

- [43] Stashenko, E.E., Jaramillo, B.E., Martinez, J.R. 2004. Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian *Xylopiaromatica* (Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1025, 105-113.
- [44] Sahraoui, N., Abert Vian, M., Bornard I., Boutekedjiret, C. et Chemat, F. 2008. Improved microwave steam distillation apparatus for isolation of essential oils Comparison with conventional steam distillation. *Journal of Chromatography A*. 1210 229-233.
- [45] Chemat, F., Smadja, J., Lucchesie, M.E. 2004. Solvent Free Micro-wave extraction of volatile natural compound. *Brevet Européen*, EP 1 439218 B.
- [46] Chemat, F., Lucchesi, M., Smadja, J., Favretto, L. et Colnaghi, G. 2006. Microwave accelerated steam distillation of essential oil from lavender: A rapid, clean and environmentally friendly approach. *AnalyticaChimicaActa*. 555, 157–160.
- [47] Farhat, A., Ginies, C., Romdhane, M., Chemat, F. 2009. Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy Experimental and theoretical study. *Journal of Chromatography A*. 1216, 5077-5085.
- [48] Craveiro, A.A, Matos, F.J.A., Alencar, J.W., Plumel, M.M. 1989. Microwave oven extraction of an essential oil. *Flavour and Fragrance Journal*. 4, 43, 44.
- [49] Mengal, P., Mompon, B. 1994. Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. *Brevet international*, WO 94/26853.
- [50] Le Hir, A., Chaumeil, J. C., Brossard, D. 2009. *Pharmacie galénique: bonnes pratiques de fabrication des médicaments*. Elsevier Masson.
- [51] Morel, J. M., Bruel, P., Labouyrie, V., Priolet, P. L., Liégard, L. 2010. Intérêt des huiles essentielles GAE® dans la prise en charge des affections virales des voies respiratoires en officine. *Phytothérapie* .8, 21-25.
- [52] Michel, T. 2011. *Nouvelles méthodologies d'extraction de fractionnement et d'identification: Application aux molécules bioactives de l'Argousier*. Thèse de l'Université d'Orléans, France.
- [53] Romdhane, M. 1993. *Extraction solide liquide sous ultrasons*. Thèse de doctorat l'INTP, France.
- [54] Mason, T. J., Chemat, F., Vinatoru, M. 2011. The Extraction of Natural Products using Ultrasound or Microwaves. *Current Organic Chemistry*. 237-247.

Références bibliographiques

- [55] Munir, A., Hensel, O. 2010. On-Farm Processing of Medicinal and Aromatic Plants by Solar Distillation System. *Biosystems Engineering*. 106, 3, 268 – 277.
- [56] Munir, A., Hensel, O. 2009. Biomass energy utilization in solar distillation system for essential oils extraction from herbs. Conference of international research on food security, natural resource management and rural development, University of Hamburg.
- [57] Munir, A., Hensel, O. 2010. Investigation of optimal thermal parameters for essential oils extraction using laboratory and solar distillation systems. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*. 12, 1, 107-114.
- [58] Munir, A., Hensel, O. Experimental results of essential oils extraction from herbs using solar energy.
- [59] Munir, A. 2010. Design, development and modeling of a solar distillation system for the processing of medicinal and aromatic plants. Thèse doctorat. Université de Kassel. Allemagne.
- [60] Afzal, A., Munir, A., Ghafoor, A., Alvarado, J.A. 2017. Development of hybrid solar distillation system for essential oil extraction. *Renewable Energy*. 113, 22-29.
- [61] Romero, E., Fuentes, S., Quiroga, V., Garcia, V., Iriarte, A., Saravia, L. 2007. Obtención de aceite esencial de comino utilizando concentrador solar. *Revista de la Asociación Argentina de Energías Renovables*. 11, 17-22.
- [62] Romero, E., Bistoni, S., Iriarte, A. 2011. Destilador de aceite esencial de comino con energía solar térmica. ensayos preliminares. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. 15, 941 - 944.
- [63] Benyoussef, E.H., Allouache, L., Nait-Sidi-Ahmed, A. 2009. Unité d'extraction d'huiles essentielles, fonctionnant aux énergies renouvelables et ne générant pas de rejets. «MOBILAB» Brevet d'invention N° 090352 INAPI Algérie.
- [64] Benyoussef, E.H., Bessah, R. 2014. Potential of renewable energies integration in an essential oil extraction process. *Applied Mechanics and Materials*. 492, 561-567.
- [65] Bali, N. 2015. Modélisation de transfert de matière dans les procédés d'extraction traditionnels. Master, Département Génie Chimique, ENP, Alger.
- [66] Bali, N., Belblidia, N. 2015. Intensification des procédés et modélisation de la consommation énergétique. Projet de fin d'étude, département Génie Chimique, ENP, Alger.

Références bibliographiques

- [67] Barros F.M.C, Almeida P.C, Scopel R, do Espirito Santo A.T, Aline Machado Lucas, Sérgio A. L. Bordignon, Cassel E, Rubem M. F. Vargas et Gilsane von Poser. 2016. Chromenes from *Ageratum conyzoides*: Steam distillation, supercritical extraction, and mathematical modeling, *Separation Science and Technology*. 51, 2, 307-315.
- [68] Sovová, H. J. 2012. Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times. *J. of Supercritical Fluids*. 66, 73- 79.
- [69] Hamouma, M., Belbessai, S. 2016. Etude des phénomènes de transfert lors des procédés d'extraction. Projet de fin d'étude, département Génie Chimique, ENP, Alger.
- [70] Hamouma, M. 2016. Approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles basée sur les phénomènes de surface. Application des courbes de percée (Sigmoides). Master, département Génie Chimique, ENP, Alger.
- [71] Belbessai, S. 2016. Approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles basée sur les phénomènes de surface. Application des cinétiques du 1er ordre et du 2nd ordre. Master, département Génie Chimique, ENP, Alger.
- [72] Charchari,S., Chafaa,I., Kassoussi,K., Boudina,N. May 2010. Glandular Trichomes, Secretary Cavities and Essential Oil of Sage (*Salvia officinalis* L.) *Journal of essential oil bearing plants JEOP*. 13,3 ,267-274
- [73] Zouaghi,N. 2001. Contribution à l'étude du procédé d'extraction de l'huile essentielle de graines de coriandre ». Application des résultats à l'échelle industrielle, Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [74] Nacer-Bey N. 2003. Etude des huiles essentielles de quelques plantes algériennes : Caractérisation et valorisation agronomique. Magister, I.N.A. Alger.
- [75] Black, P.1997. The folklore and cosmetic use of various of *Salvia* species. Chapter one. Ed White house, UK.
- [76] WICHTL, W., ANTON, R. 2003. Plantes thérapeutiques : tradition, pratique officinale, science et thérapeutique, 2ème édition, Ed TEC et DOC.
- [77] Akhondzadeh,S., Noroozian,M., Mohammadi,M & coll. 2003. *Salvia officinalis* L., extract in the treatment of patients with mild to moderate Alzheimer's disease: a double blind, randomized and placebo-controlled trial. *Journal of Clinical Pharmacy and Therapeutics*. 28, 53-59.

Références bibliographiques

- [78] Perry, E.K & coll. 1999. Medicinal plants and Alzheimer's disease: from ethnobotany to phytotherapy. *J. Pharm Pharmacol.* 51, 5, 527-34.
- [79] Corsi, G., Bottega, S. 1999. Glandular Hairs of *Salvia officinalis*: New Data on Morphology, Localization and Histochemistry in Relation to Function. *Annals of Botany.* 84, 657-664.
- [80] Porte, A., Godoy, R.L.O., Maia-Porte, L.H. 2013. Chemical composition of sage (*Salvia officinalis* L.) essential oil from the Rio de Janeiro State (Brazil). *Rev. Bras. Pl. Med., Campinas.* 15, 3, 438-441.
- [81] Pace, L., Piccaglia, R. 1995. Characterization of the essential oil of a wild italian endemic sage: *Salvia officinalis* L. var. *angustifolia* Ten. (Labiatae). *J. Essent. Oil Res.* 7, 443-446.
- [82] Couladis, M., Tzakou, O., Mimica-Dukić, N., Jančić, R., Stojanović, D. 2002. Essential oil of *Salvia officinalis* L. from Serbia and Montenegro. *Flavour Fragr J.* 17, 119-126.
- [83] Santos-Gomes, P.C., Fernandes-Ferreira, M. 2001. Organ and season-dependent variation in the essential oil composition of *Salvia officinalis* L. cultivated at two different sites. *J Agric Food Chem.* 49, 6, 2908-2916.
- [84] Tsankova, E.T., Konaktchiev, A.N., Genova, E.M. Constituents of essential oils from three *Salvia* species. 1994. *J. of Essential Oil Research.* 6, 375-378.
- [85] Fellah, S., Romdhane, M., Abderraba, M. 2006. Extraction des huiles essentielles de la *Salvia officinalis* L. Cueillie dans deux régions différentes de Tunisie. *J. Soc. Alger. Chim.* 16, 2, 193-202.
- [86] Said-Al Ahl, H et al. 2015. Quality of Sage (*Salvia officinalis* L.) Essential Oil Grown in Egypt. *International Journal of Plant Science and Ecology.* 1, 4, 119-123.
- [87] Craft, J.D., Satyal, P., Setzer, W. 2017. The Chemotaxonomy of Common Sage (*Salvia officinalis* L.) Based on the Volatile Constituents. *Medicines.* 4, 47.
- [88] Arraiza, M.P., Arrabal, C., López, J.V. 2012. Seasonal variation of essential oil yield and composition of sage (*Salvia officinalis* L.) grown in Castilla - La Mancha (Central Spain), *Not Bot Horti Agrobo.* 40, 2, 106-108.
- [89] Bouajaj, S., Benyamna, A., Bouamama, H., Romane, A., Falconieri, D., Piras, A., Marongiu, B. 2013. Antibacterial, allelopathic and antioxidant activities of essential oil of

Références bibliographiques

Salvia officinalis L. growing wild in the Atlas Mountains of Morocco, Natural Product Research: Formerly Natural Product Letters. 27, 18, 1673-1676.

[90] Baydar, H., Sangun, M.K., Erbas, S., Kara N. 2013. Comparison of aroma compounds in distilled and extracted products of sage (*Salvia officinalis* L.), Journal of Essential Oil Bearing Plants. 16, 1, 39-44.

[91] Dob, T., Berramdane, T., Dahmane, D., Benabdelkader, T., Chelghoum, C. 2007. Chemical composition of the essential oil of *Salvia officinalis* L. from Algeria. Chemistry of Natural Compounds. 43, 4, 491-494.

[92] Charchari, S., Abdelli, M. 2015. Enhanced Extraction by Hydrodistillation of Sage (*Salvia officinalis* L.) Essential Oil Using Water Solutions of Non-ionic Surfactants, Journal of Essential Oil Bearing Plants. 17, 6, 1094-1099.

[93] Fragiska, M. 2005. Wild and Cultivated Vegetables, Herbs and Spices in Greek Antiquity. Environmental Archaeology 10, 1, 73-82.

[94] Wichtl, M., Anton, R. 2003. Plantes thérapeutiques, tradition, pratique officinale. Science et thérapeutique. 2e édition, EM Inter/Tec & Doc éditions, Paris.

[95] Bruneton, J. 2009. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 4e édition, EM Inter/Tec & Doc. Paris.

[96] Tisserand, R., Young, R., Williamson, E.M. 2014. Safety of Essential Oil. A Guide for Health Care Professionals, Churchill Livingstone Elsevier editor, Edinburgh London New York Oxford Philadelphia

[97] Lawrence, B.M. 2012. Progress in essential oils. Perfumer Flavorist. 37, 42-43.

[98] Clifford, M-N. 2000. Miscellaneous phenols in foods and beverages nature, occurrence and dietary burden. J Sci Food Agric. 80, 1126-1137.

[99] Matasyoh, J.C., Maiyo, Z.C., Ngure, R.M., Chepkorir, R. 2009. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Coriandrum Sativum* L. Food Chemistr. 113, 526-529.

[100] Pharmacopée européenne . 6ème édition.

[101] Melo, E.A., Bion F.M., Filho, J.M., Guerra, N.B. 2003. In vivo antioxidant effect of aqueous and etheric coriander (*Coriandrum Sativum* L.) extracts. Eur J Lipid Sci Technol. 105, 483-487.

Références bibliographiques

- [102] Cherng, J.M., Chiang, W., Chiang, L.C. 2008. Immunomodulatory activities of common vegetables and spices of Umbelliferae and its related coumarins and flavonoids. *Food Chemistr.* 106, 3, 944-950.
- [103] Oganesyanyan, E.T, Nersesyanyan, Z.M, Parkhomenko, A. 2007. Chemical composition of the above-ground part of *Coriandrum Sativum* L. *Pharmaceut Chemistr J.* 41, 3, 149-537.
- [104] Ceska, O., Chaudhary, S.K., Warrington, P and all. 1988. Coriandrin, a novel highly photoactive compound isolated from *Coriandrum Sativum* L. *Phytochemistry.* 27, 2083-2087.
- [105] Potter, T.L., Fagerson, I.S. 1990. Composition of coriander leaf volatiles, American Chemical Society. *J. Agric. Food Chem.* 38, 2054-2056.
- [106] Lawrence, B.M. 1991. Progress in essential oils. *Perfumer flavorist.* 16, 49-51.
- [107] Halva, S., Hirvi, S., Makinen, S., Honkanen, E. 1986. Yield and glucosinolate of Mustard seeds and volatiles oils of Caraway seeds and Coriander fruit. Yield and volatile oils of Coriander fruit. *J Agric Sci.* 58, 169-172.
- [108] Dogan, A., Bayrak, A., Akgül, A. 1986. Studies on essential oil of the corander seeds grown in Turkey, Ankara Univ. Ziraat Fakült. *Yilligi.* 213-220.
- [109] Perineau, F., Ganou, L., Bessiere, J.M. 1991. Hydrodistillation de fruit de coriandre (*Coriandrum sativum* L.). *Parfums, cosmétiques, arômes.* 98, 79-84.
- [110] Msaada, K et all. 2007. Changes on essential oil composition of coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruits during three stages of maturity. *Food Chemistry.* 102, 4, 1131-1134.
- [111] Raal, A., Arak, E., Orav, A. 2004. Chemical composition of coriander seed essential oil and their conformity with EP standards *Agraarteadus.* 15, 234-239.
- [112] Shyamapada, M., Manisha, M. 2015. Coriander (*Coriandrum sativum* L.) essential oil: Chemistry and biological activity. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine.* 5, 6, 421-428.
- [113] Ravi, R., Prakash, M., Bhat, K. 2007. Characterization of coriander (*Coriandrum sativum* L.) oil samples. *Eur Food Res Technol.* 225, 367-374.
- [114] Soares, B.V., Morais, S.M., dos Santos Fontenelle, R.O., Queiroz, V.A., Vila-Nova, N.S., Pereira, C.M.C. 2012. Antifungal activity, toxicity and chemical composition of the essential oil of *Coriandrum sativum* L. fruits. *Molecules.* 17, 8439-8448.

Références bibliographiques

- [115] Pino, J.A., Rosado, A. 1996. Fuentes Chemical composition of the seed oil of *Coriandrum sativum* L. from Cuba J Essent Oil Res. 8, 97-98.
- [116] De Figueiredo, R.O., Marques, M-O-M., Nakagawa, J. 2004. Ming Composition of coriander essential oil from Brazil .Acta Hortic.629, 135-137.
- [117] Zoubiri, S., Baaliouamer. A. 2010. Essential oil composition of *Coriandrum sativum* seed cultivated in Algeria as food grains protectant. Food Chem. 122, 1226-1228.
- [118] Palevitch, D., Yaniv ,Z. 2000. Medicinal plants of the Holy Land, Modan Publishing House. 9-88.
- [119] Ouelmouhoub ,S. 2005. Gestion multi-usage et conservation du patrimoine forestier: cas des subéraies du Parc National d'El Kala (Algérie).
- [120] Kordali, S., Cakir, A., Zengin, H., Duru, M-E. 2003. Antifungal activities of the leaves of three Pistacia species grown in Turkey. Fitoterapia.74 ,164–167.
- [121] Said ,O., Khalil ,K., Fluder ,S., Azaizeh ,H. 2002. Ethnopharmacological survey of medicinal herbs in Israel, the Golan Heights and the West Bank region.Journal of Ethnopharmacology. 83, 251-265.
- [122] Assimopoulou, A-N., Zlatanov, S-N., Papageorgiou, V-P. 2005. Antioxidant activity of natural resins and bioactive triterpenes in oil substrates. Food Chemistry.92,721-727.
- [123] Marner,F.J., Freyer A., Lex, J. 1991.Triterpenoids from gum mastic, the resin of Pistacia Lentiscus.Phytochemistry.30, 3709-3712.
- [124] Papageorgiou,V.P., Bakola, Christianopoulou, N.M., Apazidou, K. 1997. Gas chromatographymass spectroscopic analysis of the acidic triterpenic fraction of mastic gum.Journal of Chromatography. 729, 263-273.
- [125] Taleb-Toudert, K. 2015.Extraction et caractérisation des huiles essentielles de dix plantes aromatiques provenant de la région de Kabylie (Nord Algérien). Evaluation de leurs effets sur la bruche du niébé *Callosobruchus maculatus* (Coleoptera : Bruchidae). Thèse de Doctorat. UMMTO, Algérie.
- [126] Hassan Amhamdi, H., Aouinti, F., Wathelet, J.P., Elbachiri, A. 2009.Chemical Composition of the Essential Oil of *Pistacia lentiscus* L. from Eastern Morocco.Rec. Nat. Prod. 3,2,90- 95

Références bibliographiques

- [127] Lamiri, A., Lahloui, S., Benjilali, B., Berrada, M. 2001. Insecticidal effects of essential oils against Hessian fly, *Mayetiola destructor* (Say). *Field Crops Res.* 71, 9-15.
- [128] 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, 79-88.
- [129] Mecherara-Idjeri, S., Hassani, A., Castola, V., Casanova, J. 2008. Composition and chemical variability of the essential oil from *Pistacia lentiscus* L. growing wild in Algeria Part 1: Leaf oil. *J. Essent. oil Res.* 20, 32-38.
- [130] Zrira, S., Elamrani, A., Benjilali, B. 2003. Chemical composition of the essential oil of *Pistacia lentiscus* L. from Morocco-a seasonal variation, *Flavour Fragr. J.* 18, 475-480.
- [131] Dob, T., Dahmane, D., Chelghoum, C. 2006. Chemical composition of the essential oils of *Pistacia lentiscus* L. from Algeria. *J. Essent. oil Res.* 18, 335-338.
- [132] Arabi, A et al. 2017. Chemical composition and antibacterial activity of essential oil from leaves and twigs of *pistacia lentiscus* growing in Mostaganem, province (Algeria). *IJB.* 10, 5, 146-158.
- [133] Ben Douissa, F., Hayder, N., Chekir-Ghedira, L., Hammami, M., Ghedira, K., Mariotte Dijoux-Franca, A.M. 2005. New study of the essential oil from leaves of *Pistacia lentiscus* L. (Anacardiaceae) from Tunisia, *Flavour Fragr. J.* 20, 410-414.
- [134] Amri, I., Hamrouni, L., Hanana, M., Jamoussi, B. 2012. Chemical composition and herbicidal effects of *pistacia lentiscus* L. essential oil against weeds. *Int.J.Arom.Plants.* 2, 4, 558-565.
- [135] Chryssavgi, G., Vassiliki, P., Athanasios, M., Kibouris, Th., Michael, K. 2008. Essential oil composition of *Pistacia lentiscus* L. and *Myrtus communis* L.: Evaluation of antioxidant capacity of methanolic extracts. *Food Chemistry.* 107, 1120-1130.
- [136] Barra, A., Coroneo, V., Dessi, S., Cabras, P., Angioni, A. 2007. Characterization of the volatile constituents in the essential oil of *Pistacia lentiscus* L. from different origins and its antifungal and antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.* 55, 7093-7098
- [137] Lo Presti, M., Sciarrone, D., Crupi, M.L., Rosaria, C., Salvatore, R., Giovanni, D., M. Luigi, M. 2008. Evaluation of the volatile and chiral composition in *Pistacia lentiscus* L. essential oil. *Flavour Fragr. J.* 20, 32-38.

Références bibliographiques

- [138] Benyoussef, E.H., Charchari, S., Nacer-Bey, N., Yahiaoui, N., Chakou, A., M. Bellatreche, M. 2005. The essential oil of *Pistacia lentiscus* L. from Algeria. *J. Essent. oil Res.* 17, 642-644.
- [139] Hamiani, A., Kambouche, N., Bellahouel, S. 2016. Chemical Composition and Antioxidant Potential of *Pistacia lentiscus* L. Essential Oil from Oran (Algeria). *Advances in Bioscience and Biotechnology.* 7, 539-544.
- [140] Duru, M.E, Cakir, A., Kordali, S., Zengin, H., Harmandar, M., Izumi, S., Hirata, T . 2003. Chemical composition and antifungal properties of essential oils of three *Pistacia* species grown in Turkey. *Fitoterapia.* 74, 170–176.
- [141] Kivçak, B., Akay, S., Demirci, B., Başer, K.H.C. 2004. Chemical Composition of Essential Oils from Leaves and Twigs of *Pistacia lentiscus*, *Pistacia lentiscus* var. *chia* and *Pistacia terebinthus* from Turkey. *Pharm. Biol.* 42, 360-366.
- [142] Direction Générale des Forêts (DGF). 2007. Aménagement de la forêt domaniale de Bainem et de la forêt de 19 juin.
- [143] Babushok, V.I., Linstrom, P.J., Zenkevici, I.G. 2011. Retention Indices for Frequently Reported Compounds of Plant Essential Oils. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland. 20899, USA.
- [144] Adams, R P. 2007. Identification of essential oil components by gas chromatography mass spectrometry, Allured Publishing Corporation, 4th Ed.
- [145] Gueoguiev, E. 1980. Technologie des produits aromatiques naturels. Ed. de l'Institut Supérieur de Technologie Alimentaire, Plovdiv.
- [146] Stanković, M.Z., Stanojević, L.P., Nikolić, N.Č., Cakić, M.D. 2005. The effect of parsley (*Petroselinum crispum* (Mill.) Nym.ex. A.W. Hill) seeds milling and fermentation conditions on essential oil yield and composition. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 11, 177–182.
- [147] Muhammad Hazwan, H., Hasfalina, C.M., Hishamuddin, J., Zurina, Z.A. 2012. Optimization and Kinetics of Essential Oil Extraction from Citronella Grass by Ohmic Heated HydroDistillation. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* .3, 3.
- [148] Desai, M.A., Parikh, J., Achyut, K.D. 2014. Modelling and optimization studies on extraction of lemongrass oil from *Cymbopogon flexuosus* (Steud.) Wats. *Chemical Engineering Research and Design.* 92, 793–803.

Références bibliographiques

- [149] Stanojevic, L.P and all .2014.The yield, composition and hydrodistillation kinetics of the essential oil of dill seeds (*Anethii fructus*) obtained by different hydrodistillation techniques. *Industrial Crops and Products*. 63, 190-196.
- [150] Hancı, S. S., Sahin, S., Yılmaz, L. 2003. Isolation of volatile oil from thyme (*Thymbra spicata*) by steam distillation.*Food/Nahrung* .47, 252–255.
- [151] Peng,T. Don,M.M., Tahrel, M.A. 2012. Optimisation and Kinetics Studies on the Extraction of Essential Oil from ZingiberCassumunar, *Journal of Physical Science*, 23, 1, 65–82.
- [152] Masango, P. 2005. Cleaner production of essential oils by steam distillation, *Journal of Cleaner Production*, 13, 833-839.
- [153] Sahraoui,N. 2012.Mise au point d'un nouveau procédé d'extraction d'huiles essentielles assisté par micro-ondes: Application à la valorisation de plantes locales et comparaison avec les procédés conventionnels. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.
- [154] Malekydozzadeh, M., Khadiv, P. P., Rezazadeh, Sh., Abolghasemi, H., Salehi, Z. and Li, Q. 2012.Application of Multistage Steam Distillation Column for Extraction of Essential Oil of *Rosemarinus officinialis* L. *IACHE*. 9,4,54-64.
- [155] Gamiz-Gracia, L., Luque de Castro, M. D. 2000. Continuous subcritical water extraction of medicinal plant essential oil: comparison with conventional techniques. *Talanta*.51, 1179-1185.
- [156] Poling,B.E., Prausnitz,J.M., O'Connell, JP. 2000. The properties of gases and liquids.Mcgraw-Hill.
- [157] Tehrany,E.A., Desobry, S. 2004. Partition coefficients in food/packaging systems. *Food Additives and Contaminants*, 21, 12, 1186-1202.
- [158] Linforth, R.S.T.,Taylor,A.I. 2006.Release of flavor from emulsions under dynamic sampling conditions, *Food Lipids .Chemistry.Flavor, and Texture*. 920,159-169.
- [159] Buck, K.K.S., Gerhardt, N.I., DunganS. R., Phillips, R. J. 2001.The effect of solute concentration on equilibrium partitioning in polymeric gels». *Journal of Colloid and Interface Science*.234, 2, 400-409.
- [160] Lazzara,M.J., Deen, W.M. 2004.Effects of concentration on the partitioning of macromolecule mixtures in agarose gels.*Journal of Colloid and Interface Science*.272, 2, 288-297.

Références bibliographiques

- [161] Jouquand, C., Ducruet, V., and Giampaoli, P. 2004. Partition coefficients of aroma compounds in polysaccharide solutions by the phase ratio variation method .Food Chemistry 85,3, 467-474.
- [162] Nongonierma, A.B., Springett, M., LeQuere, J.L., Cayot, P., Voilley, A. 2006.Flavour release at gas/matrix interfaces of stirred yoghurt models.International Dairy Journal. 16, 2, 102-110.
- [163] Mebrouk, K., Saibi, S., Nacer-Bey, N., Benyoussef, E.H. 2012. Modeling of water distillation kinetic of pistacia lentiscus L. Journal of Essential Oil Bearing Plants. 15, 980-987.