

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Etude des phénomènes de transfert lors des procédés d'extraction

Massinissa HAMOUMA

Salma BELBESSAI

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

Présenté et soutenu publiquement le 23/06/2016

Composition du jury :

Président : F.Kies Maitre de conférences à l'ENP

Examineurs : R.Derriche Professeur à l'ENP

F.Mohellebi Professeur à l'ENP

Rapporteur : E-H. Benyoussef Professeur à l'ENP

ENP Juin 2016

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Etude des phénomènes de transfert lors des procédés d'extraction

Massinissa HAMOUMA

Salma BELBESSAI

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

Présenté et soutenu publiquement le 23/06/2016

Composition du jury :

Président :	F.Kies	Maitre de conférences à l'ENP
Examineurs :	R.Derriche	Professeur à l'ENP
	F.Mohellebi	Professeur à l'ENP
Rapporteur :	E-H. Benyoussef	Professeur à l'ENP

ENP Juin 2016

دراسة ظواهر نقل المادة خلال استخراج الزيوت الأساسية

هذا العمل يهتم بنمذجة نقل المادة خلال استخراج الزيوت الأساسية بواسطة الطرق التقليدية والمساندة بالامواج الميكرومترية. أولاً، تم تذكير بتقنيات استخلاص الزيوت وبالنماذج الموجودة في المراجع. ثم تم اقتراح نموذجين قائمين على ظاهرتين فيزيائيتين يتمثلان في الادمصاص وانتشار المادة. تمت نمذجة الاستخلاص بواسطة هاذين النموذجين للتحقق من صحتهما، وتطبيقهما من أجل المقارنة بين استخلاص الزيوت بالطريقة التقليدية والمساندة بالامواج الميكرومترية، وأيضاً من أجل التحقق من فرضيات نقل المادة. أخيراً، سمحت هذه النماذج بدراسة استهلاك الطاقة في حالة استخراج الزيوت بالامواج الميكرومترية.

الكلمات الأساسية: الزيوت الأساسية، نمذجة نقل المادة، الادمصاص، استهلاك الطاقة، حركي. الامواج الميكرومترية.

Abstract

Study of transport phenomena in extraction processes

This work focuses on modeling the mass transfer during the extraction of essential oils by both conventional and microwave-assisted methods. First, a reminder of the extraction techniques and existing models in the literature was done. The models considering two physical phenomena, desorption and diffusion, have been developed. These models were simulated for validation, and applied in order to compare the microwave assisted extraction with the traditional extraction, and also to verify the hypotheses of mass transfer. Finally, these models allowed the study of energy consumption for two examples of extraction assisted by microwave.

Keywords: Essential oils, modeling of mass transfer, desorption, energy consumption kinetic, microwaves.

Résumé

Etude des phénomènes de transfert lors des procédés d'extraction

Le présent travail s'intéresse à la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles par les procédés conventionnels et assistés par micro-ondes. Dans un premier temps, un rappel sur les techniques d'extraction ainsi que les modèles existants dans la littérature a été fait. Ensuite, des modèles considérant deux phénomènes physiques, la désorption et la diffusion, ont été développés. Ces modèles ont été simulés pour la validation, et appliqués dans le but de comparer l'extraction assistée par micro-ondes avec l'extraction traditionnelle, et aussi dans le but de vérifier les hypothèses du transfert de matière. Enfin, ces modèles ont permis l'étude de la consommation énergétique pour deux exemples d'extraction assistée par micro-ondes.

Mots clés: Huiles essentielles, modélisation du transfert de matière, désorption, consommation d'énergie, cinétique, micro-ondes.

Dédicaces

A ceux qui se sont dévoués et sacrifiés tous pour moi, à ceux qui m'ont aidé du mieux qu'ils pouvaient pour réussir, à ceux qui ont été là pour moi dans mes moments de détresse, je vous dédie ce travail, mes chers parents. J'espère que vous êtes fiers de moi.

A la mémoire de mes grands parents.

A mes sœurs Mayessa et Ouezna qui m'ont soutenu durant toute ma vie et que j'aime énormément.

A ma chère Amel qui m'a soutenu durant mes années d'études.

A ma grande famille, ma grand-mère, oncles et tantes, cousines et cousins qui ont toujours su répondre présents.

A mes meilleurs amis : Rabia, Ferhat, qui ont été à mes côtés aux moments difficiles

A Naziha, Yasmine, que j'ai connu que depuis 3ans et qui sont devenues mes meilleures amies, pour tous les moments passés ensemble et pour tous les fous rires inoubliables et croyez moi que j'oublierai jamais cette fameuse phrase : « Vous les trois, vous restez ici »

A tous mes amis, Hamza, Salah, Lyes, Hakim, Chourouk et à tous mes camarades de classe avec qui j'ai partagé tant de moments mémorables.

A tous ceux qui me sont chers

Massinissa

Dédicaces

A la personne la plus chère dans ma vie, celle qui m'a soutenue, qui a toujours cru en moi et qui m'a encouragée durant mes longues années d'étude, à celle que je ne saurais jamais remercier, ma mère.

A mon père adoré, qui m'a toujours encouragée ;

A mes deux frères que j'aime énormément.

Salma

Remerciements

Ce projet de fin d'études a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles au département du génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique à Alger, sous la direction de monsieur E.H Benyoussef, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Tout d'abord, nous tenons à exprimer toute notre gratitude à notre encadreur monsieur E.H Benyoussef, pour son soutien, sa patience, sa gentillesse et la confiance qu'il nous a accordé.

Nous souhaitons exprimer notre sincère reconnaissance à notre enseignante madame F.Kies, maitre de conférences à l'Ecole Nationale polytechnique, pour le grand honneur qu'elle nous fait en présidant ce jury de soutenance.

Nous remercions également madame F.Mohellebi et madame R.Derriche, professeurs à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour avoir accepté de juger ce travail.

Nous n'oublions pas de remercier l'ensemble des professeurs du département du génie chimique, qui nous ont transmis leurs connaissances, et de remercier tous ce qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Résumé

Dédicaces

Remerciements

Table de matière

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 16

Chapitre 1. Procédés d'extraction des huiles essentielles

1.1. Introduction	18
1.2. Les huiles essentielles.....	18
1.2.1. Définition d'une huile essentielle.....	18
1.2.2. La composition des huiles essentielles.....	18
1.2.3. Critères déterminant la qualité des huiles essentielles	19
1.2.4. Production des huiles essentielles	19
1.3. Les procédés conventionnels d'extraction.....	19
1.3.1. Hydrodistillation.....	19
1.3.2. Entraînement à la vapeur d'eau et hydrodiffusion	20
1.3.3. L'Expression à froid.....	21
1.4. Les procédés d'extraction assistés par micro-ondes :.....	22
1.4.1. Hydrodistillation assistée par micro-ondes (MWHHD) :	22
1.4.2. Entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes (MWSD) :	22
1.4.3. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (SFME) :	23
1.4.4. Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité :.....	24
1.4.5. Vapo-diffusion assisté par micro-ondes :.....	24
1.4.6. Entraînement à l'air assisté par micro-ondes, CAMD	25
1.4.7. L'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite.....	26
1.5. Autres procédés d'extraction	27
1.5.1. Extraction assistée par ultrasons	27
1.5.2. Extraction par chauffage ohmique	28
1.6. Conclusion.....	29

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

2.1. Introduction	34
2.2. Transfert de matière.....	34
2.2.1. L'équation de continuité.....	35
2.2.2. Diffusion dans une plaque plane avec transfert de matière par convection à la surface	36
2.2.3. Diffusion dans un cylindre avec transfert de matière par convection à la surface	37
2.2.4. Diffusion dans une sphère avec transfert de matière par convection à la surface	37
2.3. Modèles de transfert de matière.....	38
2.3.1. Modèles diffusionnels	38
2.3.2. Modèles basés sur les phénomènes d'adsorption	53
2.4. Conclusion	54

Chapitre 3. Modélisation de transfert de matière

3.1. Introduction	56
3.2. Développement des modèles	56
3.3. Validation des modèles.....	57
3.3.1. Validation du modèle 1	57
3.3.2. Validation du modèle 2 :	68
3.4. Conclusion :	75

Chapitre 4. Comparaison entre les procédés classiques et les procédés assistés par micro-ondes

4.1. Introduction :	77
4.2. Théorie des micro-ondes	77
4.2.1. Les micro-ondes	77
4.2.2. Chauffage micro-ondes	77
4.2.3. Interaction ondes-matière :	78
4.3. Comparaison entre procédés classiques et procédés assistés par micro-ondes	79
4.4. Conclusion :	95

Chapitre 5. Vérification des hypothèses de transfert de matière

5.1. Introduction	97
5.2. Influence de la résistance en phase vapeur	97
5.2.1. Validation du modèle :	97

5.2.2.	Application du « modèle 1 » :	104
5.3.	Influence de la composition de l'huile essentielle :.....	105
5.4.	Conclusion :	111
Chapitre 6. Modélisation de la consommation énergétique		
6.1.	Introduction :	113
6.2.	Les baies de genévrier	113
6.2.1.	Cinétiques d'extraction du genévrier	113
6.2.2.	Simulation des cinétiques d'extraction	114
6.2.3.	Simulation des vitesses d'extraction	115
6.2.4.	Modélisation énergétique	116
6.3.	Ecorces d'oranges.....	119
6.4.	Conclusion	127
Conclusion générale		128
Bibliographie.....		131

Liste des tableaux

Tableau -21 : Tableau présentant les avantages et les inconvénients des différents modèles..	52
Tableau 3-1 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de la Lavande par le « modèle 1 »	58
Tableau 3-2 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de lavande.	59
Tableau 3-3 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'Entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes de la Lavande par le modèle 1.....	60
Tableau 3-4 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation du Romarin par le modèle 1	62
Tableau 3-5 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation du Romarin par le « modèle 1 »	62
Tableau 3-6 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'Entrainement à la vapeur d'eau du Romarin par le modèle 1	63
Tableau 3-7 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de l'eucalyptus par le modèle 1.....	64
Tableau 3-8 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de l'anis par le « modèle 1 »	65
Tableau 3-9 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation des graines de coriandre par le « modèle 1 » et la cinétique du 1 ^{er} ordre.....	66
Tableau 3-10 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation des graines de cumin par le modèle 1 et la cinétique du 1 ^{er} ordre.....	67
Tableau 3-11 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de la menthe poivrée par le « modèle 2 »	70
Tableau 3-12 : Paramètres du « modèle 2 » obtenus pour la simulation de l'extraction de la menthe pouliot par hydrodistillation.	71
Tableau 3-13 : Paramètres du « modèle 2 » obtenus pour la simulation de l'extraction de la Lavande par hydrodistillation (Sahraoui et al., 2012).....	72
Tableau 3-14 : Paramètres du « modèle 2 » obtenus pour la simulation de l'extraction de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau	73
Tableau 3-15 : Paramètres du « modèle 2 » obtenus pour la simulation de l'extraction de l'huile essentielle du Romarin par EV	74
Tableau 4-1 : Paramètres du modèle obtenus pour l'extraction de la Lavande par EV et EVMO	82
Tableau 4-2 : Comparaison entre l'extraction classique par EV et l'extraction assistée par micro-ondes EVMO (Sahraoui, 2012)	84
Tableau 4-3 : Paramètres du modèle obtenus pour l'extraction des écorces d'oranges par EV et EVMO	86
Tableau 4-4 : Comparaison entre l'extraction classique par EV et l'extraction assistée par micro-ondes EVMO pour les écorces d'oranges (Sahraoui, 2012).....	88
Tableau 4-5 : Paramètres du modèle obtenus pour l'extraction de la menthe poivrée	90

Tableau 4-6 : Paramètres du modèle obtenus pour l'extraction des écorces d'oranges par EV et EVMO	93
Tableau 5-1 : Paramètres des modèles obtenus pour l'extraction du Romarin par entraînement à la vapeur pour différents débit.....	99
Tableau 5-2 : Paramètres des modèles obtenus pour l'extraction de La lavande par entraînement à la vapeur pour différents débit.....	101
Tableau 5-3 : Paramètres des modèles obtenus pour l'extraction des écorces d'oranges par entraînement à la vapeur pour différents débits.	103
Tableau 5-4 : Paramètres des modèles obtenus pour l'extraction du Romarin par entraînement à la vapeur pour différents débits.	104
Tableau 5-5 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'extraction du limonène	106
Tableau 5-6 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'extraction du alpha-terpinéol.....	107
Tableau 5-7 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'extraction du 1-8 Cinéole	108
Tableau 5-8 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'extraction du reste des constituants.....	109
Tableau 6-1 : Paramètres du « modèle 1 », pour l'extraction de l'huile de genévrier pour les différents débits	115
Tableau 6-2 : Energie consommée pour des taux d'extraction 95% et 99%.....	118
Tableau 6-3 : Paramètres des modèles obtenus pour l'extraction des écorces d'oranges pour différentes puissance	123
Tableau 6-4 : Energie consommée pour des taux d'extraction 95% et 99%.....	125

Liste des figures

Figure 1-1 : Schéma de principe de l'extraction par Hydrodistillation (Farhat, 2010).....	20
Figure 1-2 : Schéma de principe de l'Entraînement à la vapeur d'eau (Sahraoui, 2012)	21
Figure 1-3 : Schéma de principe de l'Hydrodiffusion (Sahraoui, 2012).....	21
Figure 1-4 : Montage de l'expression à froid (Farhat et al., 2007).	21
Figure 1-5 : Schéma de principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes (Sahraoui, 2012).....	22
Figure I-6 :Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes	23
Figure 1-7 : Schéma de principe de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (Sahraoui,2012).....	23
Figure 1-8 : Schéma de Principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes et gravité (Farhat, 2010).....	24
Figure 1-9 : Schéma de principe de la vapo-diffusion assistée par micro-ondes (Farhat, 2010)	25
Figure 1-10 : Schéma de principe de l'entraînement à l'air assisté par micro-ondes (Farhat, 2010).....	26
Figure 1-11 : Schéma de principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (Lucchesie, 2005).....	27
Figure 1-12 : Schéma de la croissance et de l'implosion d'une bulle de cavitation (Michel, 2011).....	28
Figure 1-13 : Schéma de l'extraction par chauffage ohmique (Gavahina et al., 2012).	29
Figure 3-1 : Simulation de l'extraction de la lavande par le « modèle 1 ».	58
Figure 3-2 : Simulation de l'extraction de la lavande par Entraînement à la vapeur d'eau par le « modèle 1 ».	59
Figure 3-3 : Simulation de l'extraction de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes VMO par le modèle 1.	60
Figure 3-4 : Simulation de l'extraction du Romarin par hydrodistillation par le « modèle 1 »61	
Figure 3-5 : Simulation de l'extraction du Romarin par Hydrodistillation par le « modèle 1 »	62
Figure 3-6 : Simulation de l'extraction du Romarin par Entraînement à la vapeur d'eau par le « modèle 1 »	63
Figure 3-7 : Simulation de l'extraction de l'eucalyptus par hydrodistillation par le modèle 1 64	
Figure 3-8 : Simulation de l'extraction de l'anis par hydrodistillation par le « modèle 1 » ...	65
Figure 3-9 : Simulation de l'extraction des graines de coriandre par hydrodistillation par la cinétique du 1 ^{er} ordre et le « modèle 1 »	66
Figure 3-10 : Simulation de l'extraction des graines de cumin par hydrodistillation par le modèle 1 et la cinétique du premier ordre.....	67
Figure 3-11 : Résultats expérimentaux de l'extraction de la menthe poivrée par hydrodistillation	69

Figure 3-12 : Simulation de l'extraction de la menthe poivrée par hydrodistillation par le « modèle 2 »	70
Figure 3-13 : Simulation de l'extraction de la menthe pouliot par hydrodistillation par le modèle 2.	71
Figure 3-14 : Simulation de l'extraction de la Lavande par entrainement à la vapeur d'eau par le « modèle 2 »	72
Figure 3-15 : Simulation de l'extraction de la Lavande par entrainement à la vapeur d'eau par le modèle 2	73
Figure 3-16 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle du romarin par entrainement à la vapeur d'eau par le modèle 2	74
Figure 4-1 : Transfer de chaleur sous chauffage classique et sous chauffage assistée par micro-ondes (Farhat, 2010)	78
Figure 4-2 : Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-ondes (Sahraoui, 2012)	79
Figure 4-3 : variation du rendement en huile essentielle de la Lavande pour les deux procédés EV et EVMO (Sahraoui, 2012)	80
Figure 4-4 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des fleurs de la Lavande par EV par le « modèle 2 »	81
Figure 4-5 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des fleurs de la Lavande par EVMO par le « modèle 2 »	81
Figure 4-6 : Structure d'une fleur de Lavande (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique avant extraction (Sahraoui, 2012)	82
Figure 4-7 : Structure d'une fleur de Lavande (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique après extraction par EV(a) (Sahraoui, 2012)	83
Figure 4-8 : Structure d'une fleur de Lavande (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique après extraction par et EVMO(b) (Sahraoui, 2012)	83
Figure 4-9 : variation du rendement en huile essentielle des écorces d'oranges pour les deux procédés EV et EVMO (Sahraoui, 2012)	84
Figure 4-10 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges par EV par le « modèle 2 »	85
Figure 4-11 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges par EVMO par le « modèle 2 »	86
Figure 4-12 : structure des écorces d'oranges non traités (OG : poche à HE) (Sahraoui, 2012)	87
Figure 4-13 : Structure des écorces d'oranges (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique après extraction par EV (Sahraoui, 2012)	87
Figure4-14: Structure des écorces d'oranges (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique après extraction par EVMO (Sahraoui,2012).....	67
Figure 4-15 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle de la menthe poivrée par HD par le « modèle 2 »	90
Figure 5-1 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle du Romarin simulée par deux modèles pour un débit de 4L/min.....	98

Figure 5-2 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle du Romarin simulée par deux modèles pour un débit de 7L/min.....	98
Figure 5-3 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle du Romarin simulée par deux modèles pour un débit de 9L/min.....	99
Figure 5-4 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de la Lavande simulée par deux modèles pour un débit de 4g/min	100
Figure 5-5 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de la Lavande simulée par deux modèles pour un débit de 6g/min	100
Figure 5-6 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de la Lavande simulée par deux modèles pour un débit de 8g/min	101
Figure 5-7 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée par deux modèles pour un débit de 4g/min	102
Figure 5-8 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée par deux modèles pour un débit de 6g/min	103
Figure 5-9 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée par deux modèles pour un débit de 14g/min	103
Figure 5-10 : Simulation de la cinétique d'extraction du limonène par le premier ordre et le « modèle 1 »	106
Figure 5-11 : Simulation de la cinétique d'extraction du alpha-terpinéol par le premier ordre et le « modèle 1 »	107
Figure 5-12 : Simulation de la cinétique d'extraction du 1-8 cinéole par le premier ordre et le « modèle 1 »	108
Figure 5-13 : Simulation de la cinétique d'extraction du reste des constituants par le premier ordre et le « modèle 1 »	109
Figure 5-14 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'Eucalyptus par le modèle à deux constantes de temps et le « modèle 1 »	110
Figure 6-1 : Cinétique d'extraction de l'huile des baies de genévrier.	114
Figure 6-2 : Cinétiques d'extraction de l'huile de genévrier simulées par le « modèle 1 »...	114
Figure 6-3 : L'évolution de la vitesse d'extraction de l'huile essentielle des baies de genévrier en fonction du temps sous les différentes puissances de chauffe.....	116
Figure 6-4 : Evolution de la consommation énergétique simulée à différents rendements de l'extraction de l'huile de genévrier et pour différentes puissances de chauffe.	117
Figure 6-5 : Diagramme représentant la consommation énergétique en fonction du rendement pour l'extraction d'huile essentielle des baies de genévrier.....	118
Figure 6-6 : Cinétiques d'extraction des écorces d'oranges	119
Figure 6-7 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée par le modèle avec résistance P= 200 W.....	120
Figure 6-8 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée P= 300 W	121
Figure 6-9 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée P= 400 W	121
Figure 6-10 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée P=500W.....	122

Figure 6-11 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée de P=700W.....	122
Figure 6-12 : Evolution de la consommation énergétique simulée à différents rendements de l'extraction des écorces d'oranges pour différentes puissances de chauffe.....	124
Figure 6-13 : Diagramme représentant la consommation énergétique en fonction du rendement pour l'extraction d'huile essentielle des écorces d'oranges.	125
Figure 6-14 : Energie consommée en fonction des puissances délivrées par le four à micro-ondes.....	126

Introduction générale

La modélisation d'un phénomène physique permet une meilleure compréhension de celui-ci, elle a comme objectif la maîtrise de la complexité d'un système donné. Avec la modélisation, le phénomène est étudié sous différentes conditions sans faire appel aux expériences, dans le but de comprendre et de contrôler le procédé ainsi que d'améliorer son efficacité.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles. Partant de différentes approches et d'hypothèses simplificatrices, plusieurs modèles ont été proposés et rapportés dans la littérature. La majorité de ces modèles suggèrent que l'extraction des huiles essentielles est gouvernée par des phénomènes de diffusion.

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, partant de différentes approches, ont été proposés, suggérant qu'une fraction de l'huile essentielle serait facilement extractible et son extraction serait régie par une cinétique rapide, en revanche, l'autre fraction serait gouvernée par une cinétique lente.

Le présent travail, propose une nouvelle approche de modélisation du transfert de matière, basée sur la combinaison de deux phénomènes. Le premier, s'agit d'un phénomène de surface qui pourrait être assimilé à une désorption en lit fixe qui gouvernerait l'extraction d'huile superficielle, le second serait la diffusion, qui contrôlerait l'extraction de l'huile interne. Dans le cadre de cette étude deux modèles ont été proposés. Ces modèles ont été appliqués à différentes cinétiques d'extraction dans le but de réaliser une comparaison entre l'extraction classique et l'extraction assistée par micro-ondes.

Une vérification des hypothèses du transfert de matière a été aussi réalisée, à savoir la résistance au transfert en phase fluide ainsi que le fait de considérer que l'huile essentielle est un pseudo composé.

Le dernier chapitre sera consacré à la modélisation de la consommation énergétique lors de l'extraction par l'hydrodistillation assistée par micro-ondes et l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité.

Chapitre 1. Procédés d'extraction des huiles essentielles

1.1.Introduction

Les huiles essentielles occupent une place importante dans le marché de la pharmacie, des produits d'hygiène, de l'industrie cosmétique, de la parfumerie ainsi que de nombreuses branches de l'agroalimentaire. Dans ce chapitre, nous rappelons les différents procédés d'extraction des huiles essentielles.

1.2.Les huiles essentielles

1.2.1. Définition d'une huile essentielle

Les huiles essentielles sont définies comme des mélanges de plusieurs composés, ces composés sont principalement : les terpènes, les phénols, les méthyl-éthers, les oxydes, les esters, les cétones...etc. (Isman, 2012).

Selon la norme ISO : l'huile essentielle est définie comme un « produit obtenu à partir d'une matière première d'origine végétale, après séparation de la phase aqueuse par des procédés physiques : soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des citrus, soit par distillation sèche ».

1.2.2. La composition des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont composées de molécules volatiles odorantes, majoritairement issues de la famille des terpénoides (monoterpènes et sesquiterpènes) ou issues des phénylpropanes (composés aromatiques), beaucoup moins fréquents.

Les huiles essentielles s'accumulent dans des glandes et tissus spécialisés des végétaux tels que les cellules épidermiques des pétales (Guilly, 1997). Elles sont localisées en surface sous la cuticule pour une sécrétion exogène ou en profondeur dans les tissus parenchymateux pour une sécrétion endogène. La teneur des plantes en huiles essentielles est généralement faible, de l'ordre de 1%.

Actuellement, près de 3000 huiles essentielles sont décrites, parmi lesquelles environ 300 présentent une importance commerciale dans le cadre d'applications pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires, agronomiques ou dans le domaine de la parfumerie (Bakkali, et al. 2008).

1.2.3. Critères déterminant la qualité des huiles essentielles

Jouault (2012) a rapporté que les critères qui définissent la qualité des huiles essentielles dépendent de plusieurs facteurs :

- La sélection de la plante qui est tributaire du genre et de l'espèce botanique.
- La qualité de l'huile qui dépend de la partie de la plante considérée pour l'extraction, car les différentes parties de la plante ne possèdent pas un équipement enzymatique uniforme, et donc leur composition n'est pas la même. C'est pour cela qu'il est impératif de préciser la partie considérée lors de l'extraction de l'huile essentielle.
- La période de la récolte : en effet, la concentration des composés présents dans l'huile essentielle varie d'une saison à une autre.
- Les conditions de culture : l'ensoleillement, la température, l'humidité, la nature du sol, la pression atmosphérique...

1.2.4. Production des huiles essentielles

A l'échelle mondiale, la production des huiles essentielles est d'environ 30 tonnes par an. Les principaux pays producteurs sont les Etats Unis, la Chine, le Maroc, la Bulgarie, l'Inde, la France, l'Egypte et l'Espagne. Actuellement, la production des huiles essentielles en Algérie est limitée à quelques producteurs privés artisanaux qui ne subviennent pas au marché national, mais à la fin des années 70, l'Algérie était classée 10^{ème} producteur des huiles essentielles. Elle exportait des huiles qui provenaient des cultures familiales ou des plantes spontanées, tels que la menthe, le jasmin, le rosier, le géranium, la lavande, le romarin, l'origan, le thym, la sauge... (Taleb-Toudert 2015).

1.3. Les procédés conventionnels d'extraction

1.3.1. Hydrodistillation

L'hydrodistillation est l'un des procédés d'extraction les plus anciens. Le procédé consiste à immerger la matière végétale dans un bain d'eau, l'ensemble est ensuite porté à ébullition à pression atmosphérique, la chaleur permet l'éclatement des cellules végétales et la libération des molécules odorantes qu'elles contiennent, celles-ci se mélangent à la vapeur d'eau qui les entraîne vers un système de refroidissement. On obtient à la fin un mélange hétérogène d'eau et d'huile essentielle, ces deux derniers ayant des densités différentes. La séparation est faite par décantation.

L'inconvénient de cette méthode est que l'extraction se fait dans des conditions agressives vis à vis de l'huile essentielle qui peut subir une hydrolyse, ce qui influe sur la composition chimique de l'extrait.

L'hydrodistillation peut être effectuée avec ou sans recyclage de la phase aqueuse obtenue lors de la décantation. Ce recyclage est appelé « Cohobage » (Figure 1-1).

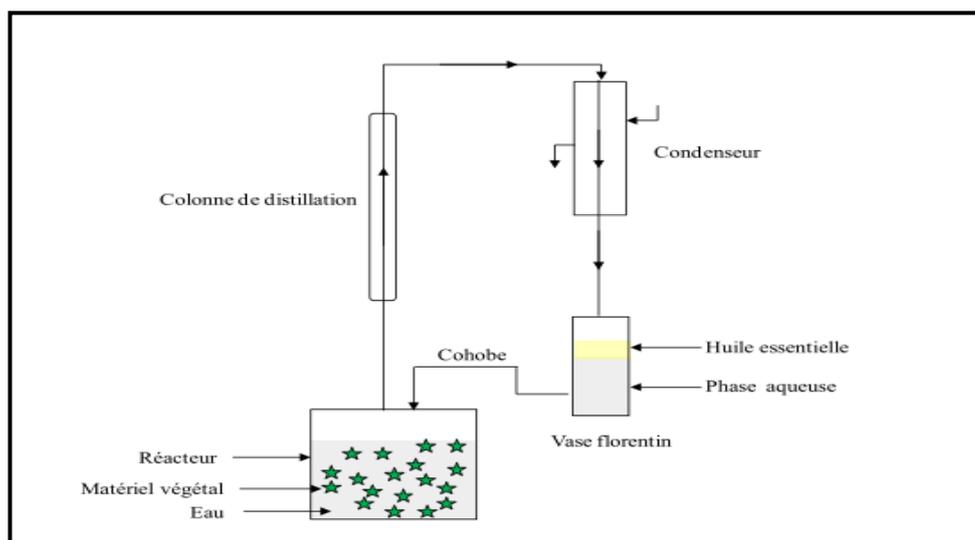


Figure 1-1 : Schéma de principe de l'extraction par Hydrodistillation (Farhat, 2010)

1.3.2. Entrainement à la vapeur d'eau et hydrodiffusion

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes industrielles utilisées pour obtenir les huiles essentielles. Elle est basée sur le fait que la plupart des composés odorants volatils, contenus dans le végétal, sont susceptibles d'être entraînés par la vapeur d'eau.

La vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située sur une grille. Durant son passage, les cellules s'effondrent et libèrent l'huile essentielle qui est entraînée vers un réfrigérant où est condensé le mélange d'huile essentielle et de vapeur d'eau. L'huile essentielle est récupérée après décantation.

L'hydrodiffusion est une variante de l'entraînement à la vapeur. Elle consiste à pulser de la vapeur d'eau à travers la masse végétale du haut vers le bas contrairement aux procédés classiques où la vapeur d'eau est ascendante (Figure 1-2) et (Figure 1-3).

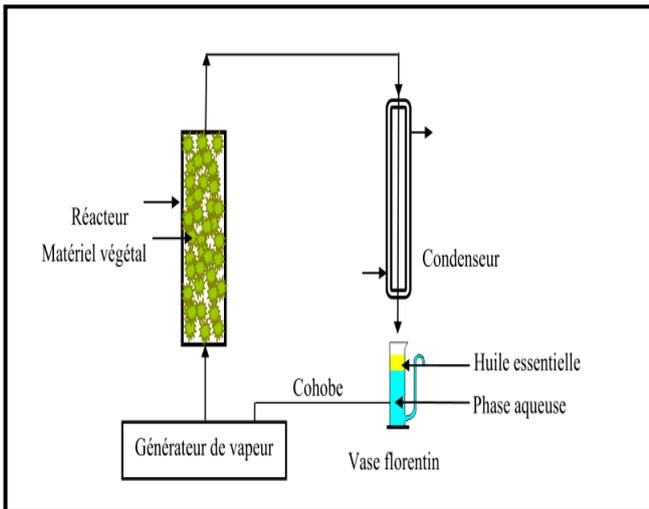


Figure 1-2 : Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur d'eau (Sahraoui, 2012)

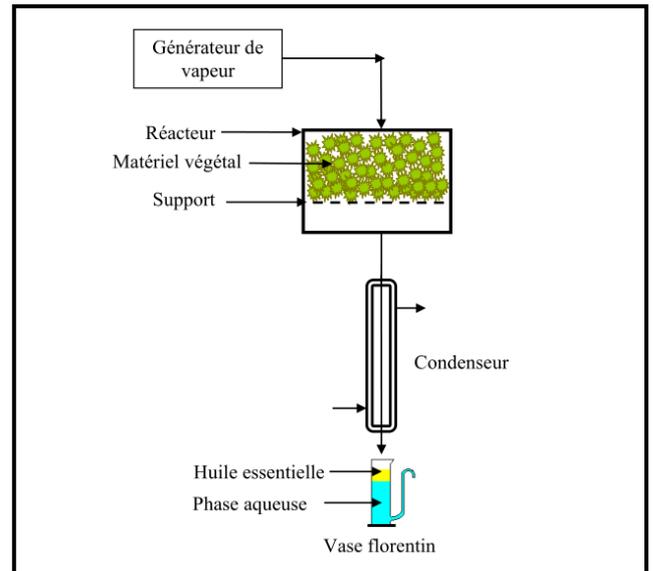


Figure 1-3 : Schéma de principe de l'hydrodiffusion (Sahraoui, 2012)

1.3.3. L'Expression à froid

L'expression à froid est un procédé sans chauffage, il est utilisé généralement dans l'extraction des huiles essentielles d'agrumes. Le principe de ce procédé mécanique est basé sur l'application d'une pression sur l'agrumes qui permet l'éclatement des cellules contenant l'huile essentielle et par conséquent sa libération. L'huile essentielle est ensuite entraînée par un courant d'eau froid formant une émulsion. L'huile essentielle est isolée par décantation.

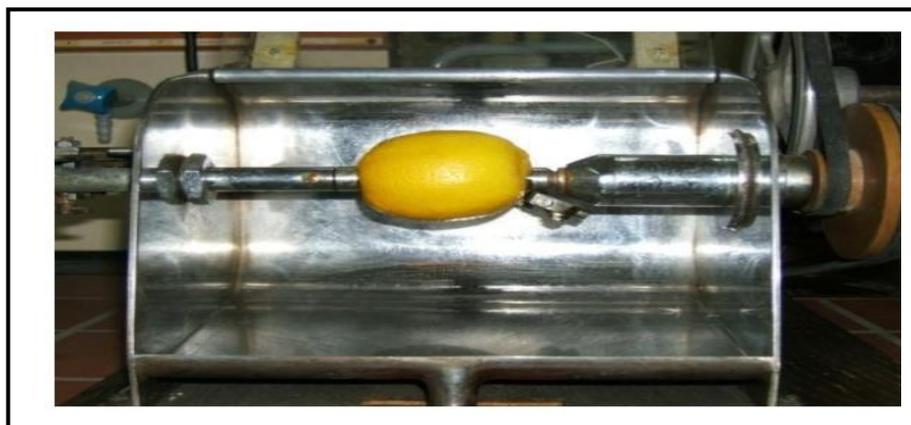


Figure 1-4 : Montage de l'expression à froid (Farhat et al., 2007).

1.4. Les procédés d'extraction assistés par micro-ondes :

1.4.1. Hydrodistillation assistée par micro-ondes (MWHD) :

Ce procédé innovant développé en 2004 par Stashenko et ses collaborateurs (Stashenko, 2004) 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.

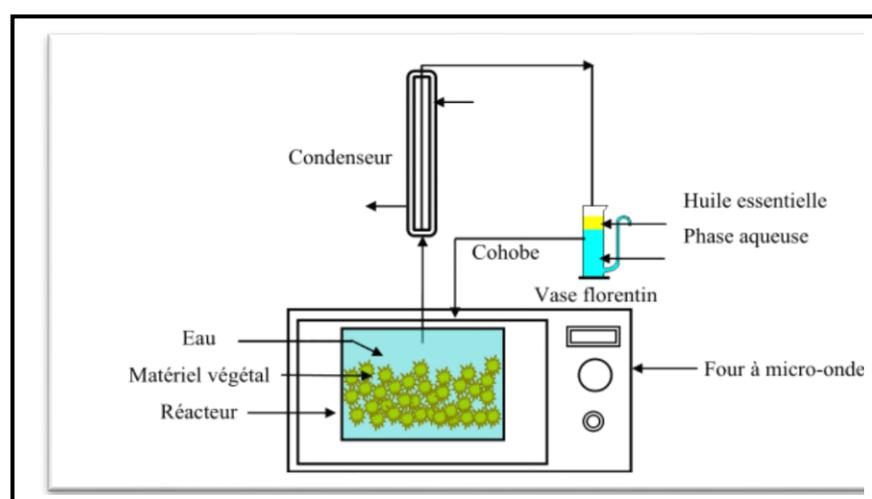


Figure 1-5 : Schéma de principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes (Sahraoui, 2012)

1.4.2. 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 (Sahraoui et al., 2008). Le procédé repose sur le principe de l'entraînement à la vapeur d'eau classique, dans lequel le réacteur d'extraction est placé dans un four micro-ondes.

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

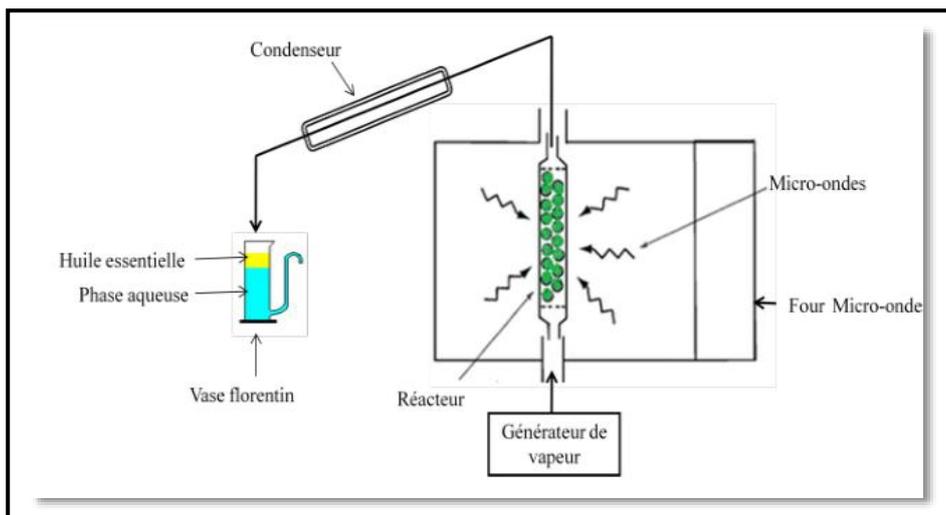


Figure 1-6 : Schéma de principe de l'entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes (Sahraoui, 2012)

1.4.3. 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 (Chemat et al., 2004). 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 lui-même placé dans un four micro-ondes, le ballon est relié à un réfrigérant à boules, relativement long, orienté verticalement dans lequel passe le flux de vapeur provenant du ballon servant à garder un taux d'humidité constant tout au long de l'extraction (Chemat et al., 2004).

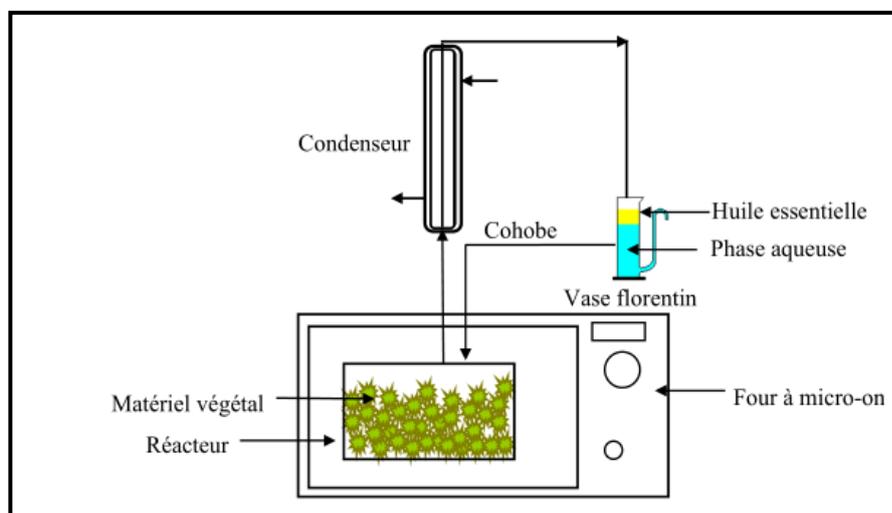


Figure 1.7 : Schéma de principe de l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes (Sahraoui, 2012)

1.4.4. 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 (Chemat et al., 2008).

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 ce qui permet la destruction des cellules contenant l'huile essentielle, ce qui provoque la diffusion de l'extrait à l'extérieur de la matière végétale, le mélange eau-extrait tombe par gravité à l'extérieur du four dans un système de refroidissement, l'huile est ensuite récupérée par décantation du mélange eau-huile.

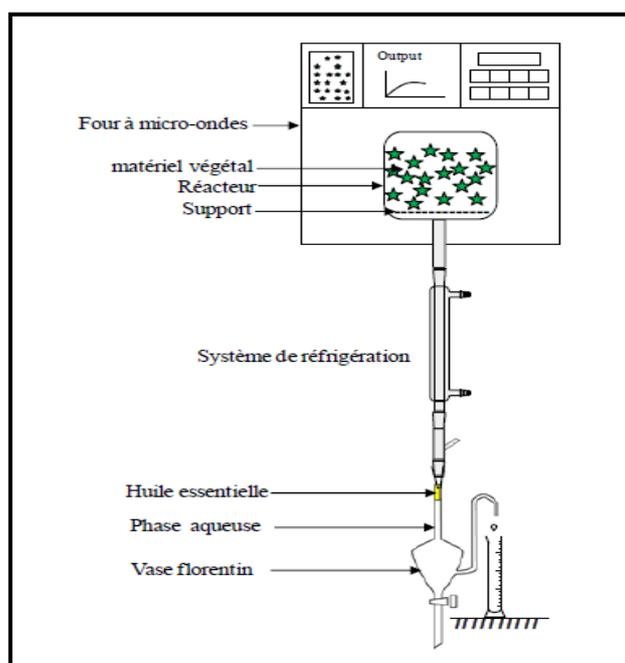


Figure 1-7 : Schéma de Principe de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (Farhat, 2010)

1.4.5. Vapo-diffusion assisté par micro-ondes :

Ferhat et ses collaborateurs (Farhat et al., 2009) 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.

L'ensemble huile-vapeur est entraîné vers un système de refroidissement se trouvant à l'extérieur du four.

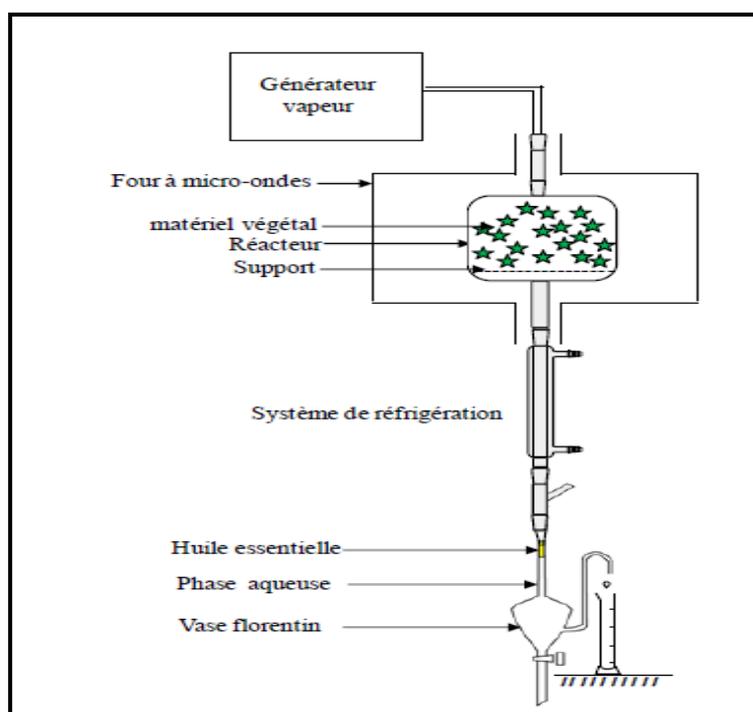


Figure 1-8 : Schéma de principe de la vapo-diffusion assistée par micro-ondes (Farhat, 2010)

1.4.6. Entrainement à l'air assisté par micro-ondes, CAMD

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 (Craveiro et al., 1989) 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. Cet air entraîne 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.

L'expérience faite par Craveiro (Craveiro et al., 1989) montre 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.

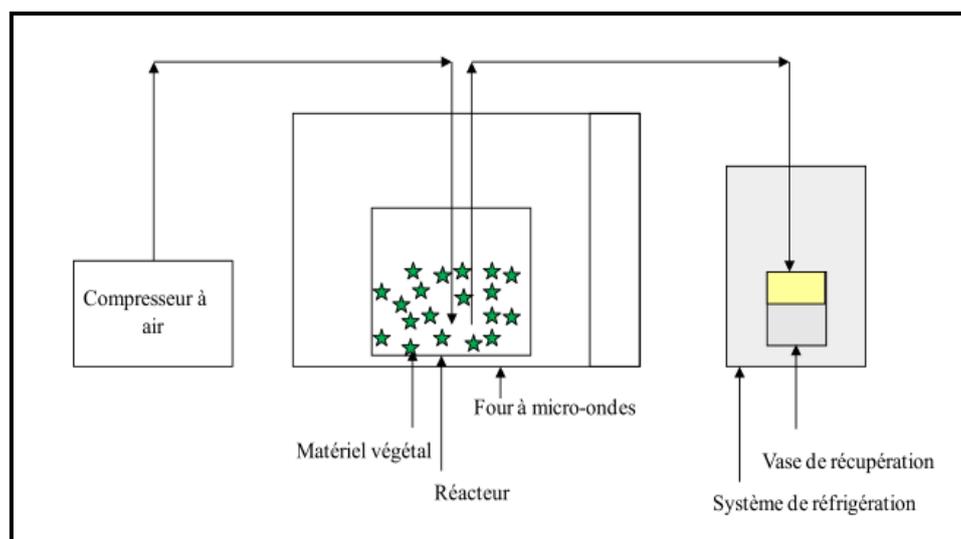


Figure 1-9 : Schéma de principe de l'entraînement à l'air assisté par micro-ondes (Farhat, 2010)

1.4.7. L'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 (Mengal et Mompon, 1994) dans les années 1990. 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 mise dans un ballon sans solvant ni eau, où elle est soumise à des radiations micro-ondes. Ces radiations 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 azéotrope 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.

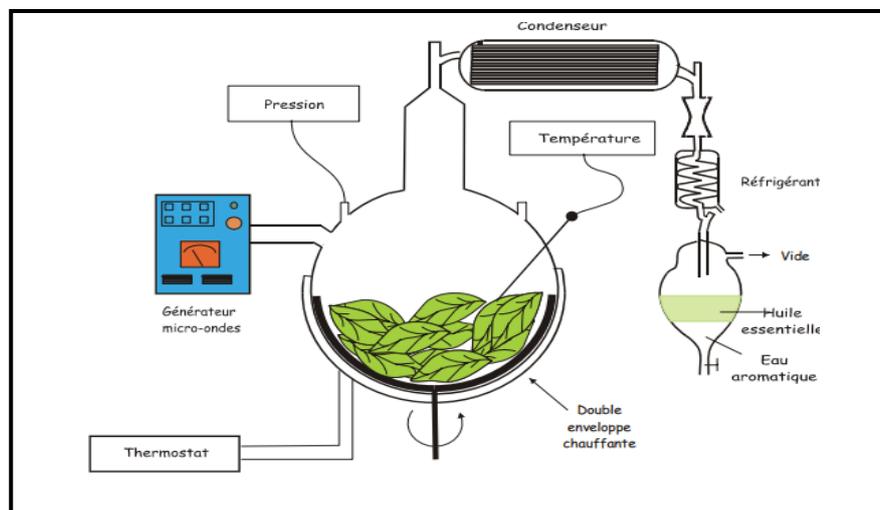


Figure 1-10 : Schéma de principe de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (Lucchesie, 2005).

1.5. Autres procédés d'extraction

1.5.1. Extraction assistée par ultrasons

Les ultrasons sont des ondes vibrationnelles mécaniques, leur fréquence varie de 16 KHz à 1GHz, ces ondes peuvent se propager dans les solides, les liquide et les gaz.

Le principe d'extraction par ultrasons est basé sur des mouvements moléculaires qui sont le résultat des cycles successifs de compression (haute pression) et de raréfaction (basse pression). Lors d'un cycle de raréfaction, la distance entre les molécules augmente formant ainsi des bulles de cavitations. Ces bulles augmentent pendant les phases de raréfaction et diminuent pendant les phases de compression. La répétition de ces cycles conduit à l'implosion des bulles de cavitation (Figure I.12) (Michel, 2011).

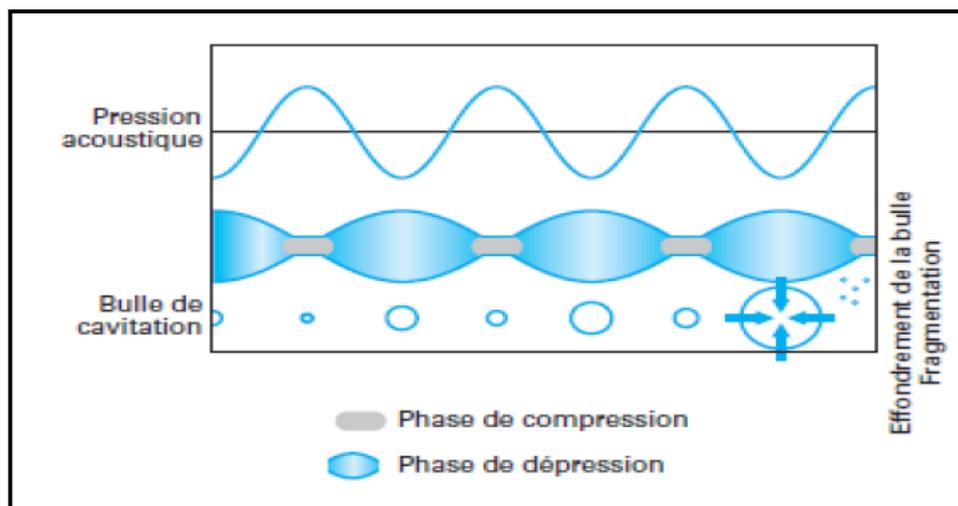


Figure 1-11 : Schéma de la croissance et de l'implosion d'une bulle de cavitation (Michel, 2011).

L'implosion des bulles de cavitation produit des jets de liquide projetés à très grande vitesse vers la surface du solide, ainsi qu'une augmentation locale de la température et de la pression. Dans le cas d'une matrice végétale, les jets de liquide percent les parois végétales et conduisent à la libération des molécules dans le milieu liquide.

Pour l'extraction des huiles essentielles, cette technique peut être utilisée pour l'hydrodistillation où l'eau liquide est utilisée comme solvant.

En plus de l'amélioration du rendement, les huiles essentielles obtenues par l'extraction assistée par ultrasons ont montré une faible dégradation thermique et une grande amélioration du transfert de matière qui est due à l'agitation de la phase liquide et l'absence de la formation d'un film autour de la matrice végétale (Li, 2014).

1.5.2. Extraction par chauffage ohmique

Le chauffage ohmique est obtenu par passage d'un courant électrique alternatif, directement dans le produit, qui est dans notre cas la matière végétale. C'est la résistance de passage au courant dans l'aliment qui transforme l'énergie électrique en chaleur par effet joule.

Mais comme l'huile essentielle n'est pas un matériau conducteur d'électricité, il est donc impératif d'avoir des ions dans le milieu, et pour cela de l'eau salée est utilisée sans que cette dernière influe sur la qualité de l'huile essentielle (Gavahian et al., 2012).

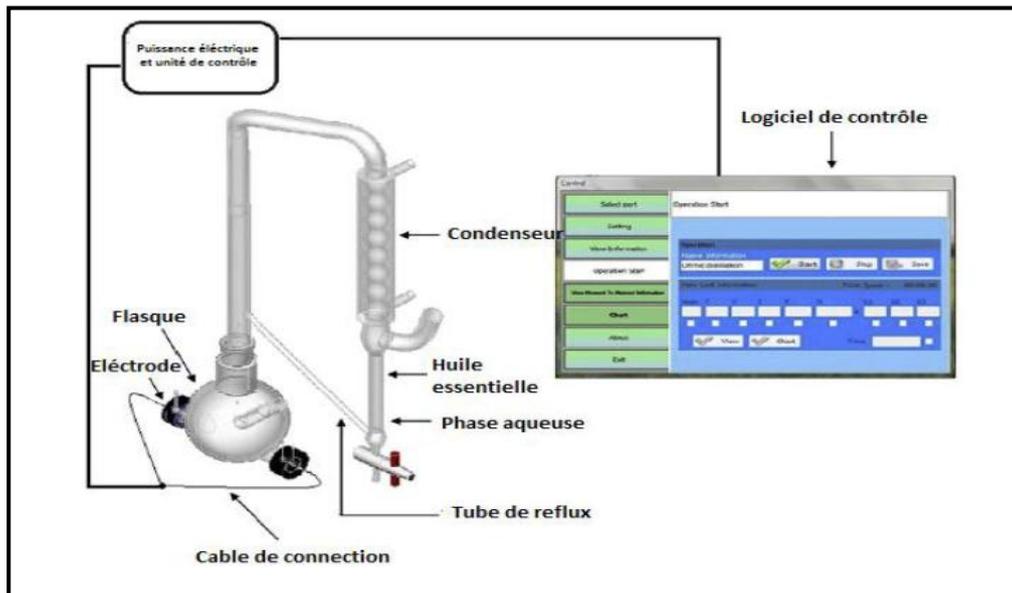


Figure 1-12 : Schéma de l'extraction par chauffage ohmique (Gavahina et al., 2012).

L'agitation des ions se trouvant au sein du milieu transforme l'énergie électrique en énergie thermique.

L'avantage de cette méthode est que toute la matière végétale est chauffée de manière homogène, indépendamment de sa consistance et de son homogénéité. En plus de ça, cette technique est rapide et facilement transposable à l'échelle industrielle contrairement à l'extraction assistée par micro-ondes par exemple.

1.6. Conclusion

Les techniques d'extraction conventionnelles des huiles essentielles représentent des avantages et des inconvénients, la consommation de grandes quantités d'eau est considérée comme un inconvénient majeur pour ces procédés.

L'extraction des huiles essentielles par des procédés innovants, basés sur l'utilisation des micro-ondes, permet la réduction du temps d'extraction et de la consommation énergétique.

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

Liste des symboles

C^*	La concentration massique dans la phase vapeur à l'interface huile-vapeur [mg/l]
C_0	la concentration du soluté dans la phase liquide qui entoure la particule solide [mg/l]
C_j	Concentration du constituant j [mg/l]
C_s	la concentration du soluté la surface de la plaque [mg/l]
D_a	Coefficient de diffusion apparent [cm^2/s]
D_{jk}	Coefficient de diffusion de j dans k [cm^2/min]
GW	Masse de l'huile à l'intérieur des trichomes [g] (modèle de Cerpa et al., 2008)
J_j	Flux diffusionnel du composant j [$\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$]
K	Coefficient de transfert de matière coté fluide [cm/min]
K_c	La pseudo-constante de vitesse [s^{-1}]
K_g	Le coefficient de transfert de matière [cm/min]
K_{tr}	constante cinétique d'exsudation [min^{-1}] (modèle de Cerpa et al., 2008)
M_w	La masse molaire moyenne de l'huile essentielle [g/mol] (modèle de Cerpa et al., 2008)
N	Masse de la matière végétale [Kg] (modèle de Sovova et Aleksovski, 2006)
$P^{0,os}$	Pression de vapeur totale [kPa]
P_i^0	Pression de vapeur du composé i [kPa]
N_j	Densité de flux de matière [$\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$]
Q	Débit de vapeur [Kg/s]
S^{os}	La surface d'échange [cm^2]
\vec{T}_j	Flux de transport [$\text{mol}/\text{cm}^2.\text{s}$]

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

X_f	Concentration du soluté lié chimiquement, % de matière végétale sèche (modèle de Benyoussef et al., 2002)
X_l	Concentration du soluté libre, % de matière végétale sèche
a_0	La surface spécifique du lit [m^2/ m^3] (modèle de Xavier, 2011)
b	Paramètre du modèle de (Milojevic et al., 2008)
b	Le facteur pré-exponentiel (modèle de Benyoussef, 2015)
k	Paramètre du modèle de Koul (2004) [s^{-1}]
k_s	Coefficient de transfert dans la phase solide [m/s] (modèle de Xavier, 2011)
L	L'épaisseur de la plaque [cm]
m	constante d'équilibre (modèle de Benyoussef et al., 2002)
m	La quantité de l'huile essentielle résiduelle [Kg] (modèle de Koul, 2004)
m_0	Quantité initiale de l'huile essentielle dans le solide [Kg] (modèle de Koul, 2004)
$m_A(t)$	La masse d'huile extraite à un instant t [g] (modèle de Cassel, 2008)
$m_i^{os \rightarrow vp}$	Le flux de matière de l'interface vers la vapeur pour le composé i [g/min]
$q(t)$	Masse de soluté diffusé à l'instant t
q_∞	Masse totale de soluté diffusé [g]
q_0	La concentration initiale moyenne de l'huile essentielle présente dans les baies [g/g] (modèle de Milojevic & al., 2008)
q_p	La concentration massique de l'huile dans la particule [g/g]
q_w	La quantité d'huile superficielle [g/g] (modèle de Milojevic et al., 2008)
r_j	Vitesse de création de l'espèce j dans le bilan de matière
t_0	Temps pour lequel le rendement est de 50% [min]
x_i	Concentration de l'huile dans les cellules intactes [g d'huile/ kg de matière]

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

	végétale]
x_b	Concentration de l'huile dans les cellules cassées [g d'huile/ kg de matière végétale][g d'huile/ kg d'eau]
x_s	Concentration de l'huile essentielle dans le courant liquide de recyclage
x_u	Concentration de l'huile dans le solide avant traitement [g d'huile/ kg de matière végétale]
x_v	Concentration de l'huile dans la phase vapeur [g d'huile/ kg d'eau]
x_w	Concentration de l'huile dans l'eau bouillante [g d'huile/ kg d'eau]
y_∞	Rendement en huile essentielle à l'équilibre
$y(t)$	Rendement en huile essentielle à l'instant t
β_n	Les paramètres adimensionnels des équations de Crank
ε	La porosité du lit de particules
λ	Le rapport volume sur surface [m] (modèle de Sovova et Aleksovski, 2006)

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents modèles rapportés dans la littérature pour décrire les cinétiques d'extraction des huiles essentielles. Nous présentons en premier lieu, les modèles diffusionnels, qui suggèrent que l'extraction des huiles essentielles est gouvernée par des phénomènes purement diffusionnels. La deuxième partie est consacrée aux modèles basés sur des phénomènes de surface, qui admettent que l'extraction des huiles essentielles pourrait être régie par des phénomènes de désorption.

2.2. Transfert de matière

Le transfert de matière est le déplacement d'un ou de plusieurs constituants d'un mélange, au sein d'un milieu donné ou entre phases.

Les forces motrices du transfert de matière sont les gradients de : concentration, température ou pression. Le transfert le plus commun est celui avec un gradient de concentration. D'après l'expérience, les composés d'un mélange se déplacent des régions de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque le déplacement s'arrête (Baehr, et al., 2006).

❖ Densité de flux de matière et la première loi de Fick

La densité de flux de matière représente le débit de matière transféré par unité de surface. Elle est définie comme étant la somme d'un flux diffusionnel et d'un flux de transport.

Selon la première loi de Fick, le flux diffusionnel du composant j est proportionnel au gradient de concentration : $\vec{\text{grad}} C_j$.

Dans un mélange binaire ($j ; k$)

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

Avec

C_j : concentration de j ;

D_{jk} : coefficient de diffusion de j dans k ;

D_{jk} dépend de la nature de j et de k , de la température et de la pression.

2.2.1. L'équation de continuité

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

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

$$Entrée - Sortie \pm Création = Accumulation \quad (II.2)$$

$$E - S = - \int_S \vec{n} * (C_j * \vec{v}_j) * dS \quad (II.3)$$

En appliquant le théorème de Green-Ostrogradsky (II.1) devient :

$$E - S = - \int div(C_j * v_j) dV \quad (II.4)$$

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

$$R = \pm \int r_j dV \quad (II.5)$$

La variation de la concentration de l'espèce j avec le temps est représentée par l'intégrale

suivante: $\int \frac{\partial C_j}{\partial t} dV$

L'équation (II.1) devient :

$$- \int div(C_j * v_j) dV \pm \int r_j dV = \int \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (II.6)$$

$$-divN_j \pm r_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (II.7)$$

Comme le transfert se fait selon deux mécanismes : la diffusion et le transport. La densité de flux de matière est donnée par l'équation (II.6):

$$\vec{N}_j = \vec{J}_j + \vec{T}_j \quad (II.8)$$

Où :

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

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

Selon la première loi de Fick, l'équation (II.6) devient :

$$N_j = -D \overrightarrow{\text{grad}}(C_j) + C_j * v \quad (\text{II.9})$$

Dans le cas d'un milieu au repos, le transfert par transport est négligeable.

L'équation (II.5) devient :

$$-div(-D_{jk} \overrightarrow{\text{grad}} C_j) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \pm r_j \quad (\text{II.10})$$

En absence de réaction chimique :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -div(-D_{jk} \overrightarrow{\text{grad}} C_j) \quad (\text{II.11})$$

Cette équation représente la deuxième loi de Fick.

Crank (Crank 1975) s'est proposé de résoudre le système d'équations développé pour différentes conditions initiales et conditions aux limites. Plusieurs solutions ont été rapportées dans la bibliographie selon le sens de transfert et le domaine du temps. Ces solutions dépendent de la forme géométrique du solide.

2.2.2. Diffusion dans une plaque plane avec transfert de matière par convection à la surface

Pour une plaque avec une concentration surfacique constante et uniforme C_0 .

Conditions aux limites : Au niveau des deux surfaces de la plaque, un équilibre Solide-Fluide s'effectue et la substance diffusante s'évapore dans ce dernier.

L'équation (II.10) devient :

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = K(C_0 - C_s) \quad (\text{II.12})$$

C_s : la concentration du soluté la surface de la plaque

C_0 : la concentration du soluté dans la phase liquide qui entoure la plaque.

K : Coefficient de transfert de matière coté fluide

l : Demi-épaisseur de la plaque

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

La solution peut s'écrire :

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2}{(\beta_n^2 + L^2 + L)\beta_n^2} \exp -\beta_n^2 Dt / L^2 \quad (\text{II.13})$$

- q : masse de soluté diffusé à l'instant t
- q_∞ : masse totale de soluté diffusé

β_n sont des paramètres adimensionnels, et solutions de :

$$\beta \tan \beta = L \quad (\text{II.14})$$

$$L = lK/D \quad (\text{II.15})$$

2.2.3. Diffusion dans un cylindre avec transfert de matière par convection à la surface

Pour un cylindre initialement à une concentration uniforme $C_s(0)$, la solution est de la forme suivante :

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2)} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{R^2}\right) \quad (\text{II.16})$$

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

$$\left[\begin{array}{l} \beta J_1(\beta) - LJ_0(\beta) = 0 \\ L = RK/D \end{array} \right. \quad (\text{II.17})$$

2.2.4. Diffusion dans une sphère avec transfert de matière par convection à la surface

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

$$\frac{q(t)}{q_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L(L-1))} \exp\left(-\frac{D\beta_n^2 t}{R^2}\right) \quad (\text{II.18})$$

Les valeurs de β_n vérifient l'équation :

$$\beta \cos(\beta) + L - 1 = 0 \quad (\text{II.19})$$

$$L = \frac{aK}{D} \quad (\text{II.20})$$

2.3. Modèles de transfert de matière

2.3.1. Modèles diffusionnels

2.3.1.1. Modèles à une constante cinétique

❖ **Modèle de Koul (2004) :**

Koul et ses collaborateurs (Koul, 2004) ont simulé l'extraction de l'huile essentielle d'écorces de citron par l'entraînement à la vapeur d'eau par un modèle cinétique du premier ordre, ce modèle a été testé à l'échelle pilote et a conduit à des résultats satisfaisants.

Selon ces auteurs, la quantité d'huile extraite par unité de temps est proportionnelle à la quantité de l'huile restante :

$$-\frac{dm}{dt} = km \quad (\text{II.21})$$

Après intégration, on obtient : $\ln \frac{m_0}{m} = kt$ (II.22)

Où :

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

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

k : paramètre du modèle

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

❖ **Modèle de Milojevic et al. (2008)**

Le modèle proposé par Milojevic et ses collaborateurs (Milojevic et al., 2008) décrit les cinétiques d'extraction de l'huile des baies de genévrier. C'est un modèle à deux paramètres, qui considère que le mécanisme de transfert de matière passe par 2 étapes successives :

- Lavage instantané de l'huile superficielle.
- Diffusion de l'huile essentielle de l'intérieure des particules végétales vers la surface externe.

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

Les hypothèses du modèle :

- 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.
- Absence de résistance au transfert de matière depuis les surfaces externes des particules végétales.

Le procédé d'extraction est considéré semblable à l'extraction par solvant, de là la 2^{ème} loi de Fick est considérée :

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 q_p}{\partial z^2} \quad (\text{II.23})$$

En utilisant la condition initiale : $t = 0 \rightarrow q = q_w$ ou q_w représente la quantité d'huile superficielle. L'intégration de l'équation précédente donne :

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b)e^{-kt} \quad (\text{II.24})$$

q_0 : La concentration initiale moyenne de l'huile essentielle présente dans les baies.

k : La constante cinétique comprenant le coefficient de diffusion effectif.

$$b = \frac{q_w}{q_0} \quad (\text{II.25})$$

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

2.3.1.2. Modèles à plus d'une constante cinétique

❖ Modèle de Benyoussef (2002)

Benyoussef et ses collaborateurs (Benyoussef et al., 2002) ont proposé un modèle numérique pour simuler l'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre par hydrodistillation.

Dans un premier temps, ces auteurs ont traité les graines de coriandre par hydrodistillation et par solvants volatils, l'analyse par GC, GC/SM montre que pour l'hydrodistillation le

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

composé majoritaire de l'huile essentielle (linalol) se trouve à 70 % et ce, conformément à toutes les données dans la littérature, en revanche ce composé existe en faible proportion dans la fraction volatilisable de l'extrait par l'hexane. De ce fait, ces auteurs ont essayé d'expliquer cette différence par l'une des deux hypothèses :

- Le linalol pourrait se trouver protégé à l'intérieur des cellules végétales, l'accès du solvant serait difficile et ralentirait considérablement l'extraction du produit.
- Le linalol pourrait se trouver lié à une phase solubilisable, il ne peut apparaître alors à l'état libre dans le chromatogramme.

Pour apporter des éléments de réponse à ce problème, un certain nombre d'expériences et d'analyses ont été effectuées, en utilisant d'autres solvants, en occurrence, le tétrahydrofurane et le méthanol.

Ainsi, mis à part l'extrait au méthanol, les autres fractions volatiles des extraits par les autres solvants présentent des compositions différentes de celles issues de l'hydrodistillation.

- Au terme de ces différents essais, la première des deux hypothèses semble la plus logique: Le linalol pourrait se trouver protégé à l'intérieur des cellules végétales, l'accès du solvant serait difficile et ralentirait considérablement l'extraction du produit.

Ainsi, deux modèles ont été proposés : l'un cinétique, supposant un transfert de matière avec réaction chimique, l'autre diffusionnel où seule la diffusion est considérée.

Hypothèses du modèle :

- L'entraînement des constituants volatils, d'un substrat végétal, par la vapeur d'eau est un processus de transfert entre la particule solide et la phase fluide.
- Le système se comporte comme un lit fluidisé.
- Les particules solides sont assimilées à des formes géométriques simples de distance radiale caractéristique R.
- L'huile essentielle est considérée comme étant un pseudo-composant.
- La diffusion du solvant est négligeable devant les autres étapes du processus, et la vitesse de réaction est décrite par l'équation suivante :

$$V_c = K_c * X_f \quad (\text{II.26})$$

K_c : la pseudo-constante de vitesse

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

X_f : concentration du soluté lié.

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

$$q(t) = m * X_l \quad (\text{II.27})$$

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

X_l : concentration du soluté libre.

m : constante d'équilibre

Les équations à intégrer pour le modèle cinétique :

Pour le soluté lié chimiquement :

$$\frac{\partial X_f(t,r)}{\partial t} = -K_c * X_f(t,r) \quad (\text{II.28})$$

Pour le soluté libre on a :

$$\frac{\partial X_l(t,r)}{\partial t} = D_a * \frac{\partial^2 X_l(t,r)}{\partial r^2} + \frac{2 * D_a}{r} * \frac{\partial X_l(t,r)}{\partial r} + K_c * X_f(t,r) \quad (\text{II.29})$$

Dans le cas d'un transfert de matière sans réaction chimique, le système à résoudre se réduit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial X_l(t,r)}{\partial t} = D_a * \frac{\partial^2 X_l(t,r)}{\partial r^2} + \frac{2 * D_a}{r} * \frac{\partial X_l(t,r)}{\partial r} \quad (\text{II.30})$$

Où :

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

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

$$D = D_0 * X_f^\alpha \quad (\text{II.31})$$

D_0 : coefficient de diffusion apparent cm^2/s

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

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

$$X_f(t) = \frac{1}{R} \int_0^R X_f(t, r) dr \quad (\text{II.32})$$

R : Distance radiale (cm)

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

Les deux modèles ont été appliqués sur l'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre par hydrodistillation. La comparaison des données expérimentales et simulées a montré que le modèle le plus complexe, celui introduisant une réaction chimique, était celui qui simulait le mieux la cinétique d'extraction.

❖ **Modèle de Sovova (2006)**

Sovova et Aleksovski (Sovova et al., 2006) ont proposé des modèles mathématiques pour l'hydrodistillation des feuilles de thym et des graines de coriandre, et ce en considérant qu'une partie de l'huile essentielle serait localisée dans des cellules à parois cassées qui est facilement libérable et l'autre fraction se trouve dans des cellules à parois intactes plus difficile à extraire.

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- L'huile essentielle est un pseudo-composant.
- Les particules ont la même forme et la même taille.
- r : fraction de l'huile contenue dans les cellules cassées, et $1-r$ la fraction contenue dans les cellules intactes.
- L'eau bouillante, plantes, bulles de vapeur sont considérées comme un lit fluidisé parfaitement agité.
- La masse d'eau dans la phase vapeur est négligée devant la masse d'eau bouillante.
- La résistance au transfert de matière dans les cellules cassées, eau bouillante et dans la phase vapeur est supposée négligeable ainsi l'équilibre est établi entre les 03 phases.

$$x_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (\text{II.33})$$

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

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

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

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

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

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

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

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

$$y = \frac{Q}{N} \int_0^t (x_v - x_s) dt \quad (\text{II.34})$$

Avec : Q : débit de vapeur Kg/s

N : masse de la matière végétale Kg

Vitesse de transfert de matière :

Le flux de transfert provenant des cellules intactes est considéré stable et égal à :

$$-\{volumedunoyeau\}n\rho_s \frac{dxi}{dt} = K\{surfacedunoyeau\}n\rho_s(x_i - x_b) \quad (\text{II.35})$$

Avec : n : nombre de particules dans l'extracteur.

K : coefficient de transfert de matière.

On note par $\lambda = \frac{volumedunoyeau}{surfacedunoyeau}$

On aura :

$$-\frac{dxi}{dt} = \frac{K}{\lambda}(x_i - x_b) \quad (\text{II.36})$$

L'expression finale obtenue par résolution par transformée de Laplace pour le rendement en huile essentielle est :

$$Y = Y_\infty \left(1 - r \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - (1 - r) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right) \quad (\text{II.37})$$

❖ Modèle de Benyoucef & Saibi

Benyoussef et Saibi (Benyoussef et al., 2013) ont développé un modèle mathématique pour simuler la cinétique d'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre en se basant sur la contribution de chaque constituant de l'huile essentielle. Ce travail est différent des travaux précédents qui considèrent que l'huile essentielle est un pseudo-composant.

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

- Changement significatif dans la composition de l'huile essentielle durant le processus d'extraction.
- Le changement insignifiant dans la constante cinétique.

Dans ce modèle, chaque constituant de l'huile essentielle peut être décrit par une cinétique du premier ordre, Ainsi, le rendement en huile essentielle total serait la somme des rendements relatifs à chaque composé :

$$y = \sum y_i^{\infty} (1 - e^{-kt}) \quad (\text{II.38})$$

$$\frac{y(t)}{y_{\infty}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_{\infty i}}{y_{\infty}} (1 - \exp(-k_i * t)) \quad (\text{II.39})$$

Avec : i : indice du composé

k: constante cinétique.

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

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

Le premier modèle est le : SMCC1 (simplified model of components contribution) : ce modèle est valable lorsque l'huile essentielle pourrait être caractérisée par un seul constituant majoritaire, de ce fait, ce modèle simplifié ne contient que deux termes : le premier est relatif au constituant majoritaire, le second aux autres constituants de l'huile essentielle.

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

Le modèle SMCC1 peut être décrit par l'équation suivante :

$$Y(t) = Y_{\infty}(1 - fe^{-k_1t} - (1 - f)e^{-k_2t}) \quad (\text{II.40})$$

Ou $Y(t)$: le rendement à un temps t

Y_{∞} : le rendement à l'équilibre

f : Fraction du constituant majoritaire

$1 - f$: Fraction des autres constituants

k_1, k_2 des constantes cinétiques

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

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

$$y(t) = y_{\infty}(1 - g_1e^{-k_1t} - g_2e^{-k_2t} - (1 - g_1 - g_2)e^{-k_3t}) \quad (\text{II.41})$$

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

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

Il s'est avéré que le modèle développé par ces auteurs serait identique au modèle de Sovova et Aleksovski (Sovova et al., 2006) dans le cas où l'huile essentielle serait caractérisée par un seul constituant majoritaire, même si les deux auteurs sont partis de deux approches totalement différentes.

❖ Modèle de Milojevic (2013)

Milojevic et ses collaborateurs (Milojevic et al, 2013) ont établi un modèle qui décrit le phénomène de transfert de matière comme une combinaison de deux processus simultanés : le lavage de l'huile essentielle à partir de la surface externe des particules, et la diffusion de l'huile essentielle de l'intérieur des particules vers la surface externe. Contrairement au

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

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

Hypothèses du modèle :

- La phase vapeur, pour les deux procédés (hydrodistillation ou entraînement 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.
 - Diffusion de l'huile interne de l'intérieur de la particule vers sa surface externe.

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

$$-\frac{dq_p}{dt} = kq_p \quad (\text{II.42})$$

Ou :

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

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

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

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - F e^{-k_1 t} - (1 - F) e^{-k_2 t} \quad (\text{II.43})$$

k_1 et k_2 deus constantes relatives au processus de lavage et de diffusion respectivement

q est la concentration de l'huile récoltée :

$$q = q_0 - q_p \quad (\text{II.44})$$

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

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

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

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

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

De l'équation précédente, on peut retrouver l'équation du premier ordre développée auparavant par Milojevic :

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - (1 - F)e^{-k_2 t} \quad (\text{II.45})$$

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

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

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - Fe^{-k_2 t} \quad (\text{II.46})$$

Les deux modèles ont été testés, les conclusions sont les suivantes:

- 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 entraînement à la vapeur d'eau alors que le modèle « lavage – diffusion » n'est pas applicable sauf pour certaines plantes.

❖ **Modèle de Cassel (2009)**

Cassel et ses collaborateurs (Cassel et al., 2009) ont établi un modèle basé sur le transfert de matière sur une particule plane, et il a été appliqué pour l'entraînement à la vapeur des feuilles fraîches de romarin, basilique et lavande.

Le modèle est basé sur la seconde loi de Fick en régime non stationnaire, où la diffusion de l'huile à l'intérieur de la particule est l'étape limitante.

Les hypothèses du modèle :

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

Ce qui s'exprime par la formule suivante :

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{1}{D_{eff}} \frac{\partial C_A}{\partial t}; \quad 0 \leq x \leq L \quad (\text{II.47})$$

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

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

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

L : l'épaisseur de la feuille ;

D_{eff} : le coefficient de diffusion effectif.

La résolution analytique de l'équation différentielle précédente est :

$$C_A(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4C_{A0}}{n\pi} \sin(\beta_n x) e^{-D\beta_n^2 t} \quad (\text{II.48})$$

$$\text{Ou :} \quad \beta_n = \frac{n\pi}{L} \quad (\text{II.49})$$

La masse d'huile extraite est donnée par l'équation suivante :

$$m_A(t) = \frac{8m_{A0}}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(1 - e^{-(2m+1)^2 \pi^2 D_{eff} t / L^2})}{(2m+1)^2} \quad (\text{II.50})$$

Et le rendement de l'extraction est défini par :

$$y(t) = \frac{m_A(t)}{m_A(\infty)} = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} (1 - e^{-\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{L^2}}) / (2m+1)^2}{\sum_{m=0}^{\infty} 1 / (2m+1)^2} \quad (\text{II.51})$$

❖ Modèle de Xavier (2011)

En se basant sur le modèle élaboré par Sovova et Aleksovski (Sovova et al., 2006), Xavier et ses collaborateurs (Xavier, et al., 2011) ont formulé un nouveau modèle pour la méthode d'extraction qui est l'entraînement à la vapeur. Ce modèle basé sur le concept des cellules cassés et des cellules intactes, simule deux périodes d'extraction, la première régie par l'équilibre des phases avec une résistance au transfert de masse 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 :

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{M(t)}{M(\infty)} = \frac{K_1 t}{M(\infty)} \text{ pour la première période} \\ (1 - e^{-K_2 t}) \text{ pour la deuxième période} \end{array} \right. \quad (\text{II.52})$$

Où :

$K_1 = mY^*$ m : débit du solvant

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

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

a_0 : La surface spécifique du lit

ε : La porosité du lit.

2.3.1.3. Modèles qui tiennent en compte de la résistance en phase vapeur

❖ Modèle de Cerpa (2008)

Cerpa et ses collaborateurs (Cerpa et al., 2008) ont proposé un modèle phénoménologique, avec une nouvelle approche quant au transfert de l'huile essentielle de lavande vers la phase vapeur.

Les hypothèses du modèle :

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

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

Les étapes du processus d'extraction:

- L'huile essentielle était initialement à l'intérieur des glandes cellulaires. Elle est chauffée par la vapeur d'eau qui pénètre les pores de la plante. La vapeur se condense à l'intérieur du solide et pousse l'huile vers l'extérieur. Le mélange « eau condensée-huile » diffuse à travers la couche cellulaire et cette étape est décrite par une loi du 1^{er} ordre :
$$-\frac{d(GW)}{dt} = K_{tr}GW \quad (\text{II.53})$$

K_{tr} : constante cinétique d'exsudation.

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

- Le mélange « eau condensée-huile » quitte les glandes cellulaires et forme un film à la surface du solide en contact avec le courant de vapeur. Un équilibre entre l'huile et la phase vapeur s'établit au niveau de l'interface.

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

$$C^* = \frac{P^{0,os}M_W}{RT} \quad (\text{II.54})$$

Telle que :

$$P^{0,os} = \sum_{i=1}^{10} x_i^{os} P_i^0 \quad (\text{II.55})$$

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

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

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

$$m_i^{os \rightarrow vp} = K_g S^{os} w_i^{vp} (C^* - C) \quad (\text{II.56})$$

S^{os} : est la surface d'échange.

K_g : le coefficient de transfert de matière

Le modèle établi est à deux paramètres : la constante cinétique d'exsudation K_{tr} et l'épaisseur du film liquide « eau condensée- huile » h . Ces paramètres ne dépendent pas des conditions opératoires, mais ils dépendent du type de plante contenant l'huile essentielle.

❖ Modèle de Bali et Belblidia (2015)

Ces auteurs ont montré que la cinétique d'extraction variait en fonction du débit de vapeur : avec l'augmentation du débit, le processus devient plus rapide. Mais à partir d'un certain seuil la cinétique ne change pas (Bali et Belblidia, 2015).

Le développement de ce modèle était basé sur le mécanisme de diffusion avec transfert matière par convection à la surface, qui est décrit par les équations : (II.12), (II.15) et (II.18).

A l'aide des tables de Crank (Crank, 1975), la détermination des six premiers termes de la série numérique est possible, pour les trois géométries (plaque, sphère et cylindre).

Ces auteurs ont aussi montré que la série infinie peut être assimilée à son premier terme et être simplifiée sous la forme :

$$\frac{q(t)}{q_{\infty}} = 1 - be^{-kt} \quad (\text{II.57})$$

Où :

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

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

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

2.3.1.4. Avantages et inconvénients des modèles de transfert de matière

Le tableau suivant présente les avantages et les inconvénients des différents modèles proposés dans la littérature (Tableau 2.1).

Chapitre 2 Modèles de transfert de matière pour l'extraction des huiles essentielles

Tableau 2-1 : Tableau présentant les avantages et les inconvénients des différents modèles de transfert de matière.

Auteurs	Méthode d'extraction	Année	Plante	Avantages	Inconvénients
Benyoussef	hydrodistillation	2002	Graines de coriandre	-Il considère deux cinétiques d'extraction. -Il tient en compte de l'accessibilité de plus en plus difficile du soluté.	Utilisation difficile qui nécessite le développement d'un programme pour le calcul des quatres paramètres.
Koul	Entrainement à la vapeur d'eau	2005	Citron	-Simulation facile de l'entraînement à la vapeur d'eau (cinétique du premier ordre et un seul paramètre).	Modèle non basé sur un bilan de transfert de matière.
Sovova	hydrodistillation	2005	Fleurs de thymes et graines de coriandre	Différenciation entre l'huile superficielle facilement libérable et l'huile interne difficilement accessible.	-Développement mathématique non aisé. -paramètres du modèle non confirmé par l'expérience.
Benyoussef	hydrodistillation	2013	Graines de coriandre	-Les paramètres du modèle ont été vérifiés expérimentalement. -Le modèle traduit l'aspect qualitatif et quantitatif.	- Considération de la cinétique du premier ordre pour chaque composant.
Milojevic	hydrodistillation	2008	Baies de genévrier	-Modèle simple du premier ordre, à deux paramètres, qui considère qu'une partie de l'huile est facilement extraite et l'autre est difficilement extractible.	-Le modèle considère l'épuisement total de la matière végétale sans limitation pour établissement d'équilibre entre les phases liquide, solide et vapeur.
Cerpa	Entrainement à la vapeur d'eau	2009	Lavande	-Ce modèle est un modèle phénoménologique, qui considère que la résistance en phase fluide n'est pas négligeable.	Ce modèle considère que la hauteur du film superficielle est invariante, et que la totalité de l'huile essentielle est extraite.

2.3.2. Modèles basés sur les phénomènes d'adsorption

2.3.2.1. La courbe de percée

Certaines cinétiques d'extraction montrent des allures différentes de celles du premier ordre. Pour ces cinétiques le rendement varie avec une allure sigmoïde avec le temps.

Un modèle basé sur le phénomène d'adsorption, est proposé par l'équipe de Benyoussef (Bali, et al., 2015). Partant du principe que certaines cinétiques d'adsorption en lit fixe, sont décrites par les courbes de percée, le modèle proposé suppose que les phénomènes d'extraction sur des lits fixes peuvent être assimilés à des processus de désorption en lit fixe. Cela est expliqué 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 du solide vers la vapeur d'eau, pour cela l'étape limitant le processus n'est pas la diffusion mais la désorption.

L'expression du modèle est : $y(t) = \frac{Y_{\infty}}{1+e^{(c(d-t))}}$ (II.58)

Où : y représente le rendement en huile essentielle.

Milojevic et ses collaborateurs (Milojevic, et al., 2013) ont proposé un modèle, qu'ils ont appliqué à certaines plantes dont les cinétiques d'extraction suivaient une allure sigmoïde. Ce modèle est basé sur la courbe sigmoïde de Boltzmann :

$$\frac{q}{q_{\infty}} = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\left(\frac{t-t_0}{T_1}\right)}} + A_2 \quad (\text{II.59})$$

A_1 et A_2 représentent les valeurs asymptotiques, et $A_1=0$ pour $t=0$ et $A_2 \rightarrow 1$ quand $t \rightarrow 0$

L'équation devient :

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{t-t_0}{T_0}\right)}} \quad (\text{II.60})$$

t_0 : Temps pour lequel le rendement est de 50%.

T_0 : Constante de temps qui représente l'inclinaison de la courbe.

2.4. Conclusion

Ces différents modèles se basent sur des approches différentes, et des hypothèses simplificatrices d'un problème complexe. Ces modèles tiennent en compte de plusieurs facteurs liés à la structure de la matière végétale et des conditions opératoires, pour aboutir à un modèle mathématique avec des paramètres significatifs.

Chapitre 3. Modélisation de transfert de matière

3.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous avons proposé une nouvelle approche de modélisation des cinétiques d'extraction des huiles essentielles, basée sur la combinaison de deux phénomènes : phénomène de surface qui pourrait être assimilé à une désorption en lit fixe et un phénomène diffusionnel.

3.2.Développement des modèles

La plupart des modèles rapportés dans la littérature considèrent que l'extraction des huiles essentielles serait gouvernée par des phénomènes purement diffusionnels. Cependant, l'équipe de Benyoussef (Bali et Belblidia, 2015), a récemment proposé une nouvelle approche de modélisation, suggérant que dans le cas d'une localisation externe de l'huile, il serait plus adéquat de considérer le problème comme un phénomène de surface plutôt qu'un phénomène de diffusion puisque l'huile se trouverait à la surface et toute résistance interne aurait disparue.

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

De ce fait, nous avons pensé que lors de l'extraction des huiles essentielles en général, peuvent intervenir selon le procédé et la localisation de l'huile au sein du végétal, deux phénomènes différents à savoir la diffusion et la désorption.

Nous avons pensé alors, à l'existence de deux étapes dans le mécanisme de transfert de matière 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, serait régie par un phénomène de surface qui peut être exprimé par : une cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre, cinétique d'adsorption pseudo second ordre ou une sigmoïde (courbe en S ou courbe de percée) que nous avons développé dans le cadre de nos masters (Hamouma, 2016) (Belbessai, 2016).

- 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.

Ainsi, les modèles que nous avons développés peuvent être décrits par les équations suivantes :

- Premier modèle « modèle 1 »:

Partant du principe de la coexistence des phénomènes de surface et de diffusion, nous avons élaboré un premier modèle où les phénomènes de surface obéiraient à une cinétique du second ordre (Belbessai, 2016) alors que les processus diffusionnels seraient décrits par une équation tenant compte de la résistance en phase fluide. Le paramètre f des équations III.1 et III.2 se veut être un indicateur de l'importance relative de chacun des deux phénomènes (surface et diffusion) dans le processus global.

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

- Second modèle « modèle 2 »:

Comme il a été montré dans certains travaux (Hamouma, 2016) que le phénomène de surface peut être bien représenté par des équations de type sigmoïde, nous proposons un second modèle où l'adsorption est modélisée par une sigmoïde.

$$y(t) = y_{\infty} \left(\frac{f}{1+\exp(c(d-t))} + (1-f)(1-e^{-l^*t}) \right) \quad (\text{III.2})$$

Notons que l'avantage de notre approche est de ne négliger aucun des phénomènes susceptibles de prendre part dans le processus global et c'est la valeur du paramètre f qui permettra de juger de l'importance relative de chaque phénomène.

3.3. Validation des modèles

3.3.1. Validation du modèle 1

Pour la validation du modèle 1, nous l'avons appliqué sur plusieurs travaux rapportés dans la littérature.

❖ Extraction de l'huile essentielle de la Lavande par hydrodistillation

Chemat et ses collaborateurs (Chemat et al., 2006) ont étudié l'extraction de la Lavande par hydrodistillation, l'expérience a été réalisée avec 2L d'eau pour 250g de matière végétale pendant 240 min.

Les points expérimentaux et la courbe simulée sont représentés sur la courbe suivante :

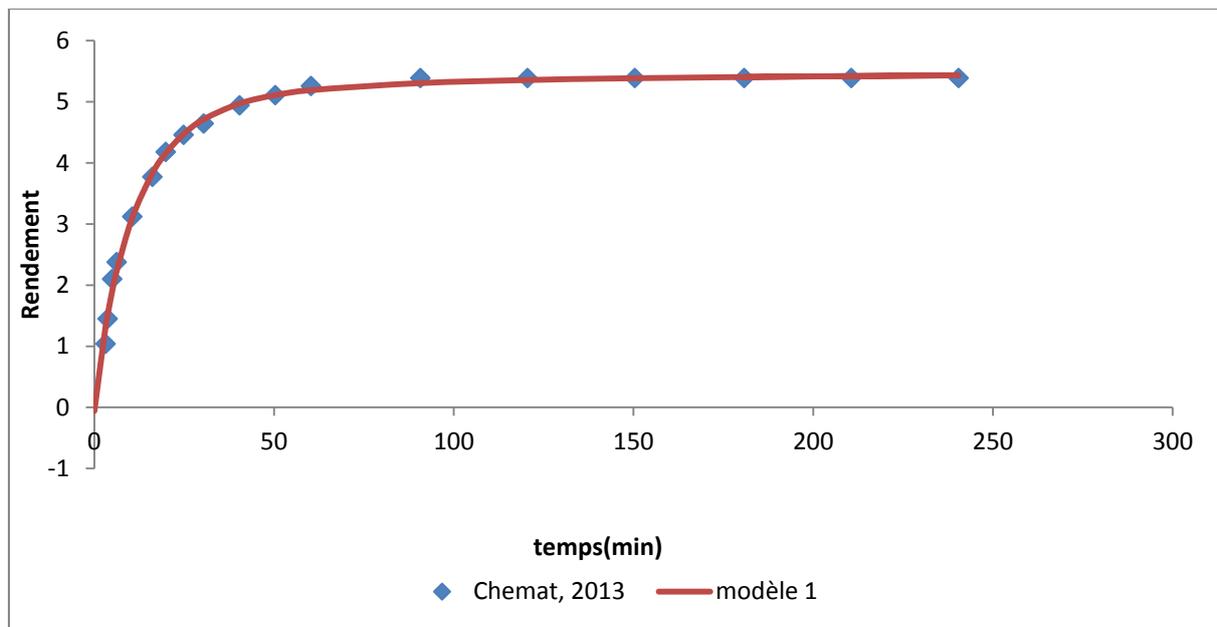


Figure 3-1 : Simulation de l'extraction de la lavande par le « modèle 1 ».

Tableau 3-1 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de la Lavande par le « modèle 1 ».

Modèle 1	y_{∞}	f	b	k	l	R^2
	5,514	0,4604	1,02	0,0227	0,07918	0,9969

Le modèle 1 que nous avons développé, simule parfaitement le début et la fin de l'extraction.

Le paramètre b , qui tient compte de la résistance en phase fluide, est égal à 1, cela pourrait être justifié par le fait que nous avons considéré un double phénomène pour l'extraction.

Nous pouvons dire alors, que l'extraction de la Lavande par hydrodistillation serait régie par une combinaison de deux phénomènes : désorption au début de l'extraction et diffusion en fin de l'extraction. Ce résultat est en accord avec la structure de la plante, en effet la lavande possède une structure exogène. Ce qui fait que la fraction d'huile se trouvant près de la surface serait importante et serait facile à extraire (phénomène de surface) par rapport à

l'autre fraction se trouvant dans les structures internes de la plante qui serait régie par un phénomène de diffusion.

❖ **Extraction de l'huile essentielle de la Lavande par entrainement à la vapeur d'eau :**

Périno-Issartier et ses collaborateurs (Périno-Issartier et al., 2013) ont mené l'extraction de l'huile essentielle de la Lavande par entrainement à la vapeur d'eau. L'extraction a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que l'hydrodistillation avec un débit de vapeur de 25 g/min.

Les points expérimentaux et la courbe simulée par le modèle (III.1) sont représentés sur la courbe suivante :

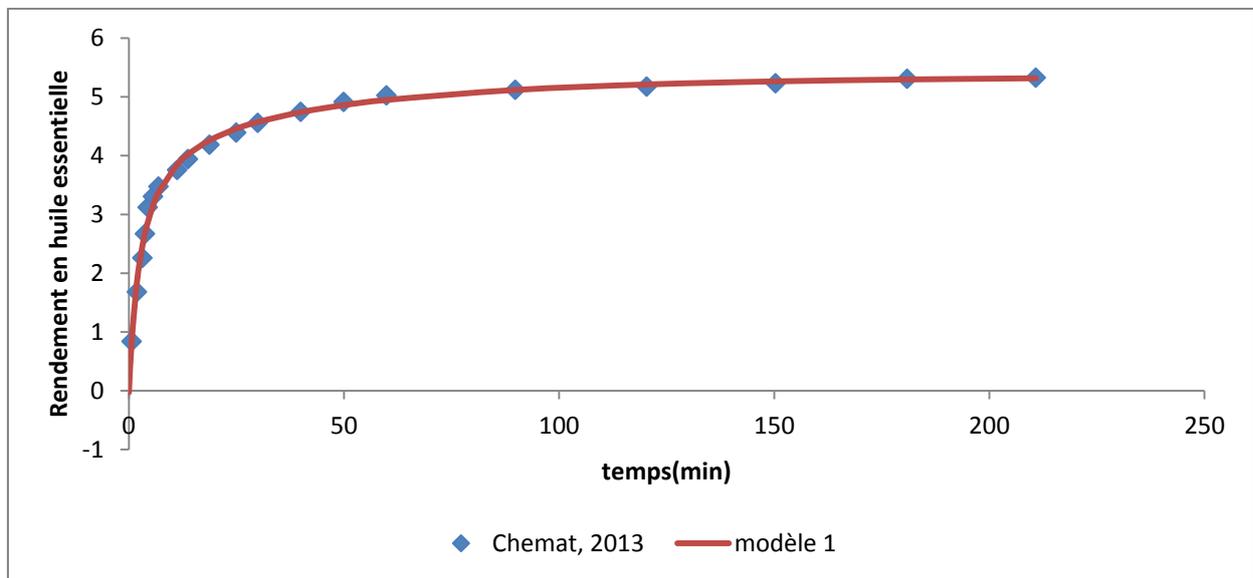


Figure 3-2 : Simulation de l'extraction de la lavande par Entraînement à la vapeur d'eau par le « modèle 1 ».

Tableau 3-2 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de lavande.

Modèle « 1 »	y_{∞}	f	b	k	l	R^2
	5,392	0,8695	1,041	0,06461	0,01943	0,9956

Les résultats de la simulation montrent que l'extraction de la lavande par entrainement à la vapeur d'eau serait régie par une double cinétique avec une part plus importante pour le

second ordre (86%) ce qui signifie que le phénomène d’adsorption serait le plus dominant et l’extraction serait relativement rapide.

La comparaison entre les deux procédés (EV et HD) pour l’extraction de la lavande montre que l’extraction par entraînement à la vapeur d’eau favorise le phénomène de surface (86% du 2nd ordre pour l’entraînement à la vapeur d’eau et 43% du 2nd ordre pour l’hydrodistillation), ainsi que la vitesse d’extraction. Ce qui nous laisse supposer que l’extraction par entraînement à la vapeur d’eau favorise le phénomène de désorption.

❖ **Extraction de l’huile essentielle de la Lavande par entraînement à la vapeur d’eau assistée par micro-ondes :**

Périno-Issartier et ses collaborateurs (Périno-Issartier et al., 2013) ont mené l’extraction de l’huile essentielle de la Lavande par entraînement à la vapeur d’eau assisté par micro-ondes. L’extraction a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que les procédés classiques.

Les points expérimentaux et la courbe simulée par le « modèle 1 » sont représentés sur la courbe suivante :

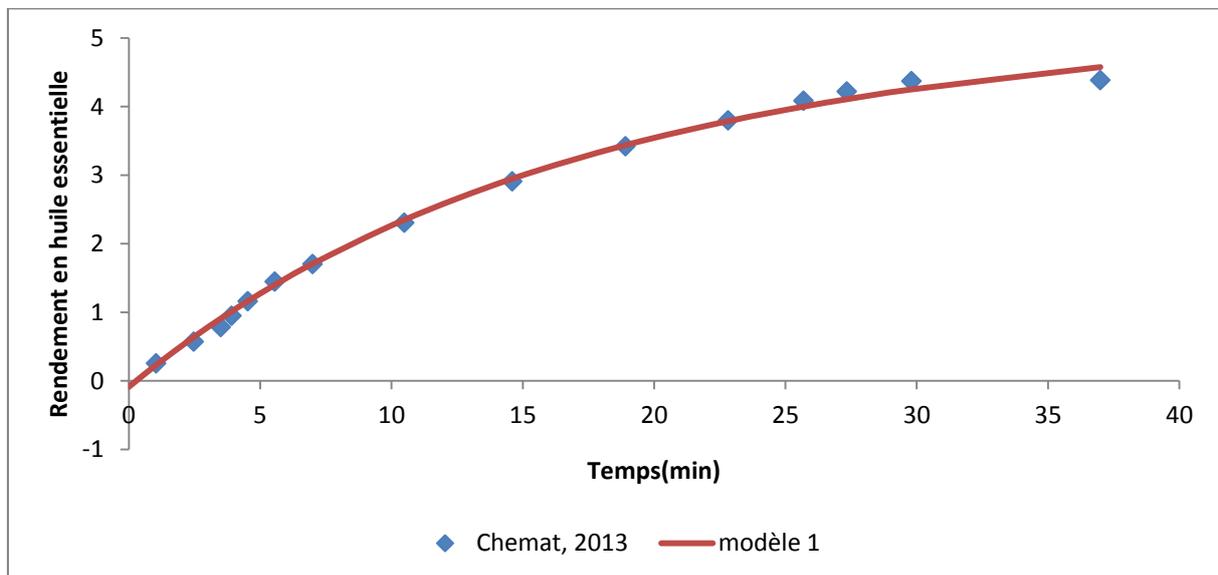


Figure 3-3 : Simulation de l’extraction de la lavande par entraînement à la vapeur d’eau assistée par micro-ondes VMO par le modèle 1.

Tableau 3-3 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l’Entraînement à la vapeur d’eau assistée par micro-ondes de la Lavande par le modèle 1

Modèle « 1 »	y_{∞}	f	b	k	l	R^2
	6,019	0,3907	1,024	0,004985	0,06587	0,9972

Comme pour les procédés classiques, l'extraction de la lavande par entrainement à la vapeur d'eau assisté par micro-ondes serait régie par deux phénomènes : désorption au début de l'extraction et diffusion en fin de l'extraction.

La comparaison entre les deux procédés : classique et assisté par micro-ondes sera traitée dans le chapitre 4.

❖ Extraction de l'huile essentielle du Romarin par hydrodistillation :

L'extraction du romarin par hydrodistillation a été réalisée par plusieurs auteurs, nous traiterons dans ce paragraphe les travaux de Haj Ammar et ses collaborateurs (Hadj Ammar et al., 2014) et de Bousbia et ses collaborateurs (Bousbia et al., 2009).

- ❖ Haj Ammar et ses collaborateurs (Haj Ammar, et al., 2014) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle des feuilles du romarin possédant un taux d'humidité de 65% cueillies au nord-ouest de la Tunisie. L'expérience a été réalisée avec un litre d'eau pour 100 g de matière végétale.

Les points expérimentaux et la courbe simulée par le « modèle 1 » sont représentés sur le graphe suivant :

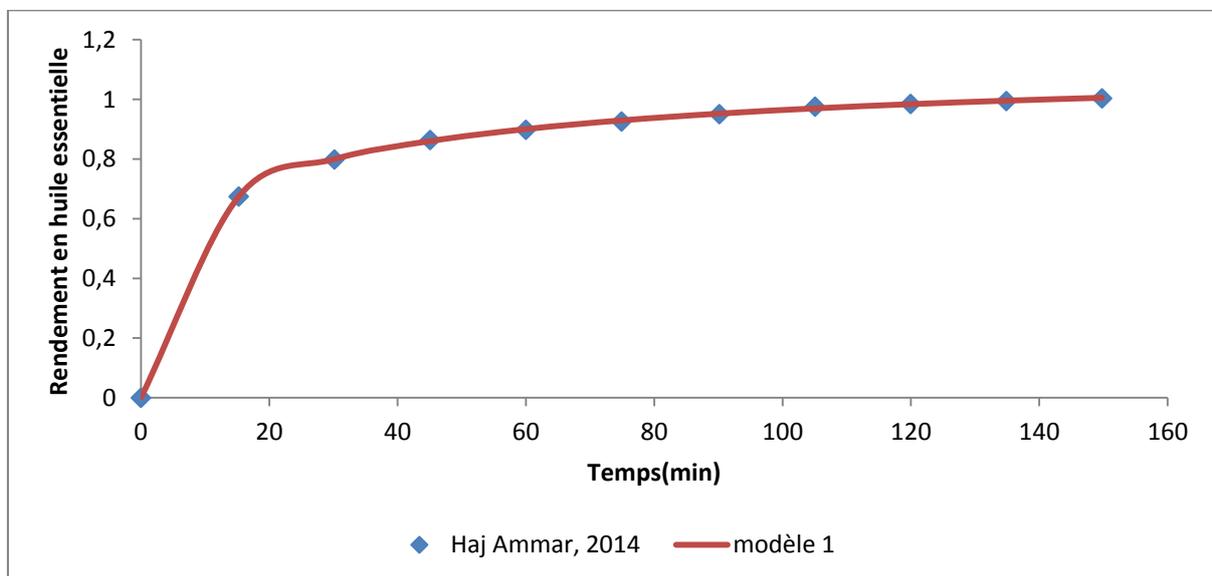


Figure 3-4 : Simulation de l'extraction du Romarin par hydrodistillation par le « modèle 1 »

Tableau 3-4 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation du Romarin par le modèle 1

Modèle « 1 »	y_{∞}	f	b	k	l	R^2
	1,118	0,5176	1	0,02474	0,1763	0,9999

Bousbia et ses collaborateurs (Bousbia et al., 2009) ont étudié d'extraction de l'huile essentielle du romarin par hydrodistillation classique. 500 g de matière végétale ont été utilisée avec un taux d'humidité de 60.2 %.

Les points expérimentaux et la courbe simulé par le « modèle 1 » sont représentés sur la courbe suivante :

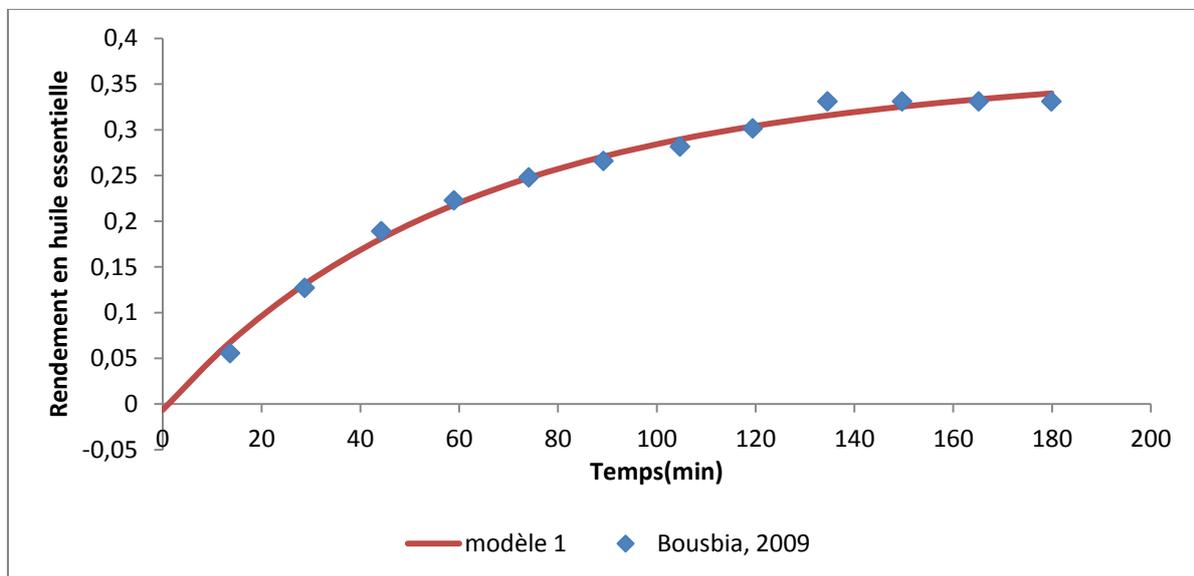


Figure 3-5 : Simulation de l'extraction du Romarin par Hydrodistillation par le « modèle 1 »

Tableau 3-5 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation du Romarin par le « modèle 1 »

Modèle « 1 »	y_{∞}	f	b	k	l	R^2
	0,4195	0,4228	1,026	0,01986	0,01865	0,995

L'application du « modèle 1 » sur les deux travaux de Haj Ammar (Haj Ammar et al., 2014) et de Bousbia (Bousbia et al., 2009) sur l'extraction du romarin par hydrodistillation nous a permis d'arriver à la conclusion suivante : l'extraction du romarin par hydrodistillation serait régie par une combinaison de deux phénomènes ; désorption au début de l'extraction et

diffusion en fin de l'extraction. Ce résultat est en accord avec la structure de la plante. En effet, le romarin possède une structure exogène, ce qui fait que la quantité d'huile superficielle serait importante et son extraction serait régie par un phénomène de désorption et non pas de diffusion, ce qui est le cas pour la fraction d'huile interne.

Comme dans l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de la lavande, le paramètre b tenant en compte de la résistance en phase fluide égale à 1. Nous pouvons dire alors, que la résistance en phase fluide serait nulle si on considère la combinaison des deux phénomènes.

❖ **Extraction de l'huile essentielle du Romarin par entraînement à la vapeur d'eau :**

Malekydozzadeh et ses collaborateurs (Malekydozzadeh et al., 2012) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle du romarin par entraînement à la vapeur d'eau. L'extraction a été menée avec plusieurs débit 4L/min.

Les points expérimentaux et la courbe simulé par le « modèle 1 » sont représentés sur la courbe suivante :

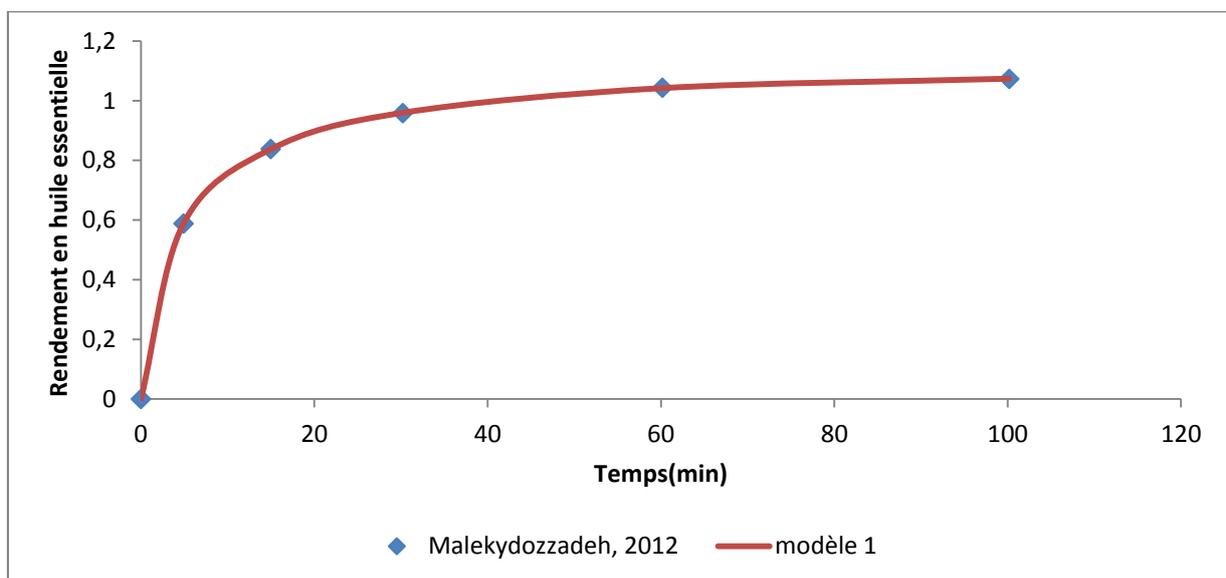


Figure 3-6 : Simulation de l'extraction du Romarin par Entraînement à la vapeur d'eau par le « modèle 1 »

Tableau 3-6 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'Entraînement à la vapeur d'eau du Romarin par le modèle 1

Modèle « 1 »	y_{∞}	f	b	k	l	R^2
	1,104	0,8091	1	0,2962	0,04035	1

Les résultats de la simulation montrent que l'extraction du romarin par hydrodistillation serait régie par une double cinétique avec une part plus importante pour le modèle du second ordre (80% du second ordre) ce qui signifie que le phénomène de désorption serait l'étape la plus dominante et l'extraction serait relativement rapide.

❖ **Extraction de l'huile essentielle de l'Eucalyptus par hydrodistillation :**

Babu et ses collaborateurs (Babu et al., 2009) ont étudié l'extraction de l'huile des feuilles d'eucalyptus par hydrodistillation, l'extraction a été réalisée sur 2kg de matière végétale pendant une durée de six heures.

Benyoussef et ses collaborateurs (Benyoussef et al., 2013) ont démontré que l'extraction de l'huile essentielle de l'Eucalyptus serait régie par une cinétique à deux constantes de temps. Dans ce qui suit nous essayons de modéliser la cinétique d'extraction par le « modèle 1 ».

Les points expérimentaux et la courbe simulée par le « modèle 1 » sont représentés sur la courbe suivante :

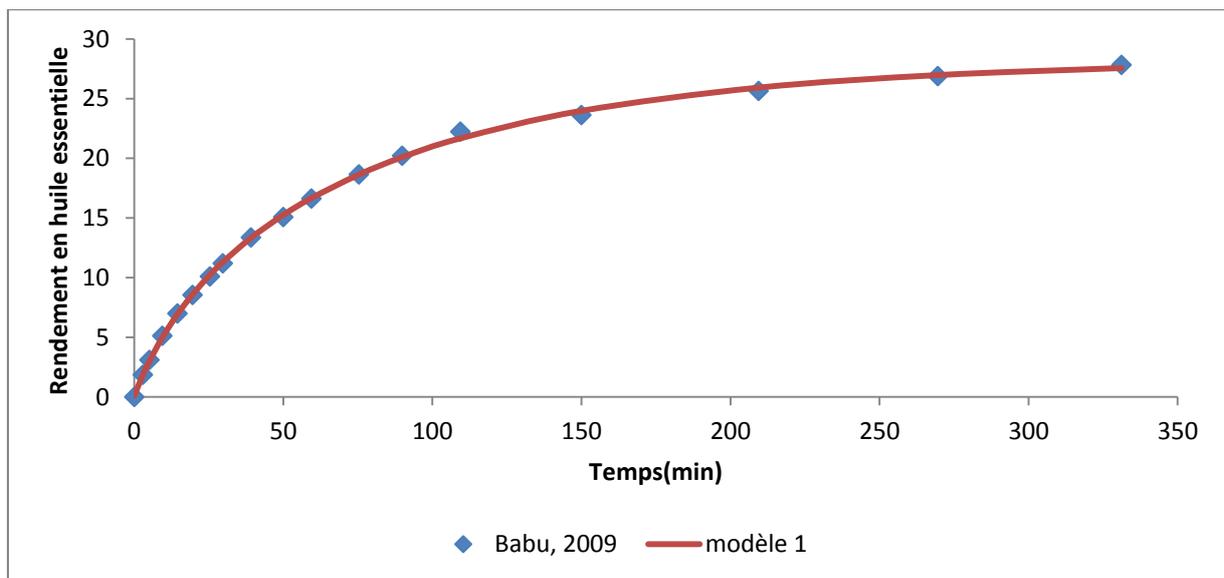


Figure 3-7 : Simulation de l'extraction de l'eucalyptus par hydrodistillation par le modèle 1

Tableau 3-7 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de l'eucalyptus par le modèle 1

Modèle « 1 »	y_{∞}	f	b	k	l	R^2
	28,92	0,4394	0,9927	0,001264	0,01124	0,9995

Les résultats de la simulation montrent que l'extraction de l'Eucalyptus par hydrodistillation serait régie par une combinaison de deux cinétiques (désorption et diffusion).

❖ Extraction de l'huile essentielle de l'Anis par hydrodistillation :

L'extraction de l'huile essentielle de l'Anis par hydrodistillation a été réalisée par Benyoussef et ses collaborateurs (Benyoussef et al., 2013), sur 1kg de matière végétale pendant 6h.

Comme lors de l'extraction de l'eucalyptus, ces auteurs ont démontré que l'extraction serait régie par une cinétique à deux constantes de temps mais ne donnant aucune indication sur la part des deux phénomènes.

Nous avons appliqué le modèle 1, les résultats expérimentaux et la courbe simulée sont représentés sur la figure suivante :

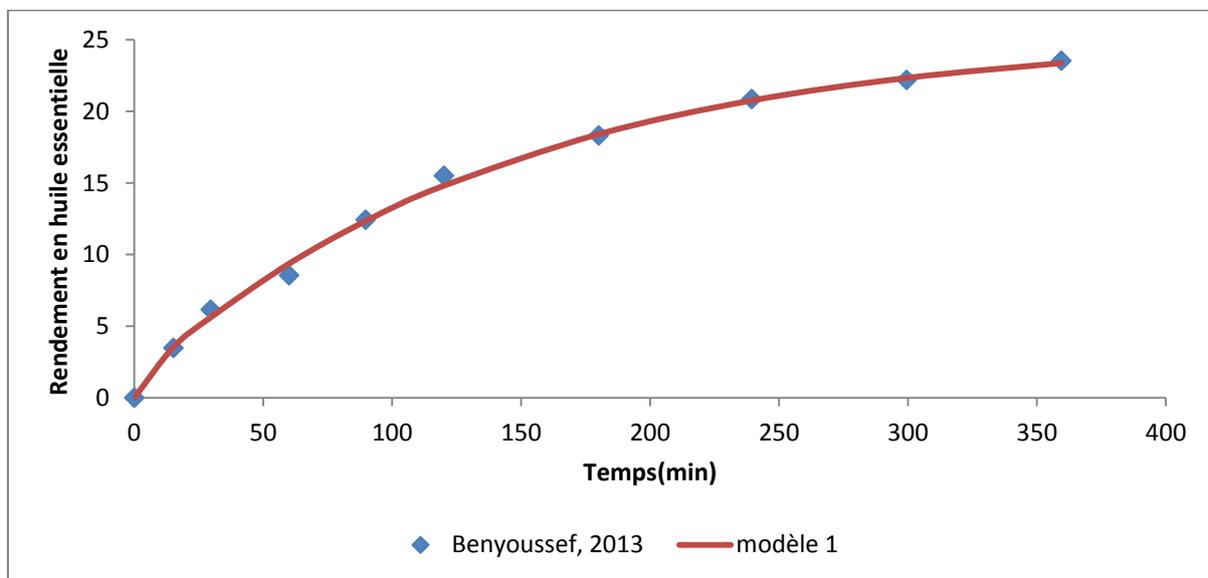


Figure 3-8 : Simulation de l'extraction de l'anis par hydrodistillation par le « modèle 1 »

Tableau 3-8 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de l'anis par le « modèle 1 »

Modèle « 1 »	y_{∞}	f	b	k	l	R^2
	25,4	0,04406	1	26,62	0,006968	0,9976

Les deux modèles simulent correctement les points expérimentaux, cependant la part du second ordre donnée par le modèle 1 est négligeable (4%), ce qui nous laisse supposer que l'extraction de l'anis par hydrodistillation serait régie par une simple cinétique du premier

ordre. Ce résultat est en accord avec la structure de la plante (dépôts endogène), ce qui fait que l'extraction serait relativement lente.

❖ **Extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre par hydrodistillation**

Benyoussef et ses collaborateurs (Benyoussef et al., 2002) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre par hydrodistillation, l'extraction a été réalisée sur 60 grammes de matière végétale pendant 9h.

Les points expérimentaux et les courbes simulées par le « modèle 1 » sont représentés sur la courbe suivante :

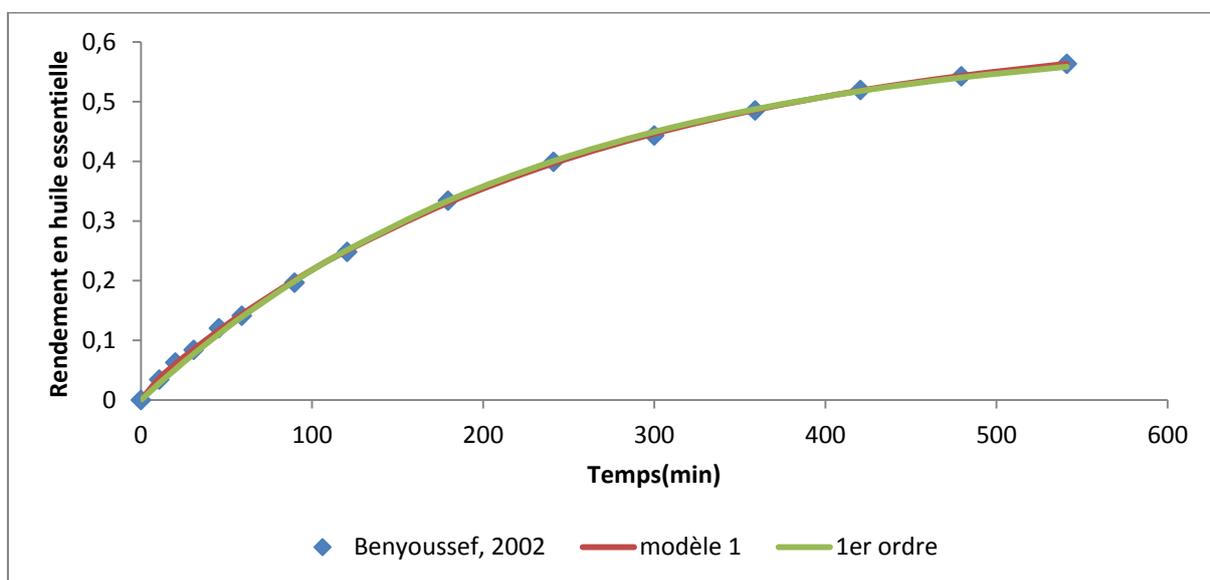


Figure 3-9 : Simulation de l'extraction des graines de coriandres par hydrodistillation par la cinétique du 1^{er} ordre et le « modèle 1 »

Tableau 3-9 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation des graines de coriandre par le « modèle 1 » et la cinétique du 1^{er} ordre.

1 ^{er} ordre	y_{∞}		k		R^2	
		0,6187		0,004333		0,9993
Modèle 1	y_{∞}	f	k	b	l	R^2
	0,6376	0,02618	0,2729	1	0,003934	0,9999

- Farhat et ses collaborateurs (Farhat et al., 2010) ont publié les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de 200g de graines de cumin par hydrodistillation.

Les points expérimentaux et les courbes simulées par le « modèle 1 » sont représentés sur la courbe suivante :

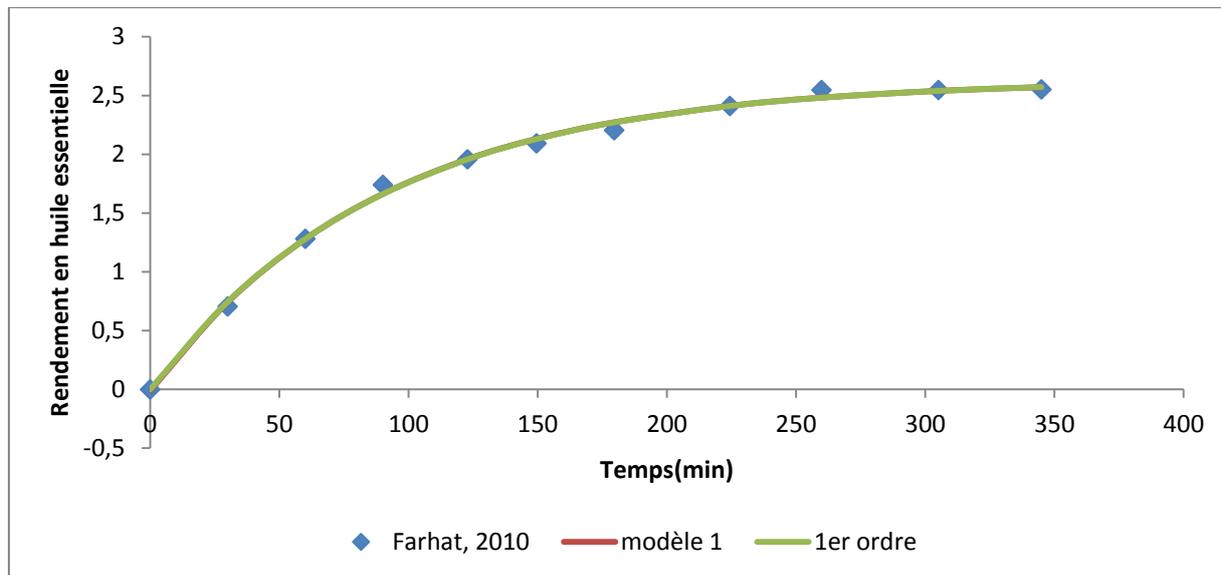


Figure 3-10 : Simulation de l'extraction des graines de cumin par hydrodistillation par le modèle 1 et la cinétique du premier ordre.

Tableau 3-10 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation des graines de cumin par le modèle 1 et la cinétique du 1^{er} ordre.

1 ^{er} ordre	y_{∞}		k		R^2	
		2,629		0,01111		0,9974
Modèle 1	y_{∞}	f	k	b	l	R^2
	2,63	0,00456	0,002761	1,004	0,01119	0,9975

Les résultats de la simulation en utilisant la cinétique du premier ordre montrent que l'extraction des graines (coriandre et cumin) serait régie par une cinétique du premier ordre, cependant, la simulation avec le modèle 1 donne de meilleurs résultats. En effet, elle donne la part de la fraction f de l'huile superficielle des graines même si elle est négligeable (2% pour les graines de coriandre et 0.4% pour les graines de cumins). Ce résultat est totalement en adéquation avec la structure des graines qui est endogène, ce qui fait que la grande fraction d'huile essentielle se trouverait dans les structures internes de la matrice végétale.

❖ Conclusion sur la validation du « modèle 1 » :

- L'application du « **modèle 1** » pour décrire les phénomènes de transfert dans l'extraction des huiles essentielles offre l'avantage de simuler aussi bien le début que la fin de l'extraction.
- La fraction de l'extraction d'huile superficielle régie par un phénomène de surface serait importante si les plantes considérées possèdent une structure exogène (romarin, la lavande).
- L'extraction par entraînement à la vapeur d'eau favorise les phénomènes de surface et accélère le phénomène d'extraction.
- L'extraction des huiles essentielles des graines par hydrodistillation (coriandre et cumin) serait régie par une simple cinétique du premier ordre (la part de la fraction f serait négligeable). Cette conclusion peut être appliquée, aussi, à toutes les plantes possédant une structure endogène (Anis).
- Considérer une résistance en phase fluide nulle serait justifiée dans le cas de la combinaison des deux phénomènes (surface et diffusion).

3.3.2. Validation du modèle 2 :

Pour la validation du « modèle 2 », nous l'avons appliqué sur plusieurs travaux rapportés dans la littérature.

❖ Extraction de l'huile essentielle de la menthe par hydrodistillation :

- Gavahian et ses collaborateurs (Gavahian et al., 2015) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de la menthe poivrée par hydrodistillation, l'extraction a été réalisée sur 30g de matière végétale, dans 0.5L d'eau, pendant 2heures.

La cinétique d'extraction est représentée dans le graphe suivant :

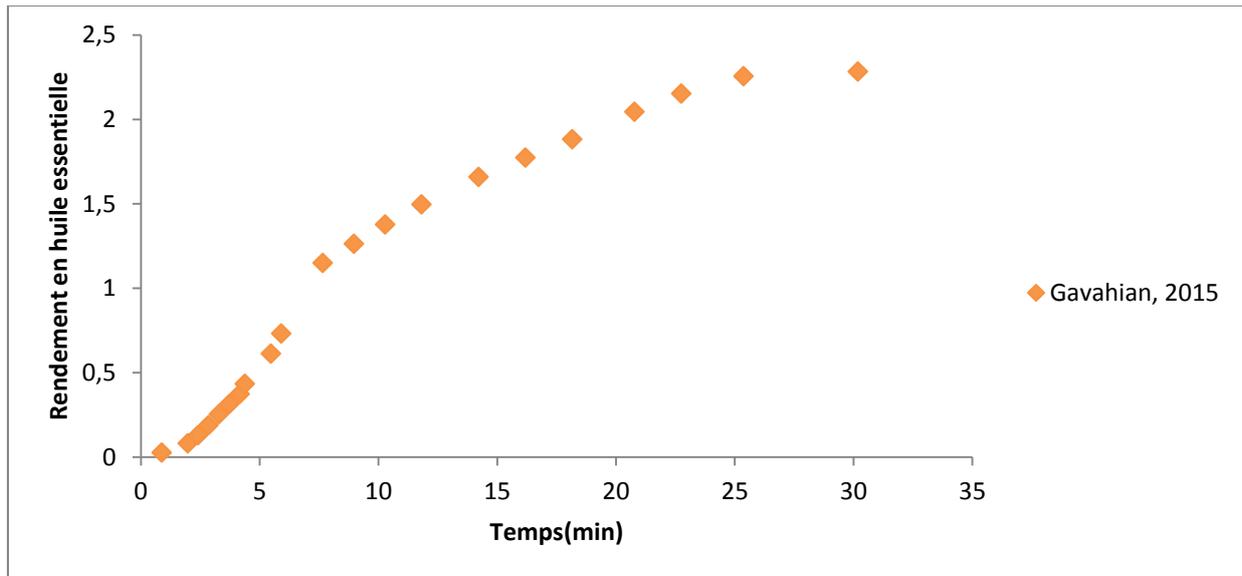


Figure 3-11 : Résultats expérimentaux de l'extraction de la menthe poivrée par hydrodistillation

L'allure de la courbe expérimentale nous fait penser à deux régions distinctes :

- ✓ La première, au début de l'extraction, où l'allure de la cinétique nous fait penser à une sigmoïde.
- ✓ La deuxième, pour les temps longs, l'extraction serait régie par une cinétique lente du premier ordre (diffusion).

La simulation montre en effet que l'extraction de la menthe poivrée serait régie par une double cinétique : rapide au début et lente en fin de l'extraction. Par la suite, nous avons appliqué le « modèle 2 » que nous avons développé, les points expérimentaux et la courbe simulée sont représentés sur la courbe suivante :

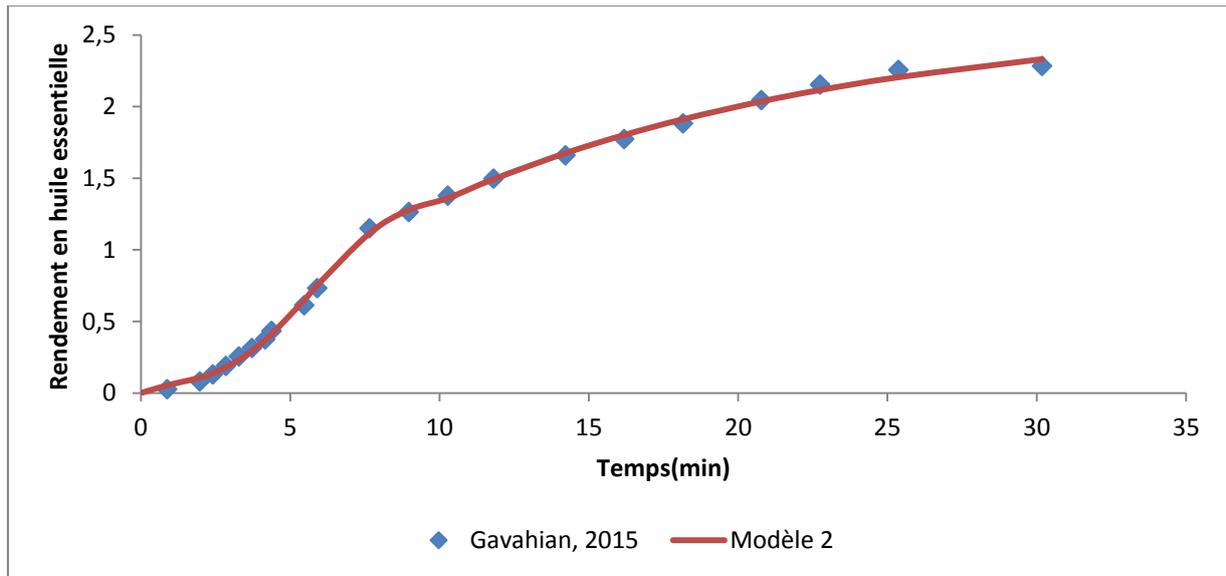


Figure 3-12 : Simulation de l'extraction de la menthe poivrée par hydrodistillation par le « modèle 2 ».

Tableau 3-11 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'hydrodistillation de la menthe poivrée par le « modèle 2 »

Modèle 2(Sigmoïde & modèle avec résistance)	y_{∞}	c	d	f	b	l	R^2
	2,782	1,625	6,275	0,2053	1,046	0,05163	0,9964

Les résultats de la simulation montrent que l'extraction de la menthe poivrée par hydrodistillation serait régie par une double cinétique : désorption au début de l'extraction traduite par une sigmoïde et diffusion en fin de l'extraction traduite par un modèle de premier ordre avec une résistance en phase fluide négligeable. En effet, le terme b traduisant la résistance en phase fluide est égal à presque à 1, ce qui fait que la résistance en phase fluide peut être négligée.

- Albert Vian et ses collaborateurs (Albert Vian et al., 2008) ont étudié la cinétique d'extraction par hydrodistillation de l'huile essentielle de la menthe pouliot. L'extraction a été réalisée sur 500 g de matière végétale ayant un taux d'humidité de 82.3%.

Les points expérimentaux et la courbe simulé par le « modèle 2 » sont représentés sur la courbe suivante :

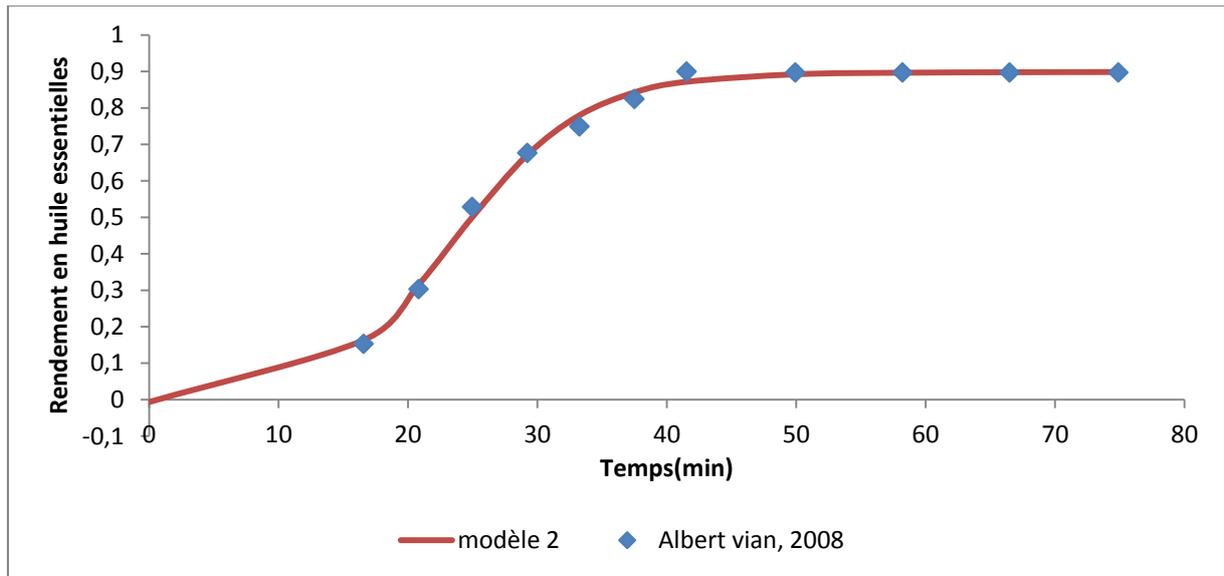


Figure 3-13 : Simulation de l'extraction de la menthe pouliot par hydrodistillation par le modèle 2.

Tableau 3-12 : Paramètres du « modèle 2 » obtenus pour la simulation de l'extraction de la menthe pouliot par hydrodistillation.

Modèle 2	y_{∞}	c	d	f	b	l	R^2
	1,08	0,2003	23,66	0,8408	1,084	0,00035 97	0,9972

Les résultats de la simulation montrent que l'extraction de la menthe pouliot serait gouvernée par une double cinétique avec une part plus importante pour la désorption (84 %).

L'application du « modèle 2 » sur les travaux de Gavahian et ses collaborateurs (Gavahian et al., 2015) et de Albert Vian (Albert Vian et al., 2008) sur l'extraction de l'huile essentielle de la menthe (poivrée ou pouliot) montre que l'extraction de la menthe serait régie par deux phénomènes : surface et diffusionnel, avec une part plus importante pour le phénomène de surface. Ce résultat est en accord avec la structure de la plante qui est exogène ce qui fait qu'une grande partie de l'huile essentielle se trouve près de la surface.

❖ **Extraction de l'huile essentielle de la Lavande par entrainement à la vapeur d'eau :**

L'extraction de l'huile essentielle de la Lavande par entrainement à la vapeur d'eau a été réalisée par plusieurs auteurs, nous traiterons dans ce paragraphe les travaux de Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al., 2012) et de Cassel et ses collaborateurs (Cassel et al., 2009).

Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al., 2012) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle des fleurs de la Lavande par entraînement à la vapeur d'eau, l'extraction a été réalisée sur 20g de matière végétale avec un débit de vapeur de 8g/min.

Les points expérimentaux et la courbe simulée par le « modèle 2 » sont représentés sur la courbe suivante :

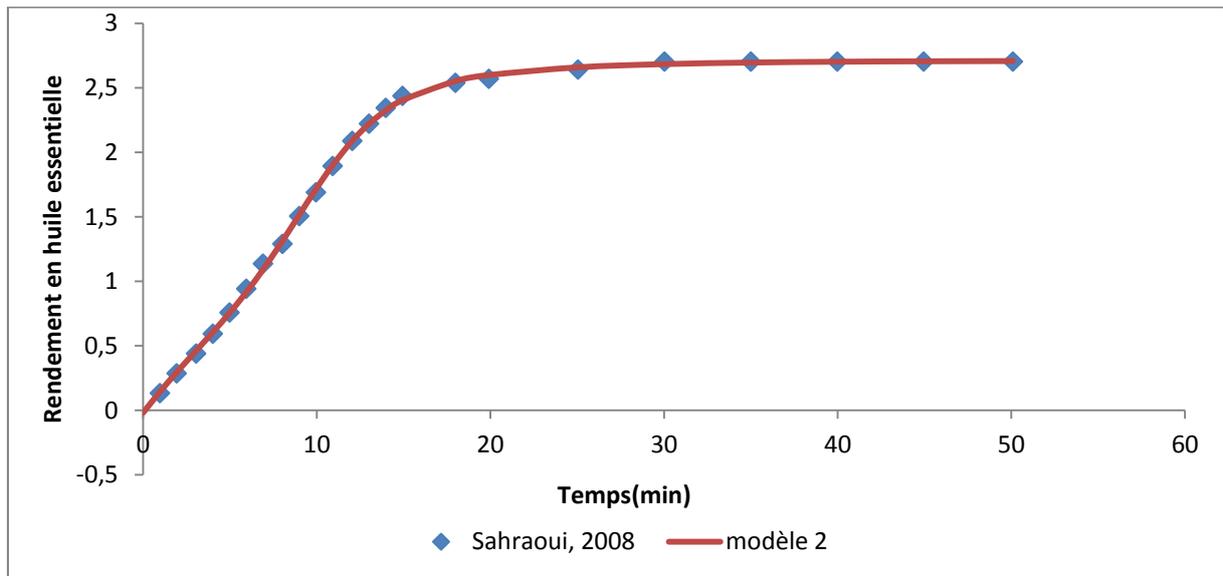


Figure 3-14 : Simulation de l'extraction de la Lavande par entraînement à la vapeur d'eau par le « modèle 2 ».

Tableau 3-13 : Paramètres du « modèle 2 » obtenus pour la simulation de l'extraction de la Lavande par hydrodistillation (Sahraoui et al., 2012)

Modèle	y_{∞}	c	d	f	b	l	R^2
	2,709	0,4287	9,341	0,5513	1,037	0,1301	0,9996

Cassel et ses collaborateurs (Cassel et al., 2009) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau, l'extraction a été réalisée sur 312.72g de matière végétale avec un débit de vapeur de 3.4mL/min.

Les points expérimentaux et la courbe simulé par le « modèle 2 » sont représentés sur la courbe suivante :

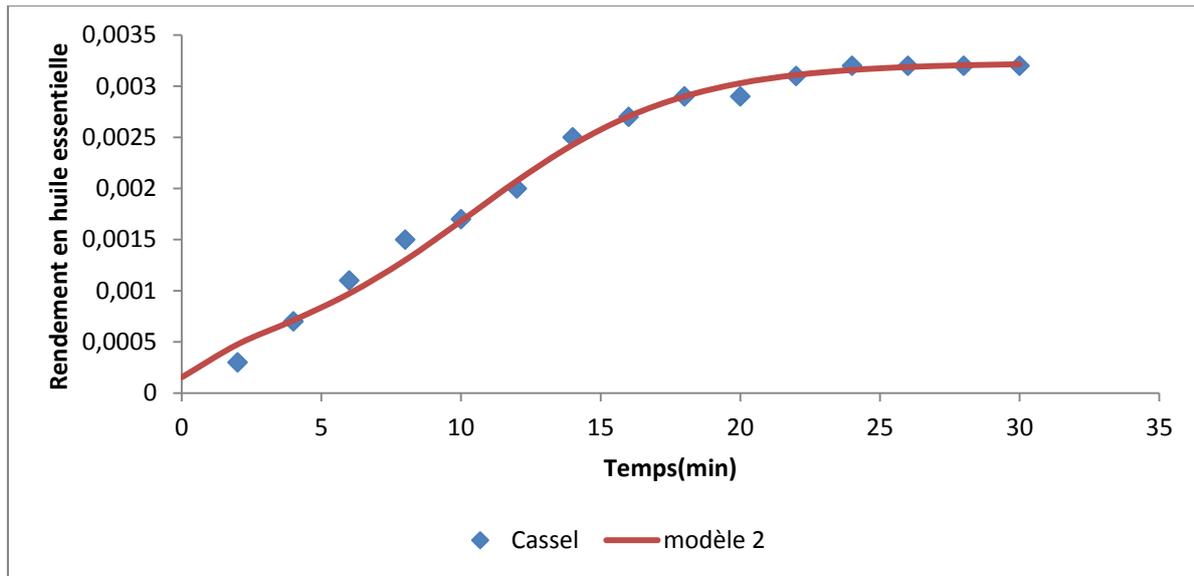


Figure 3-15 : Simulation de l'extraction de la Lavande par entrainement à la vapeur d'eau par le modèle 2

Tableau 3-14 : Paramètres du « modèle 2 » obtenus pour la simulation de l'extraction de la lavande par entrainement à la vapeur d'eau

Modèle 2	y_{∞}	c	d	f	b	l	R^2
	0,003228	0,2743	10,5	0,8966	1,001	0,536	0,9924

L'application du « modèle 2 » sur les travaux de Sahraoui (Sahraoui et al., 2012) et de Cassel (Cassel et al., 2009), montre que l'extraction de la lavande par entrainement à la vapeur d'eau serait régie par une double cinétique : rapide au début de l'extraction, traduite par une courbe de percée (sigmoïde), et lente en fin de l'extraction décrite par une cinétique diffusionnelle du premier ordre avec une résistance en phase fluide quasi nulle ($b \approx 1$).

❖ **Extraction de l'huile essentielle du Romarin par entrainement à la vapeur d'eau :**

Cassel et ses collaborateurs (Cassel et al., 2009) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de la lavande par entrainement à la vapeur d'eau, l'extraction a été réalisée sur 225g de matière végétale avec un débit de vapeur de 3.4mL/min.

Les points expérimentaux et la courbe simulé par le « modèle 2 » sont représentés sur la courbe suivante :

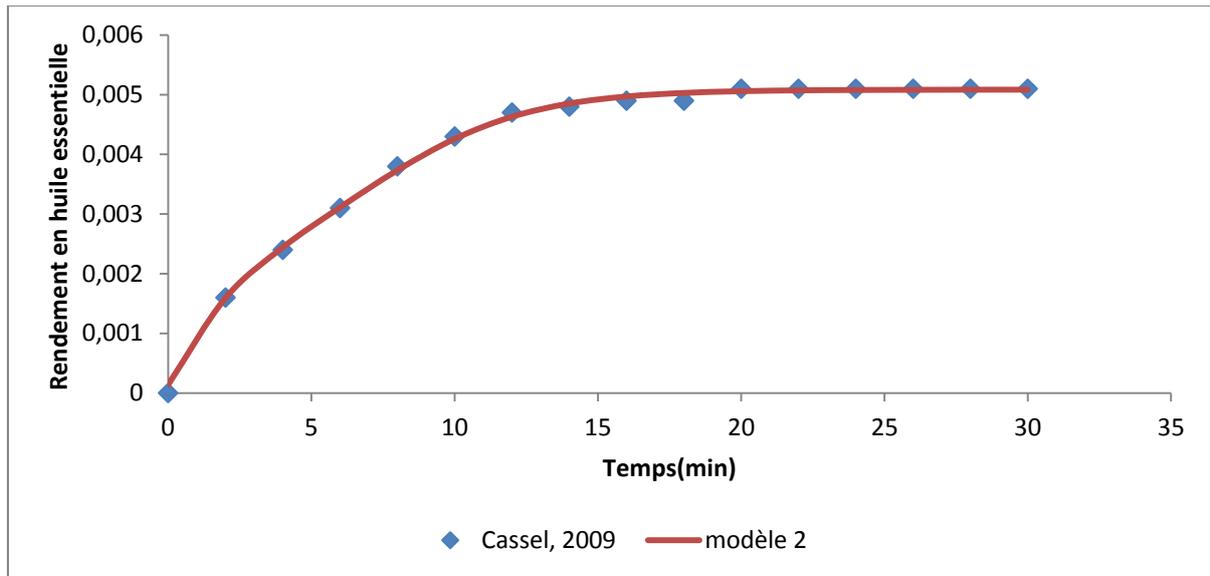


Figure 3-16 : Simulation de l’extraction de l’huile essentielle du romarin par entraînement à la vapeur d’eau par le modèle 2

Tableau 3-15 : Paramètres du « modèle 2 » obtenus pour la simulation de l’extraction de l’huile essentielle du Romarin par EV

Modèle 2	y_{∞}	c	d	f	b	l	R^2
	0,005085	0,3744	7,524	0,5448	1,007	0,4068	0,9977

Les résultats de la simulation montrent que l’extraction du romarin par entraînement à la vapeur d’eau serait régie par une double cinétique : désorption au début de l’extraction décrite par une sigmoïde et diffusion en fin de l’extraction décrite par une cinétique du premier ordre avec une résistance nulle en phase fluide.

❖ **Conclusion sur la validation du « modèle 2 » :**

Comme pour le « modèle 1 », le « modèle 2 » simule correctement aussi bien le début que la fin de l’extraction.

Le « modèle 2 » est généralement applicable pour simuler la cinétique d’extraction des huiles de plantes qui possèdent une structure exogène.

Ce modèle simule correctement les cinétiques issues de l’extraction par entraînement à la vapeur d’eau, ce qui indique que pour ce procédé l’extraction serait gouvernée par un phénomène de surface.

3.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons développé deux modèles tenant compte aussi bien des phénomènes de surface que des phénomènes de diffusion. Ces modèles offrent l'avantage de simuler le début de l'extraction qui est décrite par un phénomène de surface (cinétique du 2nd ordre ou courbe de percée), puisqu'il s'agit de l'extraction d'une huile superficielle se trouvant près de la surface, et la fin de l'extraction qui serait régie par un phénomène de diffusion, car il s'agit de l'extraction de l'huile se trouvant dans les structures internes de la matrice végétale.

Jusqu'à présent, les seuls modèles proposés dans la littérature à double cinétique sont les modèles à deux constantes de temps, qui ne sont pas applicables pour simuler la cinétique d'extraction de toutes les plantes et de tous les procédés. En revanche, les modèles que nous avons proposés avec une nouvelle approche de modélisation basée sur une combinaison d'un phénomène de surface et de diffusion, décrivent correctement les cinétiques d'extraction de manière plus générale.

Chapitre 4. Comparaison entre les procédés classiques et les procédés assistés par micro-ondes

4.1.Introduction :

Le nombre de travaux relatifs à l'extraction des huiles essentielles par micro-ondes ne cesse de croître. En effet, cette technologie est réputée pour ses qualités en termes de rapidité de chauffage et de réduction du temps de l'extraction.

Ce chapitre est composé de deux parties. La première partie est une synthèse bibliographique consacrée à la théorie des micro-ondes et la deuxième partie, consacrée à la comparaison entre les procédés classiques et ceux assistés par micro-ondes. Cette comparaison portera essentiellement sur les rendements en huile essentielle, durée d'extraction, l'impact du procédé sur la structure de la matrice végétale ainsi que son impact environnemental.

4.2.Théorie des micro-ondes

4.2.1. Les micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui associent comme son nom l'indique, un champ électrique et un champ magnétique.

Ces ondes occupent une bande de fréquence de trois décades de 300 GHz à 300 MHz sur le spectre électromagnétique et les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 mm à 1 m. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz, ce qui correspond à une longueur d'onde dans l'air de 12,2 cm (Jassie 1988).

4.2.2. Chauffage micro-ondes

Contrairement aux techniques de chauffage classiques basées sur les phénomènes de conduction ou de convection qui transmettent la chaleur de l'extérieur vers l'intérieur, c'est le processus inverse qui se produit lors du chauffage par les micro-ondes qui implique directement l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière, l'énergie de l'onde est convertie en chaleur ce qui fait que le volume à traiter devient lui-même une source de chaleur. On parle alors de dégagement de chaleur vers l'extérieur.

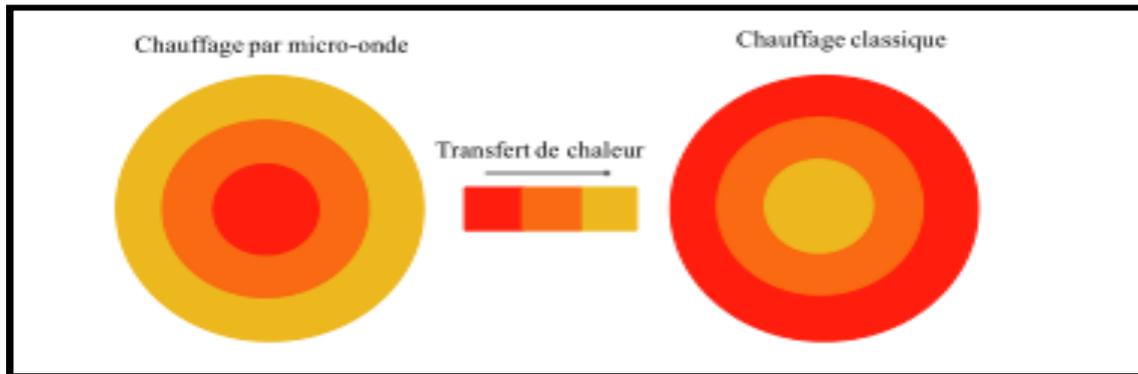


Figure 4-1 : Transfert de chaleur sous chauffage classique et sous chauffage assistée par micro-ondes (Farhat, 2010)

4.2.3. Interaction ondes-matière :

Le mécanisme de chauffage par micro-ondes n'est possible que pour certains matériaux possédant des molécules qui ont des extrémités négatives et positives : ce sont les dipôles électriques.

En absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique se trouvent orientés au hasard sous l'effet de l'agitation thermique du milieu. L'application d'un champ électrique au sein du diélectrique provoque une déformation des molécules ainsi qu'une réorientation des ses moment dipolaires, plus le champ électrique est intense, l'agitation thermique tend à s'annuler.

Lorsque les molécules sont soumises à un champ électrique, celles-ci vont s'aligner dans la même direction que le champ électrique. Ainsi, lorsqu'il s'agit d'un champ alternatif, les dipôles vont changer d'orientation autant de fois que le champ électrique change de sens.

La rotation des dipôles permet la conversion de l'énergie électrique en énergie cinétique et est transformée partiellement en chaleur du fait des interactions entre molécules (les forces de liaisons par pont hydrogène et les forces de liaisons de Van Der Walls qui ont considérées comme des forces de frottements) qui s'opposent à la libre rotation des molécules. De la friction est produite (i.e. les dipôles frottent), nait le dégagement de chaleur (Lucchesie, 2005).

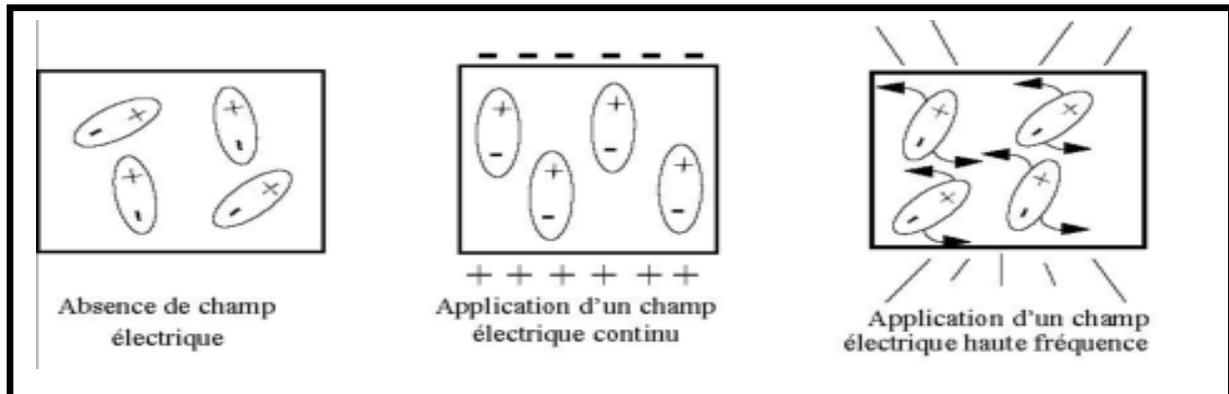


Figure 4-2 : Frissonnement des dipôles soumis à une irradiation micro-ondes (Sahraoui, 2012)

4.3. Comparaison entre procédés classiques et procédés assistés par micro-ondes

Nous nous sommes intéressés à plusieurs travaux rapportés dans la littérature pour faire notre étude comparative.

❖ Extraction de l'huile essentielle des fleurs de la Lavande

Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al., 2012) ont mis au point un procédé d'extraction d'huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau assisté par micro-ondes. Cette nouvelle technique d'extraction est appliquée pour l'extraction de l'huile essentielle des feuilles de la lavande et comparée ensuite au système classique.

Les deux extractions ont été réalisées sur 20g de matière végétale fraîche, avec un débit de vapeur de 8g/min pour le procédé classique et une puissance de chauffe de 200W pour le procédé assisté par micro-onde.

Les deux cinétiques d'extraction sont représentées dans le graphe suivant :

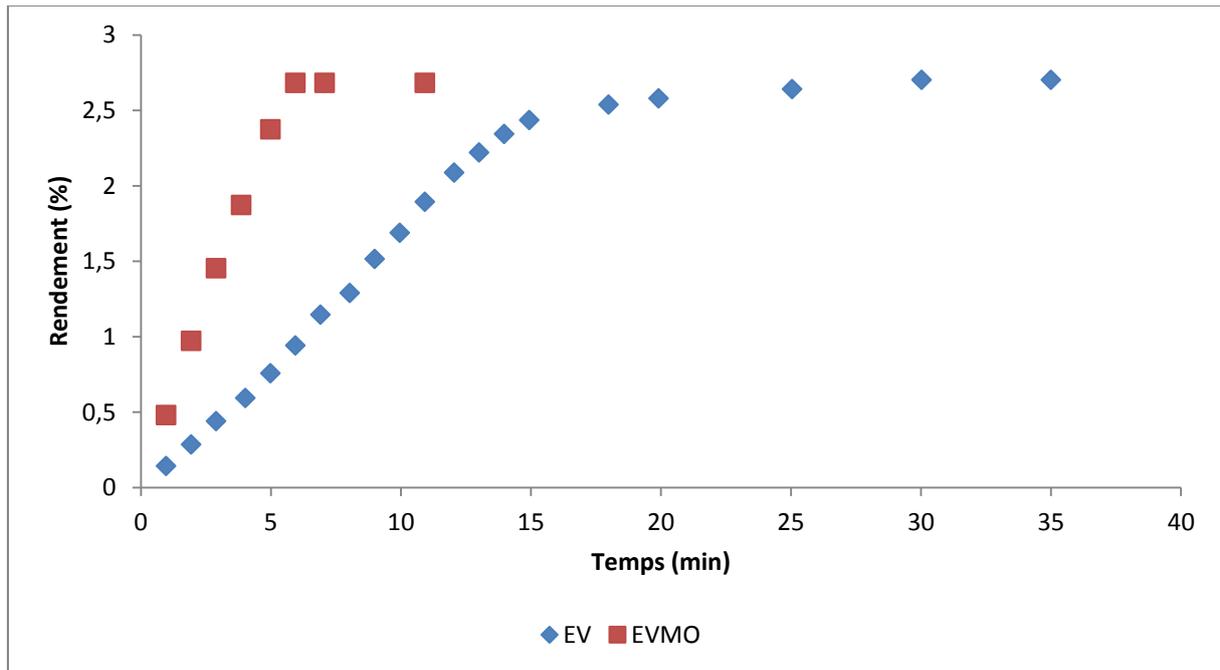


Figure 4-3 : variation du rendement en huile essentielle de la Lavande pour les deux procédés EV et EVMO (Sahraoui, 2012)

Nous remarquons que pour les deux procédés, le rendement en huile essentielle est le même (2.7 %). Cependant, le temps d'extraction par le procédé assisté par micro-ondes est nettement plus inférieur à celui du procédé classique. En effet, 6 minutes ont suffi pour extraire la quasi-totalité de l'huile essentielle par le procédé assisté par micro-ondes alors qu'il a fallu 30 minutes pour le procédé classique.

Nous avons simulé les deux extractions par le « modèle 2 » que nous avons développé auparavant, les points expérimentaux et les courbes simulées sont donnés sur les graphes suivants :

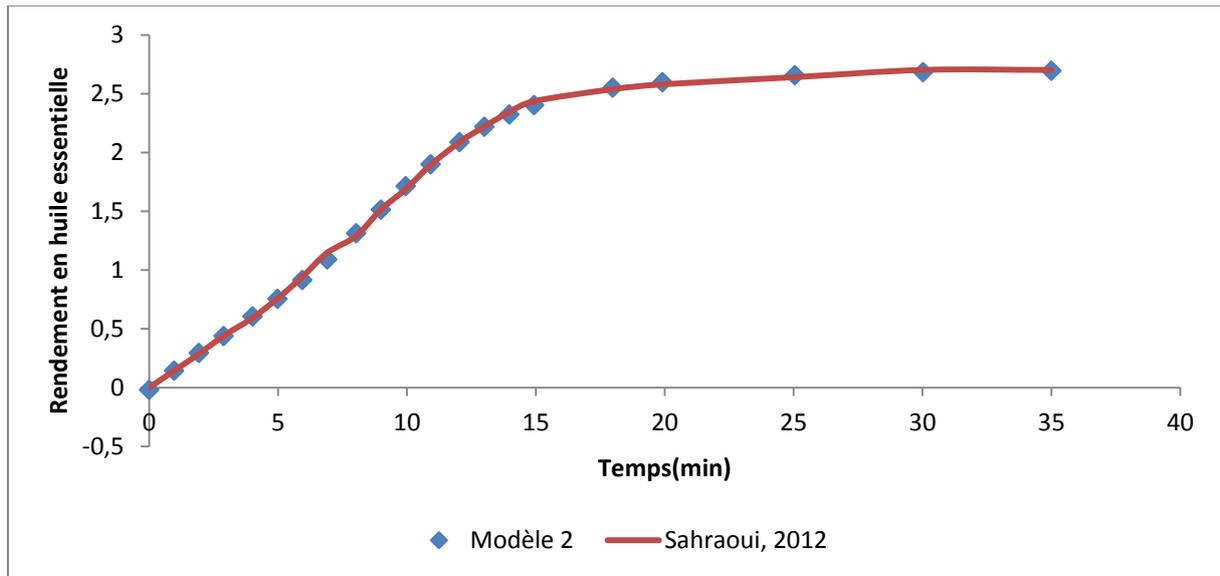


Figure 4-4 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des fleurs de la Lavande par EV par le « modèle 2 »

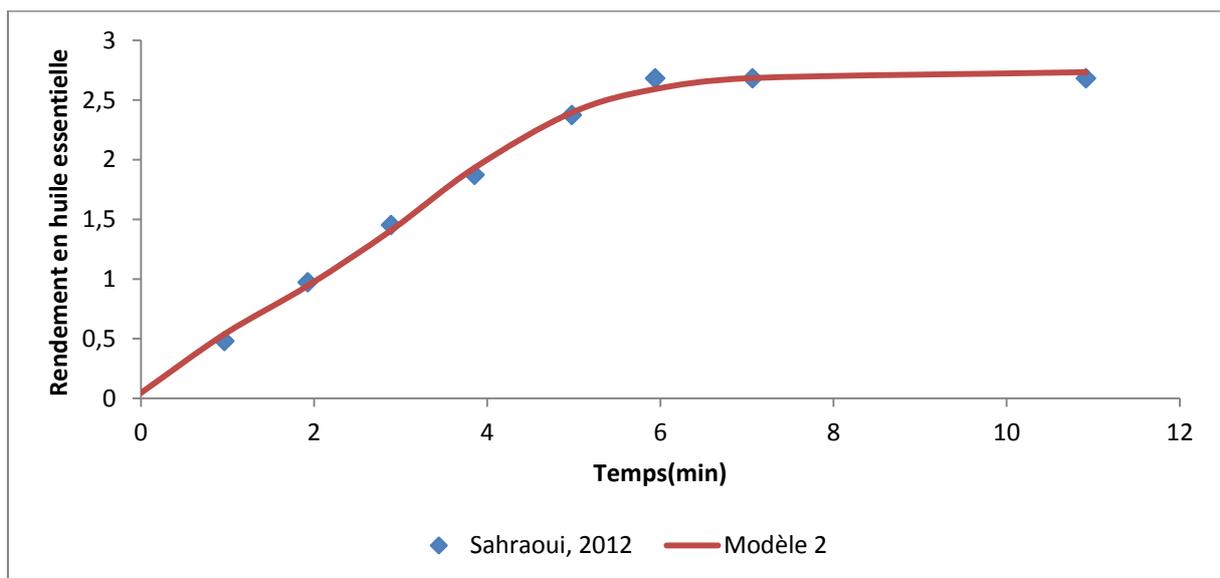


Figure 4-5 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des fleurs de la Lavande par EVMO par le « modèle 2 »

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant (4-1) :

Chapitre 4 Comparaison entre les procédés classiques et les procédés assistés par micro-ondes

Tableau 4-1 : Paramètres du modèle obtenus pour l'extraction de la Lavande par EV et EVMO

EV	y_{∞}	f	c	d	l	b	R^2
	2,709	0,5513	0,4287	9,341	0,1301	1,037	0,9996
EVMO	y_{∞}	f	c	d	l	b	R^2
	2,736	0,6242	1,1	3,5	0,5672	0,99	0,996

Les résultats de la simulation montrent que l'extraction assistée par micro-ondes affecte la fraction d'huile superficielle, en effet, la fraction f se trouvant près de la surface a augmenté lors de l'extraction assistée par micro-ondes.

Hormis, le temps d'extraction et la fraction de l'huile superficielle, l'extraction par micro-ondes annule la résistance en phase fluide ($b=1.037$ pour l'entraînement à la vapeur d'eau classique et $b=0.999$ pour l'entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes).

Afin de pouvoir expliquer l'augmentation de la part de l'huile superficielle, nous nous sommes basés sur plusieurs observations par microscopie électronique effectuées par Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al., 2012)

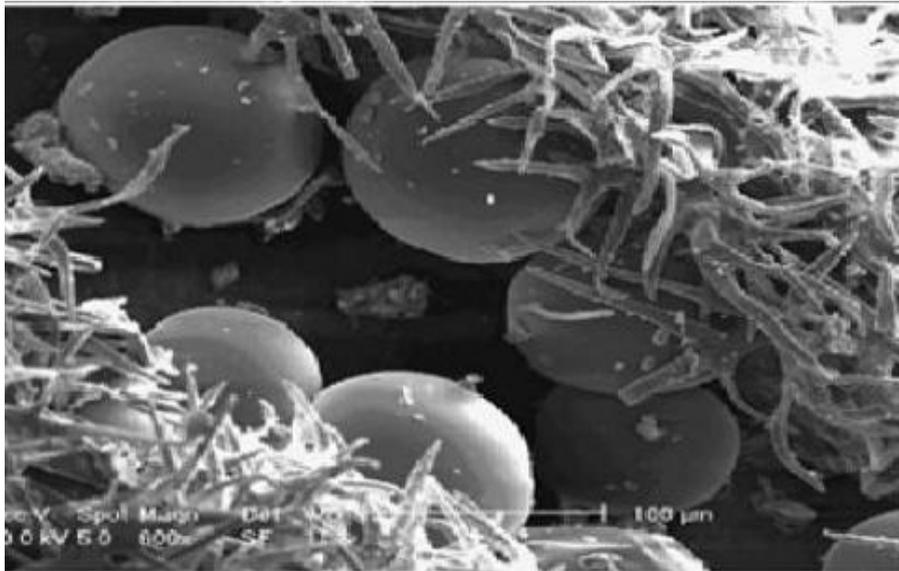


Figure 4-6 : Structure d'une fleur de Lavande (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique avant extraction (Sahraoui, 2012)

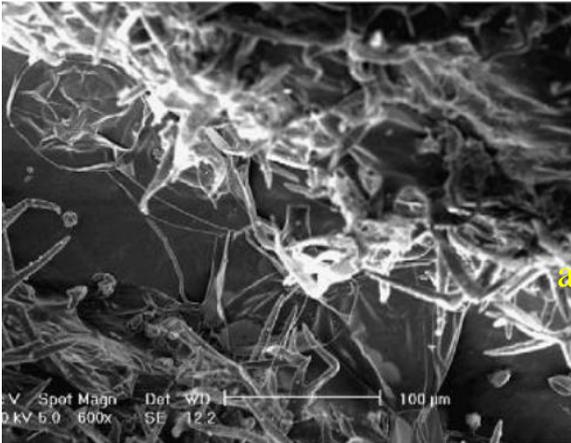


Figure 4-7 : Structure d'une fleur de Lavande (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique après extraction par EV(a) (Sahraoui, 2012)

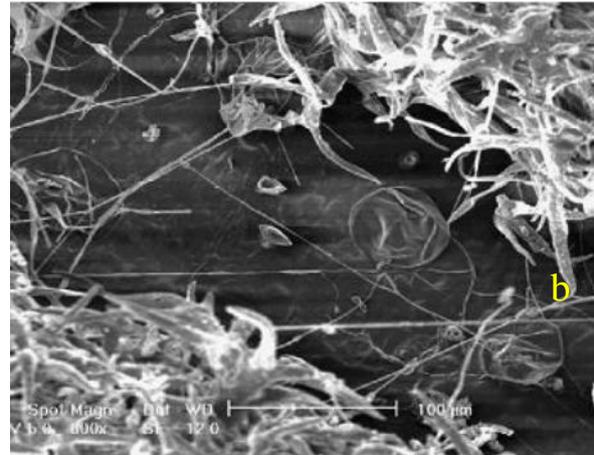


Figure 4-8 : Structure d'une fleur de Lavande (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique après extraction par et EVMO(b) (Sahraoui, 2012)

Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui, 2012) ont rapporté que l'analyse de la microscopie électronique avant traitement leur a permis d'observer que les glandes d'huile essentielle sont très abondantes et se trouvent sur la surface de la fleur.

La micrographie des fleurs de la Lavande soumises à l'extraction classique montre que les parois ne sont pas endommagées, alors que celles soumises à l'extraction assistée par micro-ondes sont très endommagées, conséquence de l'augmentation de la part de l'huile superficielle et du temps d'extraction.

Sahraoui (Sahraoui, 2012) a essayé d'évaluer l'impact environnemental et a rapporté les rejets en CO₂ de chaque procédé et a constaté que le procédé classique rejette 6 fois plus que le procédé innovant.

Dans le tableau suivant, nous avons essayé de résumer la comparaison faite entre les deux procédés.

Tableau 4-2 : Comparaison entre l'extraction classique par EV et l'extraction assistée par micro-ondes EVMO (Sahraoui, 2012)

	Temps d'extraction (min)	Fraction f d'huile superficielle	Rejet en CO ₂ (g/g d'HE)
EV	30	0,55	240
EVMO	6	0,62	40

❖ **Extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges par entraînement à la vapeur d'eau (Sahraoui et al., 2012) :**

Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui, 2012) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges par deux méthodes : l'entraînement à la vapeur d'eau classique et assistée par micro-ondes.

L'extraction est réalisée sur 100g de matière végétale avec un débit de vapeur de 14g/min pour le procédé classique et une puissance de chauffe de 500W pour l'extraction assistée par micro-ondes.

Les deux cinétiques d'extraction sont représentées dans le graphe suivant :

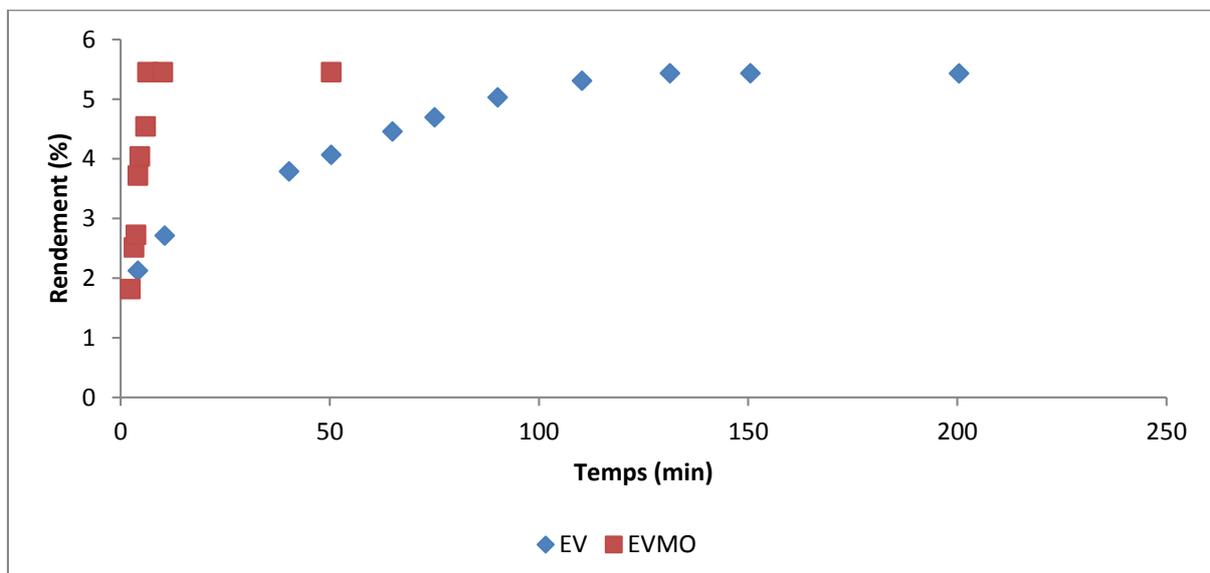


Figure 4-9 : variation du rendement en huile essentielle des écorces d'oranges pour les deux procédés EV et EVMO (Sahraoui, 2012)

Chapitre 4 Comparaison entre les procédés classiques et les procédés assistés par micro-ondes

Nous remarquons que pour les deux procédés, les rendements en huile essentielle sont du même ordre de grandeur (5.43 % pour l'EVMO et 5.45% pour l'EV). Cependant, le temps d'extraction par le procédé assisté par micro-ondes est nettement plus inférieur que celui du procédé classique. En effet, 6 minutes ont suffi pour extraire la quasi-totalité de l'huile essentielle par le procédé assisté par micro-ondes alors qu'il a fallu 120 min pour extraire la même quantité par le procédé classique.

Nous avons simulé les deux extractions par le « modèle 2 » que nous avons développé auparavant, les points expérimentaux et les courbes simulées sont donnés sur les graphes suivants :

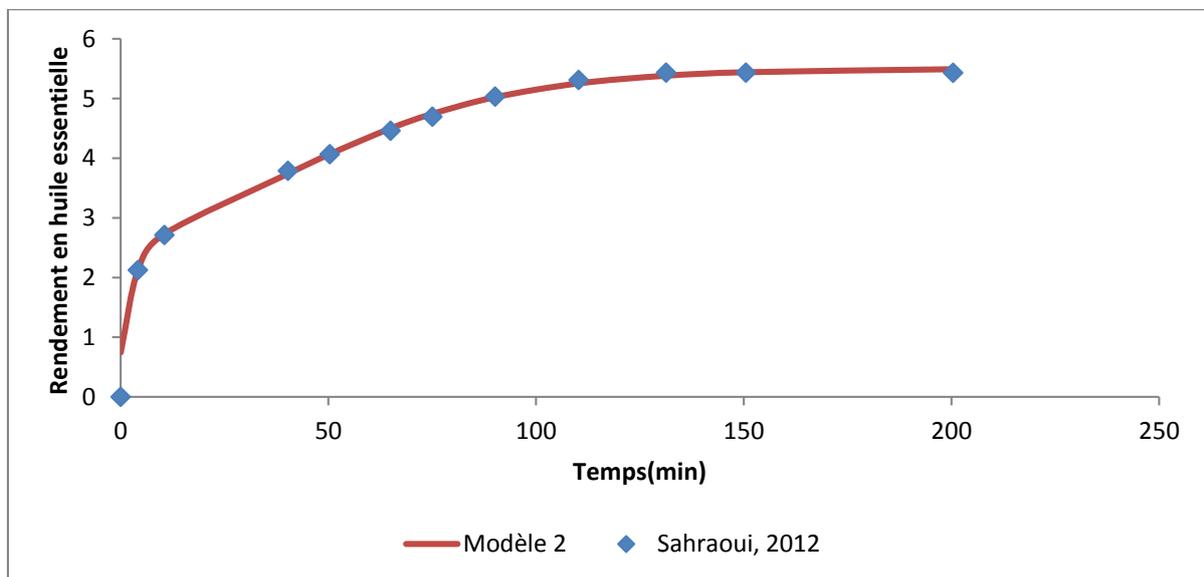


Figure 4-10 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges par EV par le « modèle 2 »

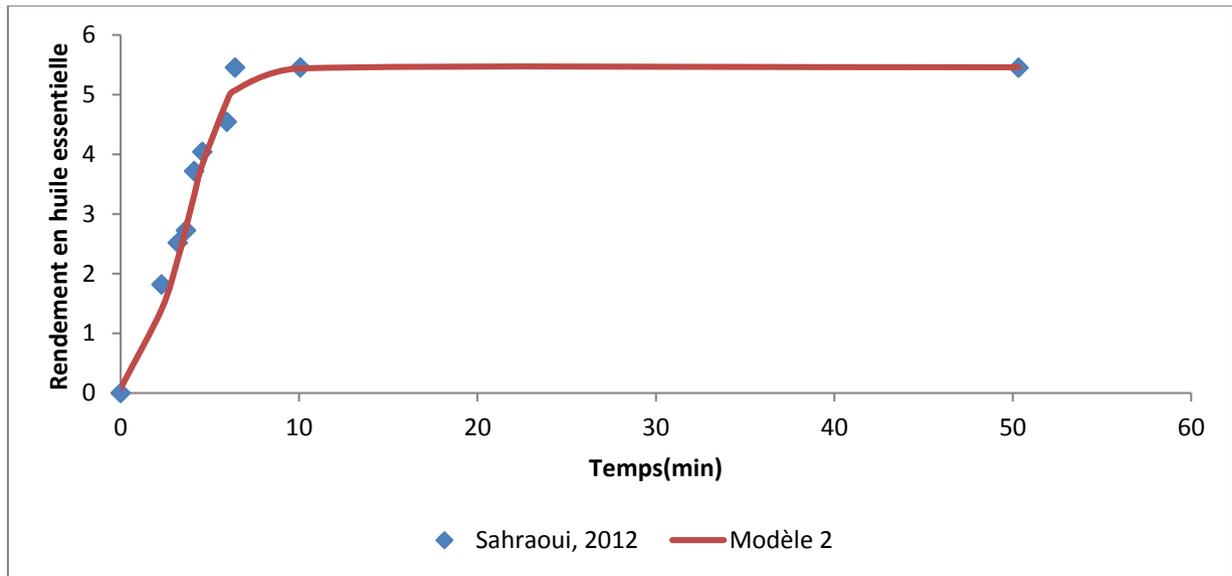


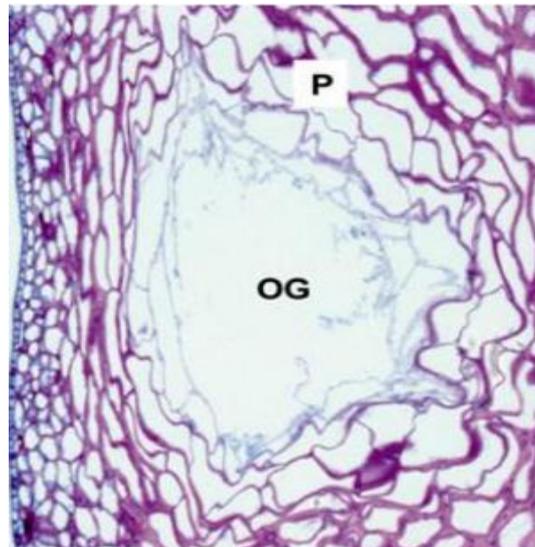
Figure 4-11 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges par EVMO par le « modèle 2 »

Tableau 4-3 : Paramètres du modèle obtenus pour l'extraction des écorces d'oranges par EV et EVMO

EV	y_{∞}	f	c	d	l	b	R^2
	5,502	0,6709	0,03634	37,81	0,2982	1	0,9987
EVMO	y_{∞}	f	c	d	l	b	R^2
	5,461	0,8013	1,012	3,927	0,002586	1	0,9975

Comme pour la lavande, la fraction f d'huile essentielle localisée près de la surface pour le procédé micro-ondes a augmenté par rapport à celle du procédé classique ($f=0,67$ pour EV et $f=0,8013$ pour l'EVMO).

Comme pour la Lavande, l'équipe de Sahraoui (Sahraoui et al., 2012) a effectué des observations au microscope électronique, l'analyse montre que pour les échantillons non traités (Figure IV.12), l'huile essentielle est contenue dans des poches (OG) dans des cellules à parois épaisses.



4-12 : structure des écorces d'oranges non traités (OG : poche à HE) (Sahraoui, 2012)

Les coupes effectuées par Sahraoui et son équipe sur les échantillons traités par entraînement à la vapeur d'eau (figure IV.14) et entraînement à la vapeur assistée par micro-ondes (figure 4.13) révèlent plusieurs modifications dans la structure interne de la matrice végétale. L'échantillon traité par entraînement à la vapeur assistée par micro-ondes montre une destruction du tissu moléculaire et des poches contenant l'huile essentielle. Par contre, pour l'échantillon traité par l'entraînement à la vapeur classique, la structure des cellules est fortement comprimée mais sans être détruite.

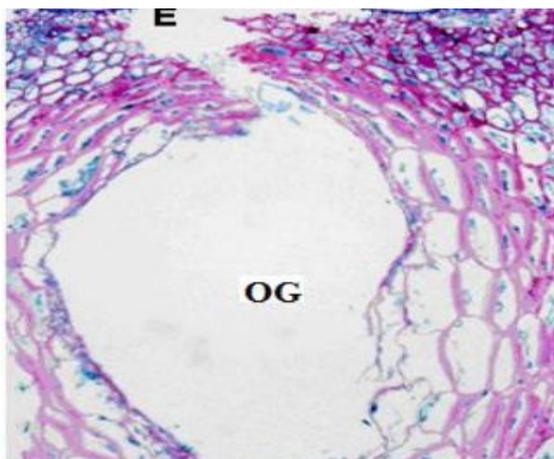


Figure 4-13 : Structure des écorces d'oranges (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique après extraction par EVMO(a) (Sahraoui, 2012)

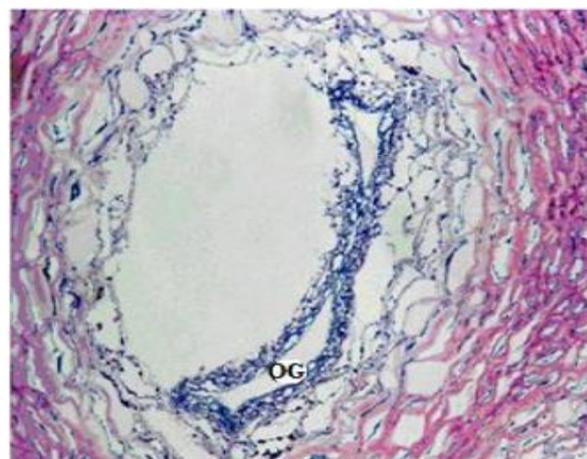


Figure 4-14 : Structure des écorces d'oranges (glandes sécrétrices d'HE) observée au microscope électronique après extraction par EV (Sahraoui, 2012)

Chapitre 4 Comparaison entre les procédés classiques et les procédés assistés par micro-ondes

A partir de ce constat, nous pouvons justifier le fait que le temps d'extraction par micro-ondes serait largement inférieur à celui du procédé classique. En effet, l'augmentation brutale de la température provoquée par les micro-ondes engendre une pression interne qui fait exploser les poches d'huile essentielle ayant pour conséquence le largage de l'huile essentielle qui se trouve alors plus accessible à la vapeur d'eau.

Comme pour la Lavande, Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui, 2012) ont essayé d'évaluer l'impact environnemental et ils ont rapporté les rejets en CO₂ de chaque procédé et ont constaté que le procédé classique rejette 24 fois plus que le procédé innovant.

Dans le tableau suivant, nous avons essayé de résumer la comparaison faite entre les deux procédés :

Tableau 4-4 : Comparaison entre l'extraction classique par EV et l'extraction assistée par micro-ondes EVMO pour les écorces d'oranges (Sahraoui, 2012)

	Temps d'extraction (min)	Fraction f d'huile superficielle	Rejet en CO₂ (g)/g d'HE
EV	120	0,67	1152
EVMO	6	0,80	48

❖ Extraction de l'huile essentielle de la menthe poivrée

Gavahian et ses collaborateurs (Gavahian et al., 2015) ont publié les cinétiques d'extraction de l'huile de la menthe poivrée par hydrodistillation classique et hydrodistillation assistée par micro-ondes.

L'extraction a été réalisée sur 30 grammes de matière végétale pendant 2h pour les deux procédés d'extraction, la puissance de chauffe du four micro-onde utilisée est P=500W.

Les deux cinétiques d'extraction sont représentées dans le graphe suivant :

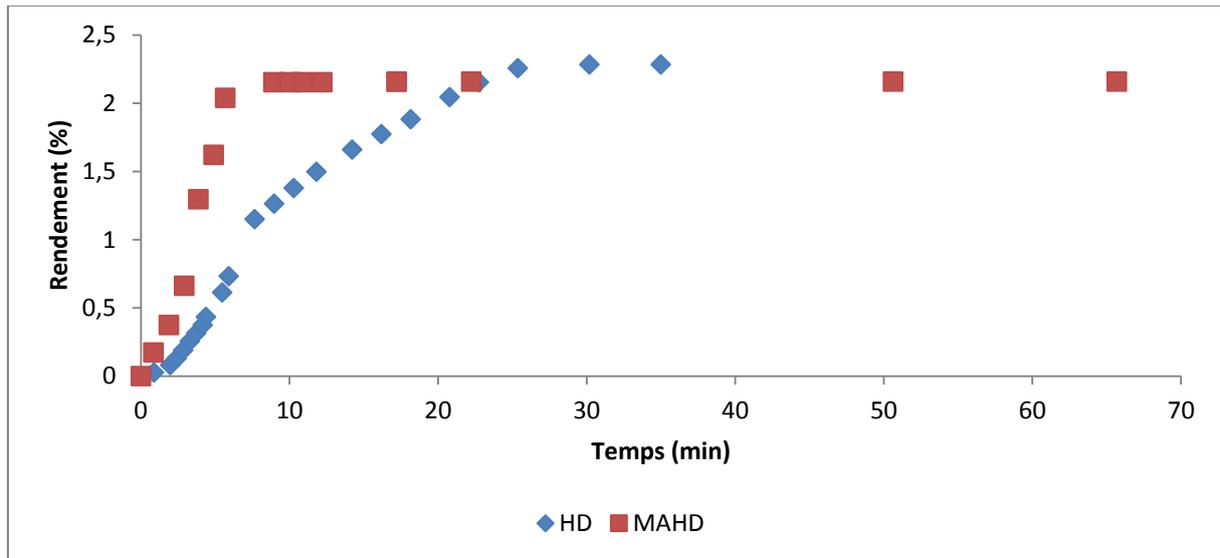


Figure 4-15 : variation du rendement en huile essentielle de la menthe poivrée pour les deux procédés HD et MAHD (Gavahian, et al., 2015)

Nous remarquons que la totalité de l'huile essentielle est épuisée après 9 min par le procédé assisté par micro-ondes, tandis qu'avec le procédé classique, après 35 min d'extraction, l'équilibre n'est pas encore atteint.

Cependant, le rendement obtenu par le procédé classique se trouve supérieur au procédé assisté par micro-ondes, un résultat différent de celui des précédents travaux que nous avons traité et cela peut être expliqué par l'apport d'énergie excessif apporté par le chauffage par micro-ondes qui favorise la volatilité de quelques composants de l'huile essentielle.

Nous avons simulé les deux extractions par le « modèle 2 » que nous avons développé auparavant, les points expérimentaux et les courbes simulées sont donnés sur les graphes suivants :

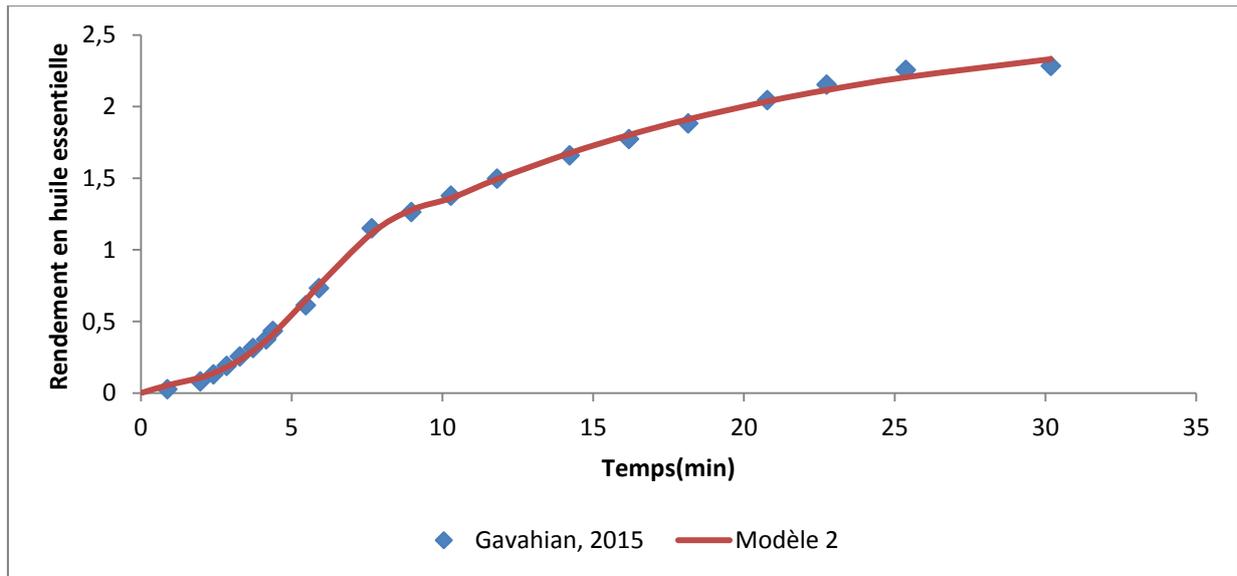


Figure 4-15 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle de la menthe poivrée par HD par le « modèle 2 »

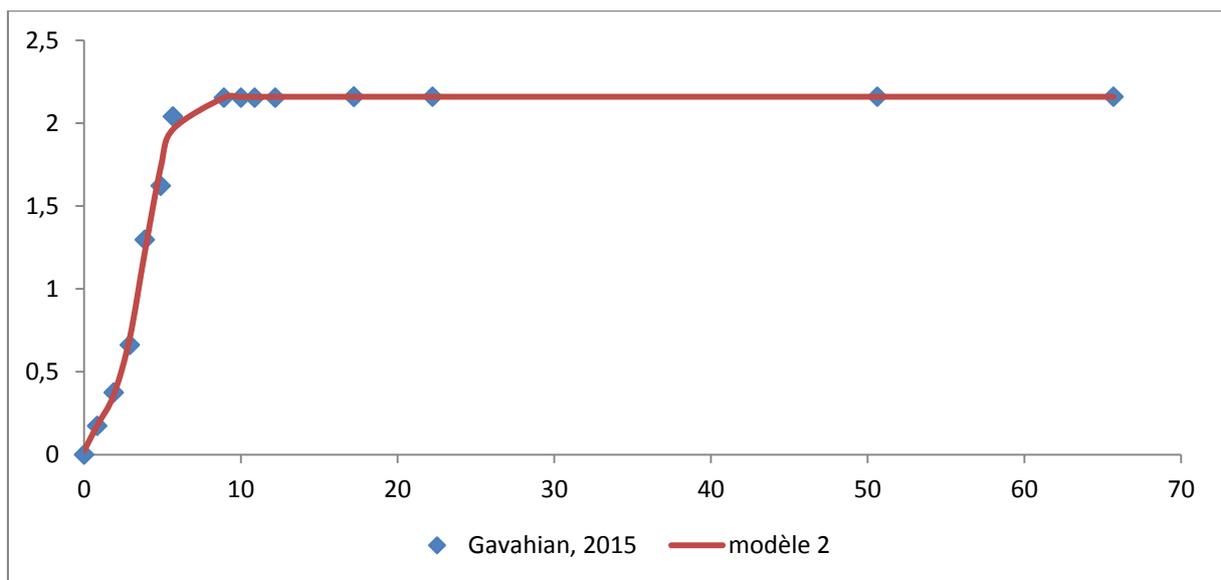


Figure 4-17 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle de la menthe poivrée par MAHD par le « modèle 2 »

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 4-5 : Paramètres du modèle obtenus pour l'extraction de la menthe poivrée

HD	y_{∞}	f	c	d	l	b	R^2
	3,141	0,2424	0,9786	6,503	0,03413	1	0,9926

MAHD	y_{00}	f	c	d	l	b	R^2
	2,159	0,9128	1,169	3,785	1,139	1	0,9973

Comme pour la lavande et les écorces d'oranges, la fraction f de l'huile essentielle localisée près de la surface pour le procédé micro-ondes a augmenté par rapport à celle du procédé classique ($f=0.24$ pour HD et $f=0.91$ pour MAHD).

❖ **Extraction de l'huile essentielle des fleurs de la Lavande**

Périno-Issartier et ses collaborateurs (Périno-Issartier et al., 2013) ont publié les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau et entraînement à la vapeur d'eau assisté par micro-ondes. L'extraction a été réalisée sur 200 grammes de matière.

Les deux cinétiques d'extraction sont représentées dans le graphe suivant :

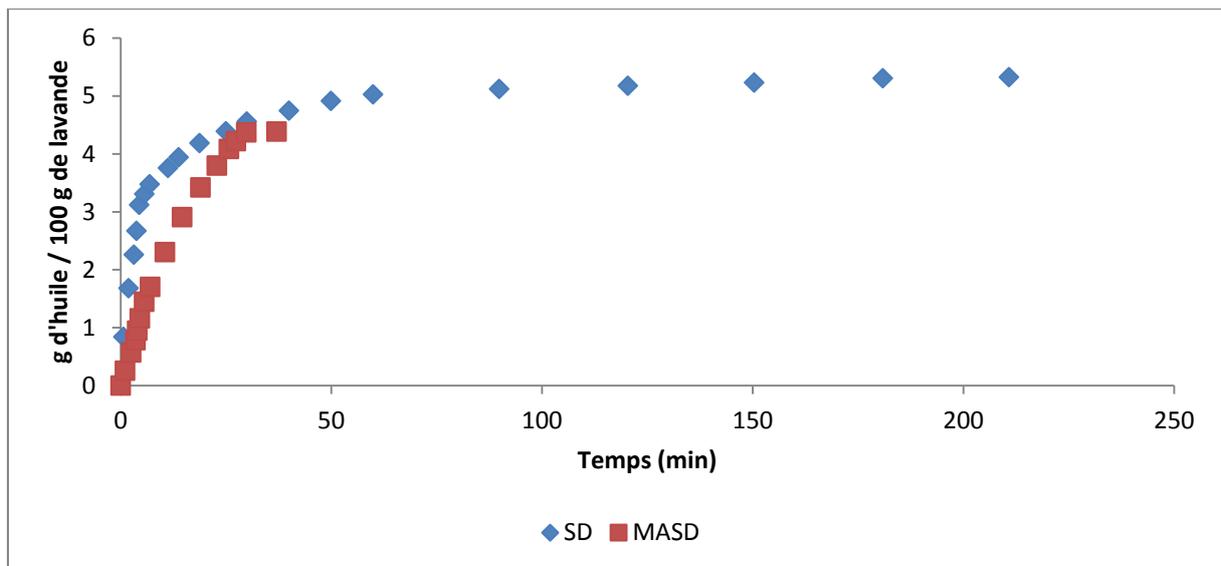


Figure 4-18 : variation du rendement en huile essentielle de la lavande pour les deux procédés EV et EVMO (Périno-Issartier et al., 2013)

La différence entre les deux cinétiques apparaît dans le temps d'extraction, qui est de l'ordre de 30 min pour l'entraînement à la vapeur d'eau assistée par micro-ondes et de 100 min pour l'entraînement à la vapeur d'eau classique, et aussi le rendement final en huile essentielle qui est de 4.4 g pour l'EVAM et de 5.33 g pour l'EV. Cela peut être expliqué par un apport énergétique excessif favorisant la vaporisation de l'huile. En effet, quelques composants de l'huile essentielle seraient volatilisés du fait du chauffage par micro-ondes.

❖ **Extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges:**

Farhat et ses collaborateurs (Farhat et al., 2011) ont étudié l'extraction de l'huile de 250 g d'écorces d'orange par deux méthodes d'extraction, la première est l'entraînement à la vapeur d'eau, la deuxième est l'entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes.

Les cinétiques d'extraction sont représentées dans le graphe suivant :

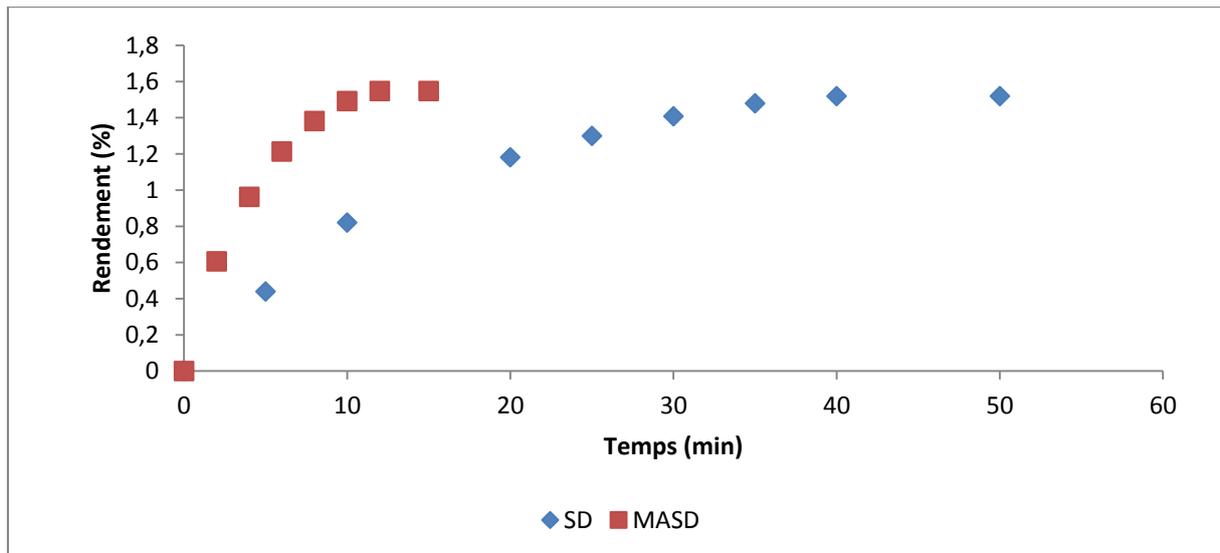


Figure 4-19 : variation du rendement en huile essentielle des écorces d'oranges les deux procédés EV et EVMO (Farhat et al., 2011)

Nous avons tenté de simuler l'extraction des écorces d'oranges par les différents modèles proposés dans la littérature ainsi que les deux modèles que nous avons développés. Il s'est avéré que l'extraction de l'orange serait régie par une simple cinétique du premier ordre pour les deux procédés. Les résultats de la simulation sont représentés dans les figures suivantes :

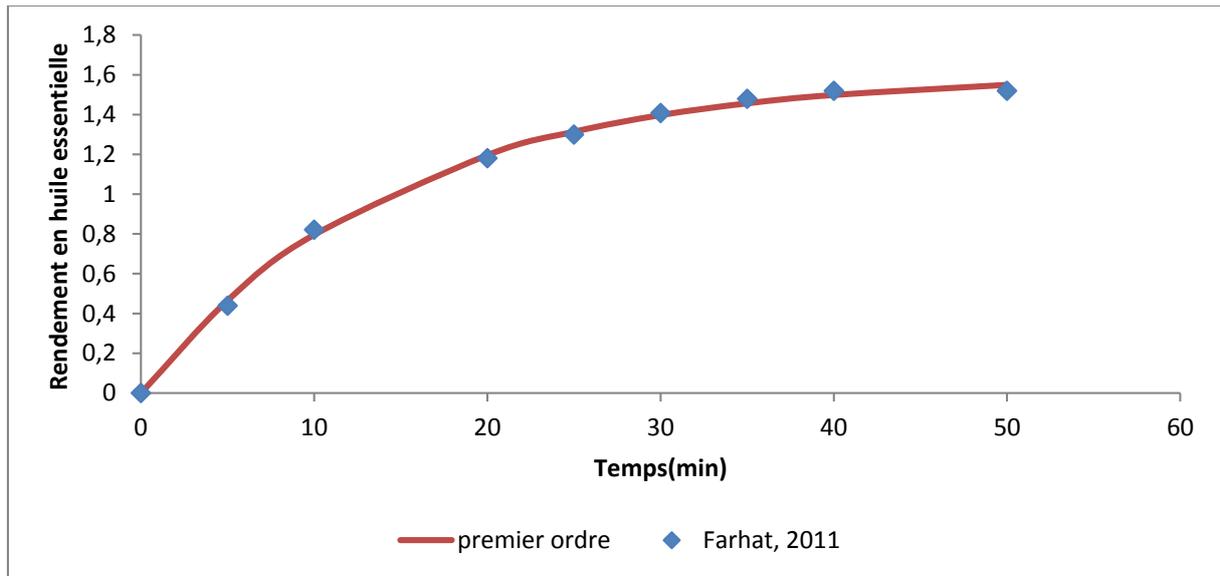


Figure 4-20 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges par EV par le modèle du 1^{er} ordre

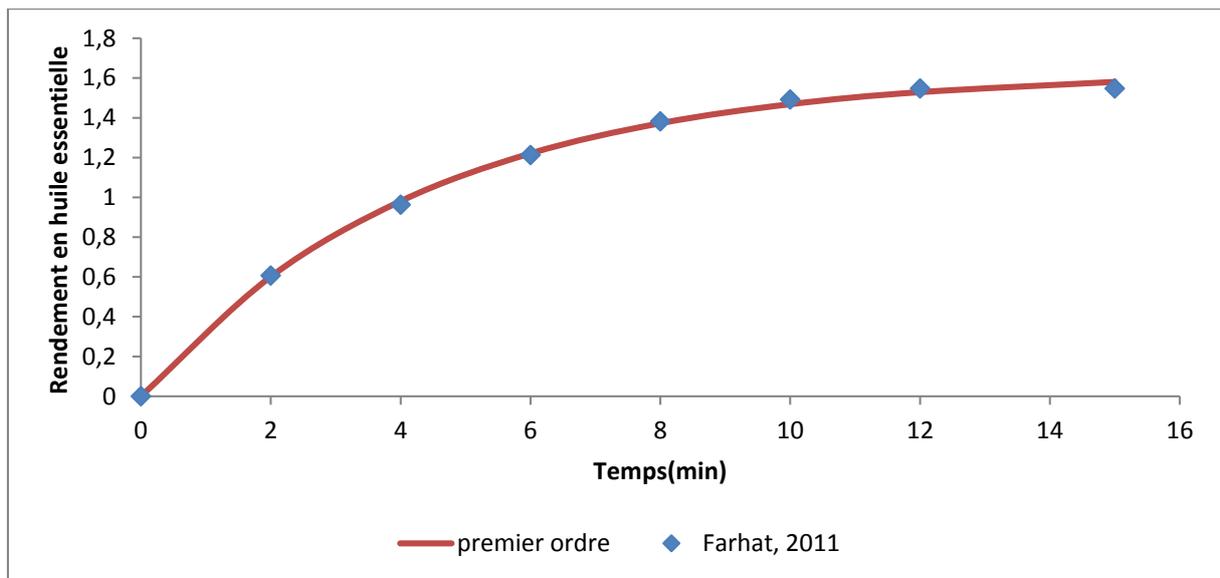


Figure 4-21 : Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges par EVMO par le modèle du 1^{er} ordre.

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 4-6 : Paramètres du modèle obtenus pour l'extraction des écorces d'oranges par EV et EVMO

	y_{∞}	k	R^2
EV	1,601	0,06874	0,9984

EVMO	1,633	0,2296	0,9988
-------------	-------	--------	--------

Les résultats de la simulation montrent que les cinétiques d'extraction de l'huile d'écorces d'orange par les deux procédés d'extraction (l'entraînement à la vapeur classique et assisté par micro-ondes) suivent une allure du premier ordre. Cependant la constante de temps obtenue pour le procédé assisté par micro-onde est supérieure à celle du procédé classique, ce qui explique la diminution du temps d'extraction.

❖ **Extraction des graines de fenouils par hydrodistillation:**

Arpad et ses collaborateurs (Arpad et al., 2011) ont étudié la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de 25g de graines de fenouil. Deux types de procédés ont été utilisés, le premier, est l'hydrodistillation classique, le deuxième est l'hydrodistillation assistée par micro-ondes. Les volumes d'eau introduits dans les ballons sont de 200 ml et 50 ml respectivement.

Les résultats de la simulation sont représentés dans les figures suivantes :

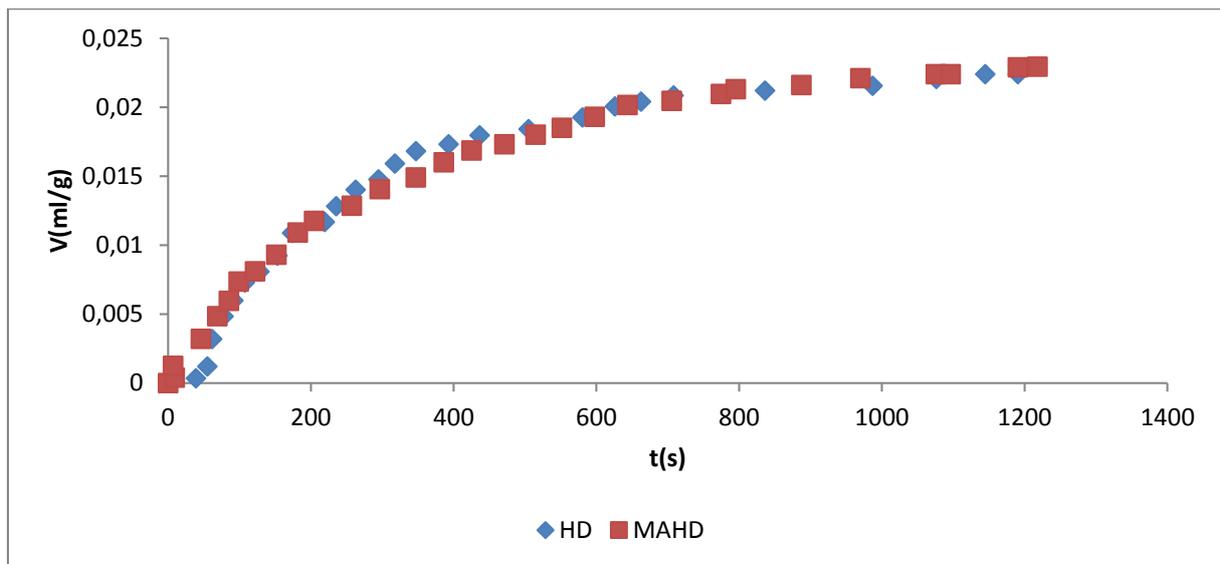


Figure 4-22 : variation du rendement en huile essentielle des graines de fenouils pour les deux procédés HD et MAHD (Arpad, 2011)

Nous remarquons une similitude entre les deux cinétiques d'extraction. Nous pouvons expliquer cela par la structure des graines de fenouils. En effet, les graines de fenouils possèdent une structure endogène, formées de cellules à parois très épaisses, ce qui fait que même avec l'apport des micro-ondes, les parois ne sont pas détruites et l'accès à l'huile essentielle serait difficile.

4.4. Conclusion :

Dans cette étude, nous avons comparé entre l'extraction des huiles essentielles par des procédés classiques et les procédés innovants assistés par micro-ondes. Pour la plupart des travaux, les procédés assistés par micro-ondes sont plus performants par rapport aux procédés classiques en termes de durée d'extraction et d'impact environnemental.

Nous avons démontré à travers cette étude l'impact du chauffage micro-ondes sur la structure de la matrice végétale par l'application des modèles que nous avons développé. En effet, la comparaison entre les deux procédés montre que la fraction f d'huile superficielle augmente dans le cas des procédés assistés par micro-ondes et 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 contre dans le cas des procédés classiques, les parois cellulaires ne sont pas détruites et la vapeur doit, donc, diffuser à travers les parois pour atteindre l'huile essentielle, ce qui augmente la durée d'extraction.

L'étude a montré aussi que le rendement obtenu par les deux procédés est généralement du même ordre de grandeur, sauf dans quelques cas où le rendement par procédé classique serait supérieur au procédé assisté par micro-ondes. En effet, du fait du chauffage excessif, quelques constituants de l'huile essentielle peuvent être vaporisés.

Chapitre 5. Vérification des hypothèses de transfert de transfert de matière

5.1.Introduction

Jusqu'à présent, la plupart des travaux sur l'extraction des huiles essentielles considéraient une résistance en phase fluide nulle et que l'huile essentielle serait un pseudo-composé.

L'équipe de Benyoussef a mis en cause les deux hypothèses et ils ont développé des modèles considérant la composition de l'huile essentielle (Benyoussef et al., 2013) et la résistance en phase vapeur (Bali et Belblidia, 2015).

Dans ce chapitre nous allons essayer de voir si ces hypothèses tiennent la route ou pas et dans quels cas sont-elles justifiées.

5.2.Influence de la résistance en phase vapeur

Le premier point que nous essayerons d'élucider dans ce chapitre est l'évaluation de la résistance en phase fluide, qui a été négligée dans la plupart des travaux antérieurs. Cependant, si une cinétique d'extraction se trouve affectée par une variation de débit, on ne peut pas justifier le fait de négliger cette résistance en phase fluide.

L'équipe de Benyoussef (Bali, et al., 2015) a établi un modèle de transfert de matière pour décrire les phénomènes d'extraction des huiles essentielles en tenant compte de la résistance en phase fluide, le modèle établi peut être décrit par l'équation suivante :

$$y = y_{\infty}(1 - be^{-kt}) \quad (V.1)$$

Ou b est le coefficient représentant la résistance en phase fluide.

Pour conforter l'hypothèse de la présence d'une résistance en phase fluide, nous avons appliqué le modèle développé par l'équipe de Benyoussef aux différents travaux qui se sont intéressés à l'influence du débit.

5.2.1. Validation du modèle :

Pour la validation du modèle, nous l'avons appliqué pour l'extraction du Romarin par entraînement à la vapeur d'eau (Malekydozzadeh et al., 2012), l'extraction de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau (Sahraoui et al., 2012) et l'extraction des écorces d'oranges par entraînement à la vapeur d'eau (Sahraoui et al., 2012)

❖ Romarin :

Malekydozzadeh et ses collaborateurs (Malekydozzadeh et al., 2012) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle du Romarin par entraînement à la vapeur d'eau, l'extraction est réalisée avec 100 g de matière végétale pour différents débits : 4 – 7 et 9 L/min.

Les points expérimentaux et les courbes simulées sont donnés sur les graphes suivants :

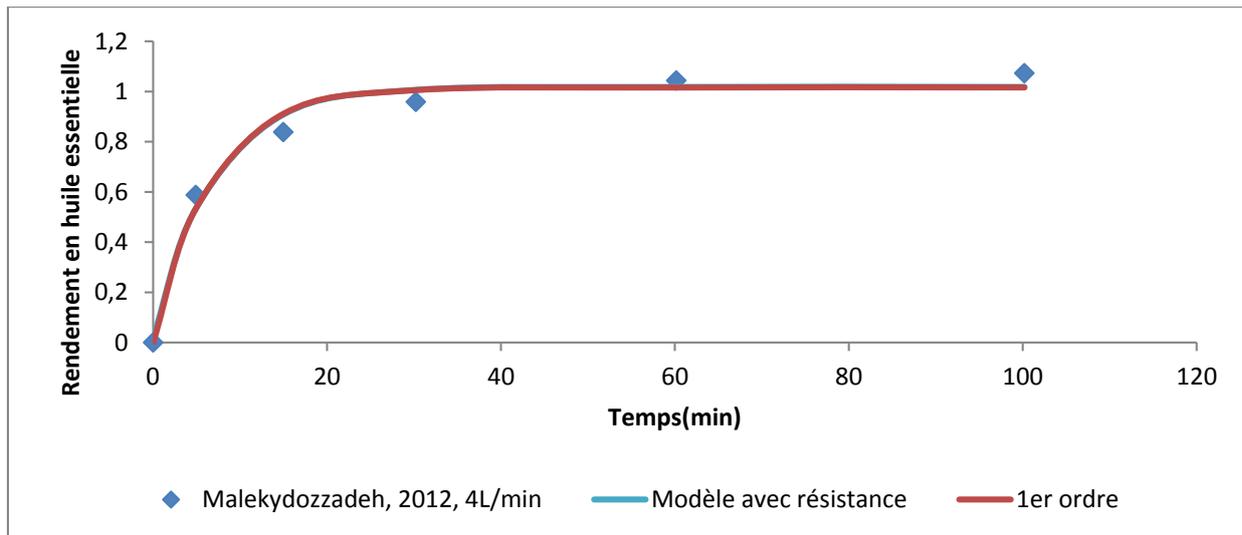


Figure 5-1 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle du Romarin simulée par deux modèles pour un débit de 4L/min

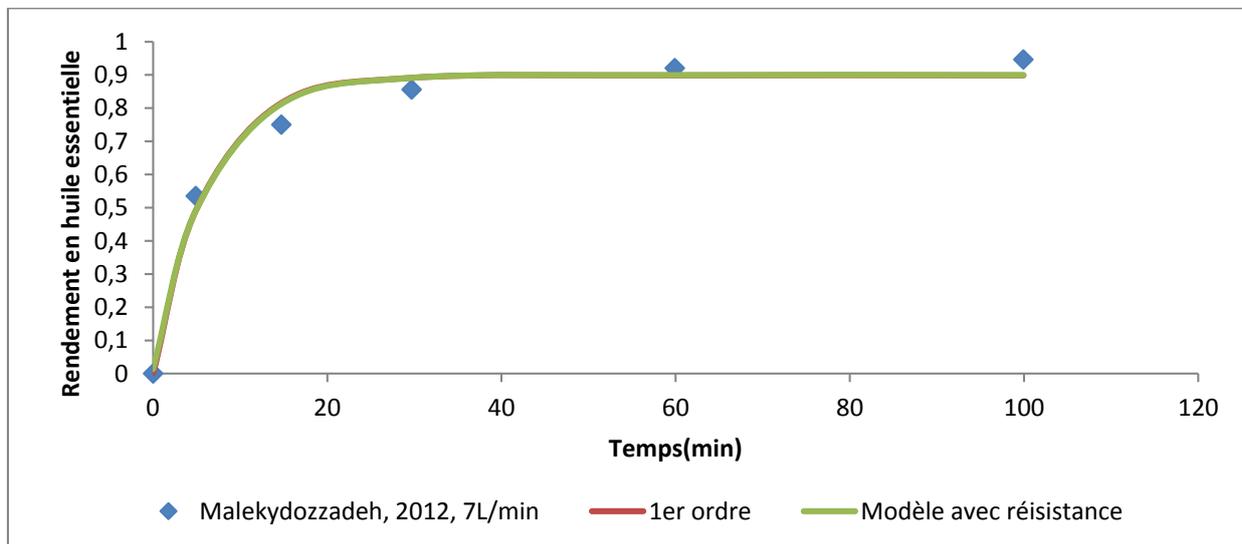


Figure 5-2 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle du Romarin simulée par deux modèles pour un débit de 7L/min

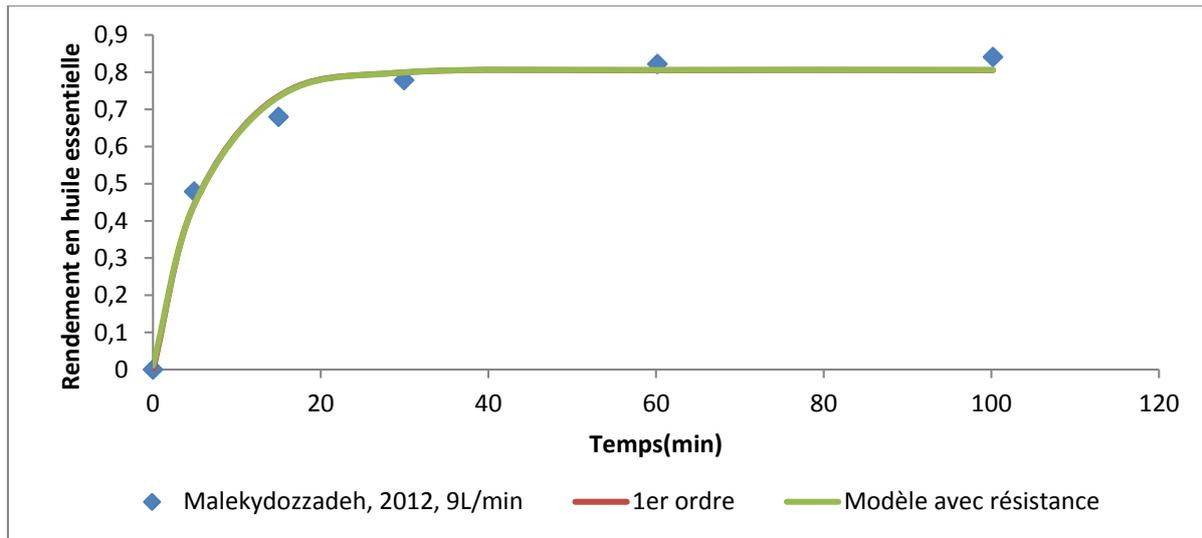


Figure 5-3 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle du Romarin simulée par deux modèles pour un débit de 9L/min

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant (5-1) :

Tableau 5-1 : Paramètres des modèles obtenus pour l'extraction du Romarin par entrainement à la vapeur pour différents débit.

Débit	Modèle	Paramètres		R ²
		a	K	
4L/min	1 ^{er} ordre	1,016		0,9824
		0,1515		
	Résistance	1,018		0,9828
		0,1472	0,9817	
7L/min	1 ^{er} ordre	0,8986		0,9844
		0,1612		
	Résistance	0,8996		0,9847
		0,1576	0,9845	
9L/min	1 ^{er} ordre	0,8053		0,9879
		0,1632		
	Résistance	0,8016		0,9889
		0,16	0,9863	

Pour les trois débits, le modèle tenant compte de la résistance en phase fluide donne de meilleurs résultats que le modèle la négligeant (cinétique du 1^{er} ordre), preuve de la présence d'une résistance au transfert de matière en phase fluide. Cependant, cette résistance diminue au fur et à mesure que le débit augmente (le paramètre b traduisant la résistance en phase fluide s'approche de 1 avec l'augmentation du débit et les deux modèles se convergent).

❖ La Lavande :

Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al., 2012) ont étudié l'extraction de la Lavande par entrainement à la vapeur d'eau, l'extraction est réalisée sur 20 g de matière végétale de lavande possédant un taux d'humidité de 10.5 %. L'extraction à été conduite avec différents débit : 4, 6 et 8 g/min.

Les points expérimentaux et les courbes simulées sont donnés sur les graphes suivants :

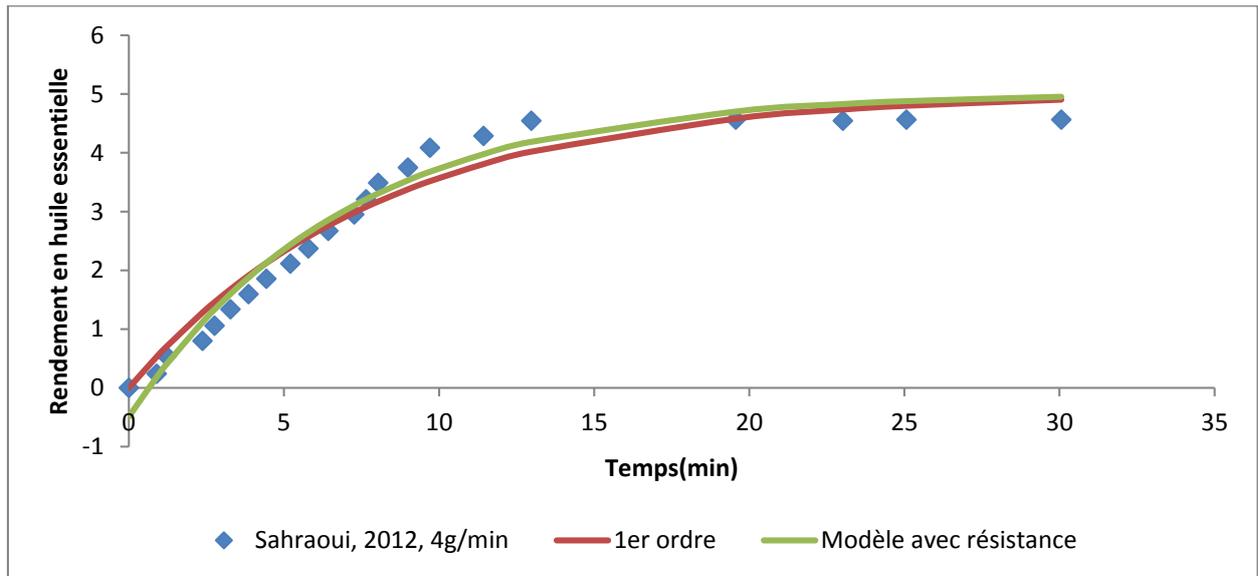


Figure 5-4 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de la Lavande simulée par deux modèles pour un débit de 4g/min

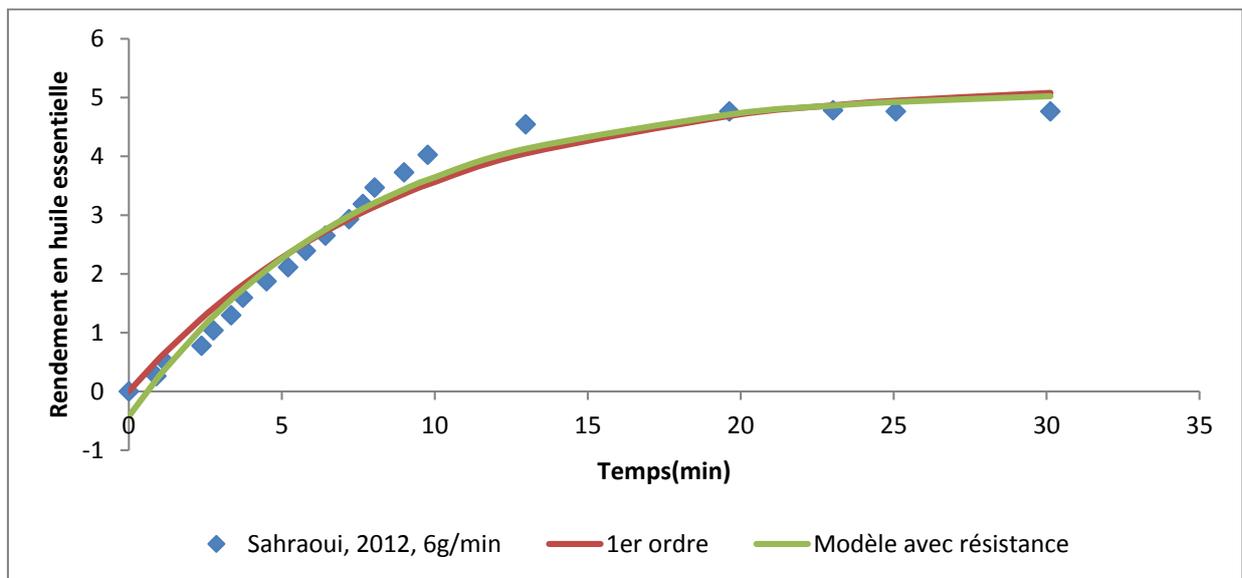


Figure 5-5 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de la Lavande simulée par deux modèles pour un débit de 6g/min

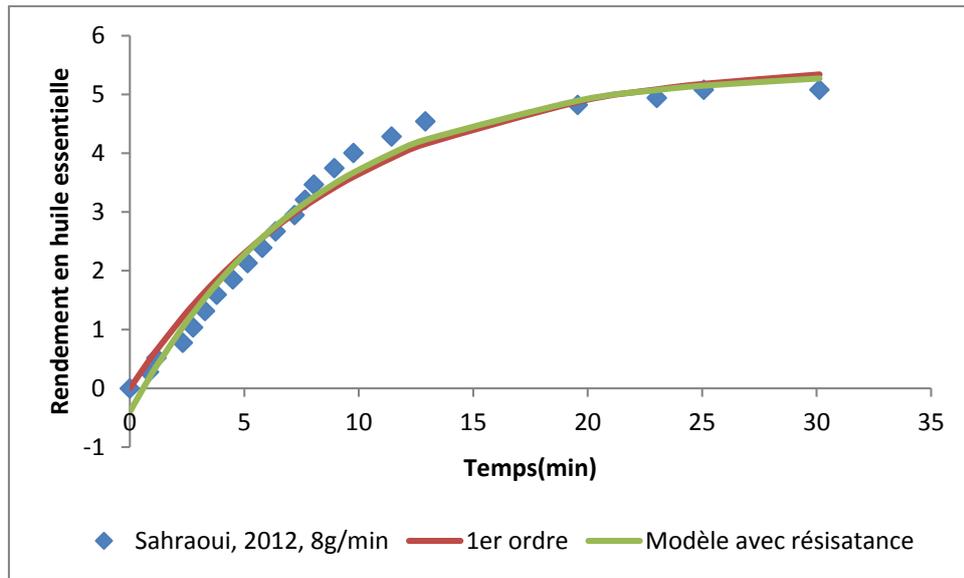


Figure 5-6 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle de la Lavande simulée par deux modèles pour un débit de 8g/min

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant (5-2):

Tableau 5-2 : Paramètres des modèles obtenus pour l'extraction de La lavande par entrainement à la vapeur pour différents débit.

4g / min	1 ^{er} ordre	a		K		R ²			
		5,125		0,1179		0,9647			
	Résistance	a		K		b		R ²	
		5,023		0,1354		1,073		0,9723	
6g / min	1 ^{er} ordre	a		K		R ²			
		5,163		0,1213		0,9751			
	Résistance	a		K		b		R ²	
		5,084		0,1348		1,065		0,9808	
8g / min	1 ^{er} ordre	a		K		R ²			
		5,569		0,1077		0,9771			
	Résistance	a		K		b		R ²	
		5,447		0,1231		1,061		0,983	

Les résultats de la simulation montrent que le modèle qui tient compte de la résistance en phase fluide donne de meilleurs résultats que le modèle la négligeant, ce qui conforte un fois

de plus le fait que la résistance en phase fluide n'est pas nulle et qu'elle diminue au fur et à mesure que le débit augmente.

❖ **Ecorces d'oranges :**

Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui et al., 2012) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges par entraînement à la vapeur d'eau. L'extraction est réalisée sur 100 g de matière végétale (valeur imposée par le réacteur utilisée). L'extraction a été conduite pour plusieurs débits : 4, 6, 8, 10, 14, 18 g/min.

Pour la validation du modèle, nous avons utilisé que les débits : 4, 6, 14g/min du fait que les résultats expérimentaux des autres débits sont erronés.

Les points expérimentaux et les courbes simulées sont donnés sur les graphes suivants :

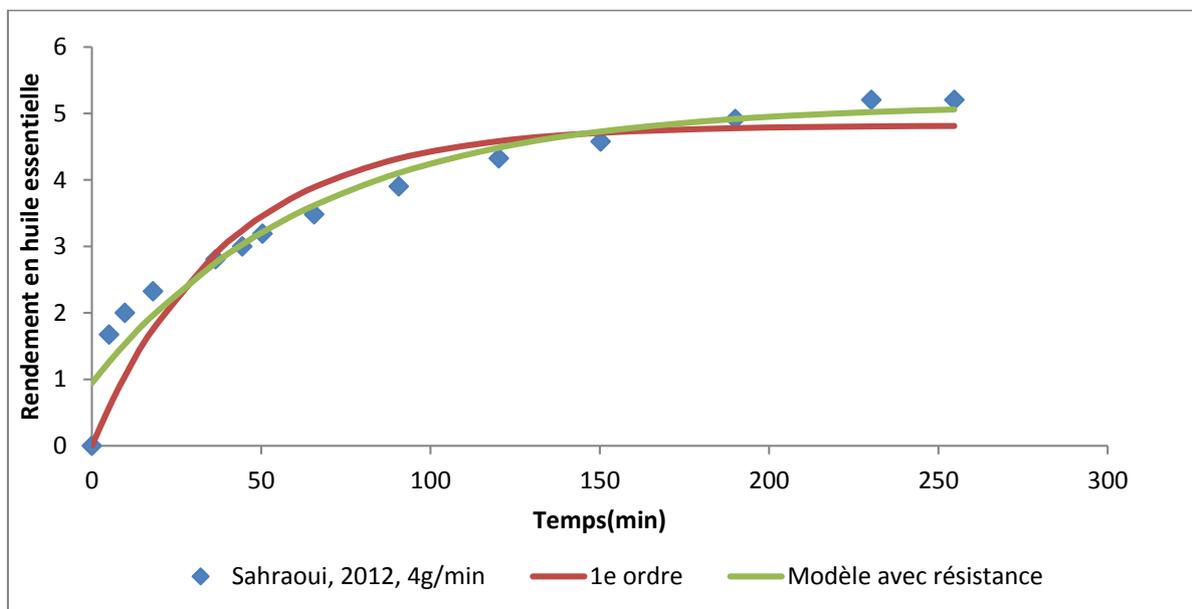


Figure 5-7 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée par deux modèles pour un débit de 4g/min

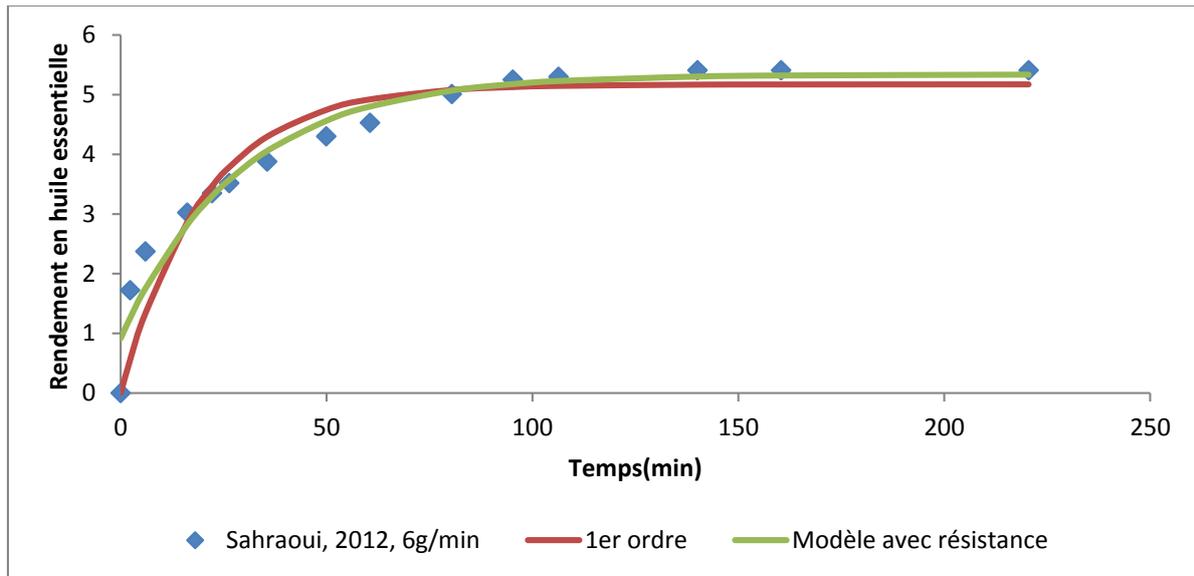


Figure 5-8 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée par deux modèles pour un débit de 6g/min

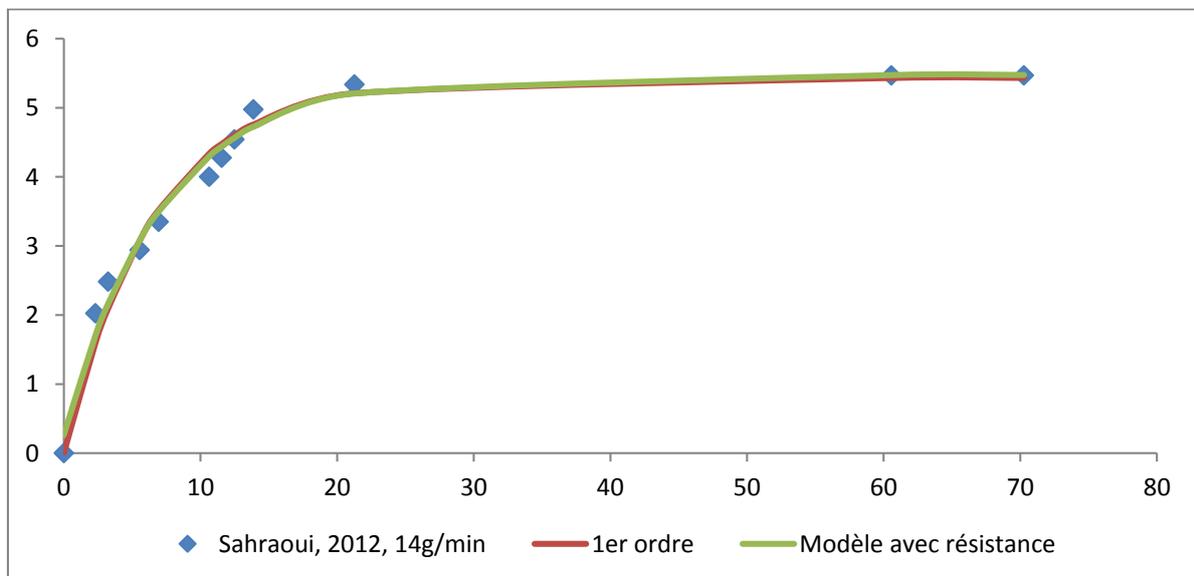


Figure 5-9 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée par deux modèles pour un débit de 14g/min

Les valeurs des paramètres des modèles sont rassemblées dans le tableau suivant (5-3) :

Tableau 5-3 : Paramètres des modèles obtenus pour l'extraction des écorces d'oranges par entraînement à la vapeur pour différents débits.

4g/ min	1 ^{er} ordre	a		K		R ²
		4,82		0,02507		0,8865
	Résistance	a	k	B	R ²	
		5,141	0,01543	0,8164	0,9463	

6g/min	1 ^{er} ordre	a		K		R ²		
		5,174		0,04992		0,9093		
	Résistance	a		k		B		R ²
		5,339		0,03483		0,8281		0,9527
14g/min	1 ^{er} ordre	a		K		R ²		
		5,433		0,1503		0,9801		
	Résistance	a		k		B		R ²
		5,475		0,1397		0,9519		0,9832

Les résultats de la simulation montrent que le modèle tenant compte de la résistance en phase fluide donne de meilleurs résultats que le modèle la négligeant. Ce qui conforte nos résultats trouvés précédemment.

5.2.2. Application du « modèle 1 » :

Nous avons tenté par la suite d'appliquer le « modèle 1 » que nous avons développé pour évaluer l'influence de la résistance en phase vapeur dans le cas de la combinaison des phénomènes.

Nous avons appliqué le « modèle 1 » sur les cinétique obtenus par l'équipe de Malekydozzadeh (Malekydozzadeh et al., 2012) sur l'extraction du romarin. Les paramètres des deux modèles sont rapportés dans le tableau suivant (**Tableau 5-4**) :

Tableau 5-4 : Paramètres des modèles obtenus pour l'extraction du Romarin par entrainement à la vapeur pour différents débits.

4L/min	Modèle 1	a	F	k	B	L	R ²	
		1,134	0,8193	0,1262	1	10.48	0.9994	
	Modèle avec résistance au TM	a		k		B		R ²
		1,018		0,1472		0,9817		0,9828
7L/min	Modèle 1	a	F	k	B	L	R ²	
		0,9979	0,8197	0,1573	1,001	4.809	1	
	Modèle avec résistance au TM	a		k		B		R ²
		0,8996		0,1576		0,9845		0,9847

9L/min	Modèle 1	a	F	k	B	l	R ²
		0,853	0,714	0,4885	0,9999	0.06821	0.9999
	Modèle avec résistance au TM	a		k	B	R ²	
		0,8016		0,16	0,9863	0,9889	

Nous remarquons que le terme b qui tient compte de la résistance en phase fluide est égal 1 pour le « modèle 1 », ce qui nous laisse supposer que, le fait de considérer une résistance en phase fluide nulle ne serait justifiée que dans le cas où nous considérons la combinaison entre les deux phénomènes (diffusion et phénomène de surface).

L'application du modèle développé par l'équipe de Benyoussef (Bali et Belblidia) qui tient compte de la résistance en phase vapeur sur différents travaux, nous a permis de conforter l'idée que la résistance en phase vapeur n'est pas nulle. En effet, les résultats de la simulation en utilisant le modèle avec résistance donne de meilleurs résultats que le modèle la négligeant. Nous avons remarqué, aussi, que la constante de temps donnée par le modèle tenant compte de la résistance en phase vapeur est toujours inférieure à celle donnée par le modèle la négligeant, ce qui conforte encore plus le fait qu'une résistance en phase vapeur existe. Cependant, cette résistance diminue au fur et à mesure que le débit augmente. Par contre si nous considérons une combinaison des deux phénomènes (surface et diffusion), l'hypothèse de considérer une résistance en phase fluide nulle serait justifiée. Pour conclure, nous pouvons dire que l'hypothèse de considérer que la résistance en phase vapeur est nulle serait à prendre avec beaucoup de précaution.

5.3. Influence de la composition de l'huile essentielle :

La plupart des travaux antérieurs sur l'extraction des huiles essentielles pour l'établissement d'un modèle décrivant l'extraction, considèrent que l'huile essentielle est un pseudo-composé. Or cette hypothèse est vérifiée que dans le cas où le changement de la composition ou des constantes cinétiques de chaque constituant est insignifiant durant tout le processus d'extraction (Benyoussef et al., 2013).

A cet effet, Benyoussef et Saibi (Benyoussef et al., 2013), ont développé un modèle mathématique à double cinétique, se basant sur la contribution de chaque constituant, en considérant que chacun des constituants de l'huile suit une cinétique du premier ordre. Deux modèles ont été développés, le premier considère tous les constituants de l'huile essentielle et

le deuxième plus simple considère que deux familles; la première famille étant le constituant majoritaire et la seconde le reste des constituants.

En se basant sur le travail de Benyoussef (Benyoussef et al., 2013), nous avons essayé d'apporter notre contribution en considérant que, même les constituants de l'huile essentielle peuvent suivre, eux aussi, une double cinétique au lieu d'une cinétique du premier ordre.

Le modèle que nous avons développé dans le chapitre 3, a été appliqué pour l'extraction de l'huile essentielle des feuilles d'Eucalyptus (Babu et al., 2009) et les résultats sont comparés à ceux trouvés par Benyoussef (Benyoussef et al., 2013).

Nous allons appliquer à chacun des constituants de l'Eucalyptus le modèle à double cinétique que nous avons développé et ensuite comparer les graphes obtenus avec ceux obtenus par Benyoussef (Benyoussef et al., 2013) en appliquant une cinétique du premier ordre sur chaque constituant.

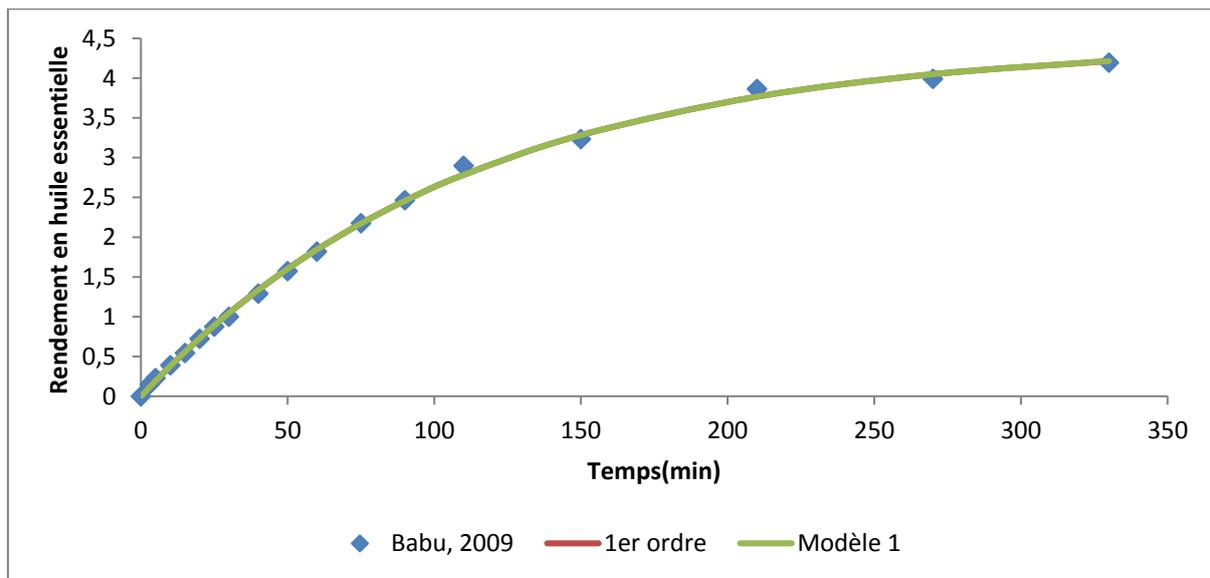


Figure 5-10 : Simulation de la cinétique d'extraction du limonène par le premier ordre et le « modèle 1 »

Tableau 5-5 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'extraction du limonène

1 ^{er} ordre	y_{∞}		k		R^2	
		4,446		0,008943		0,9989
Modèle	y_{∞}		f	k	l	R^2
	4,447		$1,81 \cdot 10^{-4}$	0,0006922	0,008939	0,9989

Le modèle du premier ordre simule correctement l'extraction du limonène, un résultat confirmé par le modèle à double cinétique que nous avons développé (la part du second ordre est négligeable).

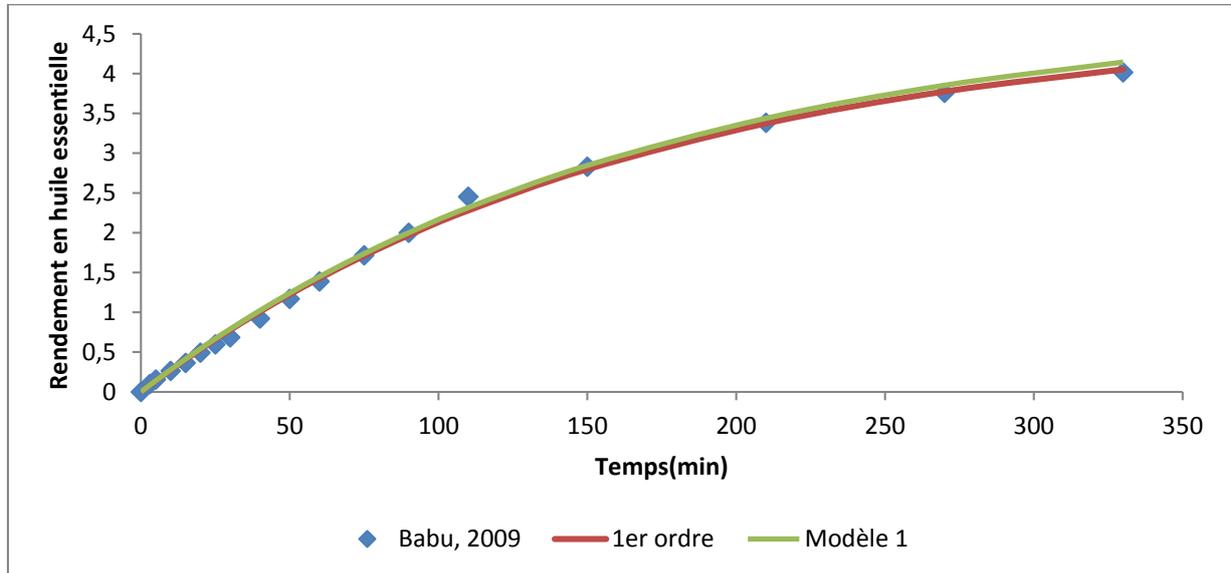


Figure 5-11 : Simulation de la cinétique d'extraction du alpha-terpinéol par le premier ordre et le « modèle 1 »

Tableau 5-6 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'extraction du alpha-terpinéol

1 ^{er} ordre	y_{∞}		k		R^2
		4,69		0,006053	
Modèle 1	y_{∞}	f	k	l	R^2
	5,028	0,006719	$2,225 \cdot 10^{-4}$	0,006053	0,9979

Le modèle du premier ordre simule correctement l'extraction du limonène, un résultat confirmé par le modèle à double cinétique que nous avons développé (la part du second ordre est négligeable).

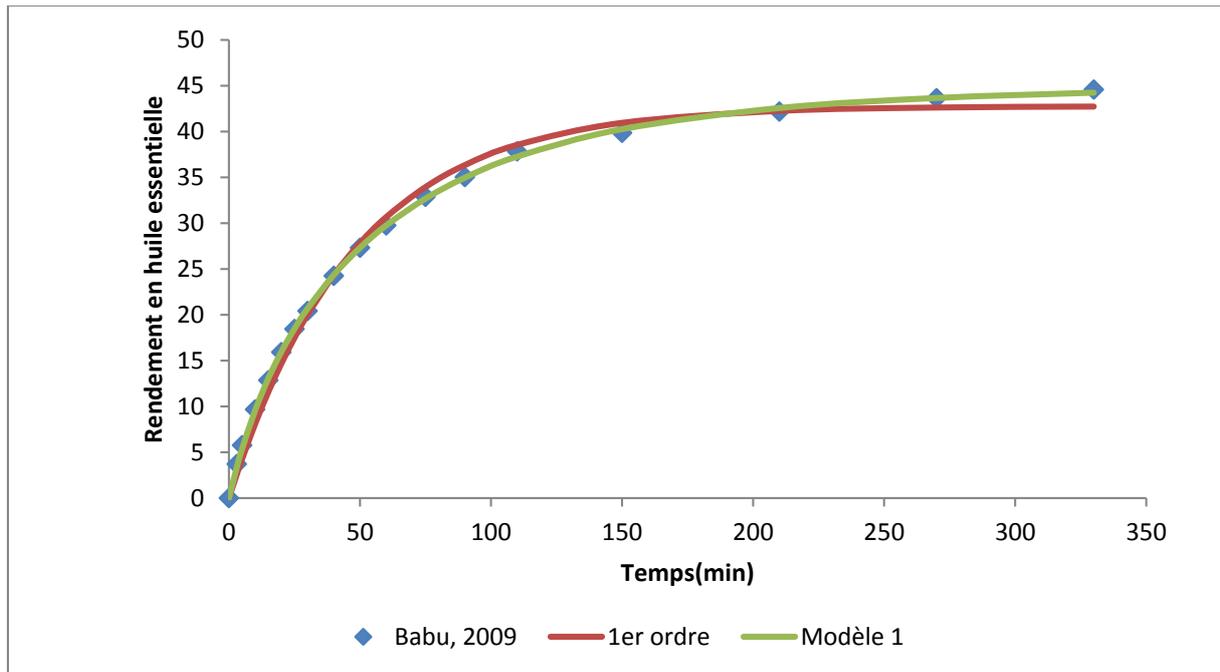


Figure 5-12 : Simulation de la cinétique d'extraction du 1-8 cinéole par le premier ordre et le « modèle 1 »

Tableau 5-7 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'extraction du 1-8 Cinéole

1 ^{er} ordre	y_{∞}		k		R^2
		42,77		0,02105	
Modèle 1	y_{∞}	f	k	l	R^2
	46,11	0,5	0,000828	0,01507	0,9997

A première vue, les deux modèles simulent correctement les points expérimentaux. Cependant le premier ordre, donne une valeur du rendement à l'équilibre inférieure à la valeur expérimentale, ce qui nous laisse supposer que l'extraction du 1-8 Cinéole serait relativement rapide, une hypothèse confirmée par la simulation avec le modèle à double cinétique. En effet l'extraction du 1-8 Cinéole serait régie par une cinétique rapide du second ordre au début de l'extraction et une cinétique lente en fin de l'extraction.

Un résultat qui met en cause le fait de considérer que l'extraction de chaque constituant de l'huile essentielle serait régie par une cinétique lente du premier ordre.

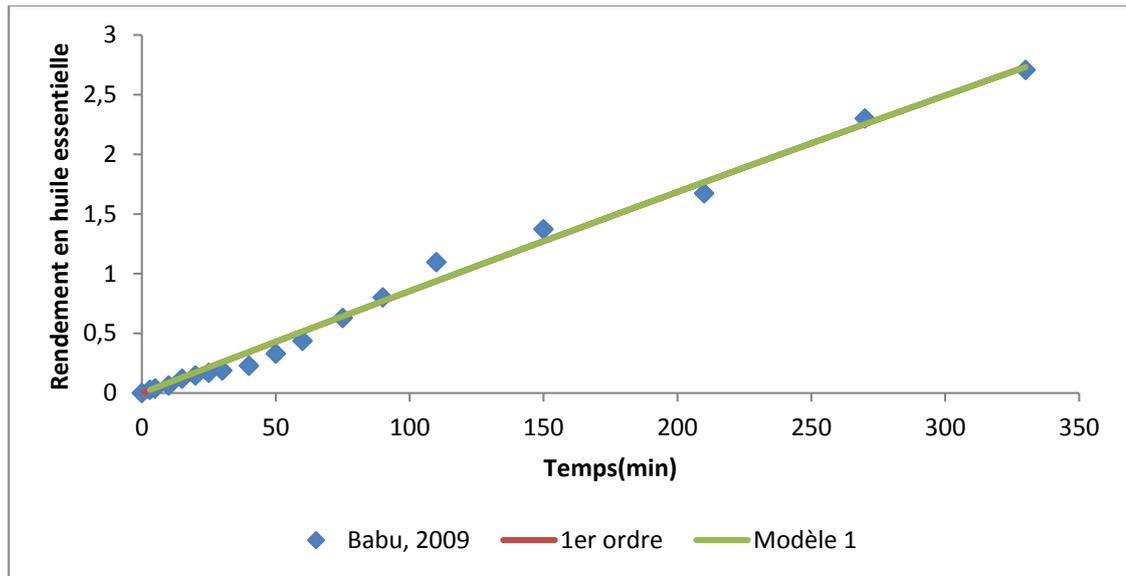


Figure 5-13 : Simulation de la cinétique d'extraction du reste des constituants par le premier ordre et le « modèle 1 »

Tableau 5-8 : Paramètres des modèles obtenus pour la simulation de l'extraction du reste des constituants

1 ^{er} ordre	y_{∞}	k		R^2	
	31,8	0,0002723		0,9926	
Modèle 1	y_{∞}	f	k	l	R^2
	30,4	$3,388 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,0002853	0,9926

Le modèle du premier ordre simule correctement l'extraction du limonène, un résultat confirmé par le modèle à double cinétique que nous avons développé (la part du second ordre et négligeable).

Ainsi, Le rendement global serait donné par l'équation suivante :

$$y = \sum_1^n y_{\infty_i} \left(\frac{k_i \cdot f_i \cdot y_{\infty_i} \cdot t}{1 + k_i \cdot y_{\infty_i} \cdot t} \right) + (1 - f_i) * (1 - \exp(-l_i * t)) \tag{V.2}$$

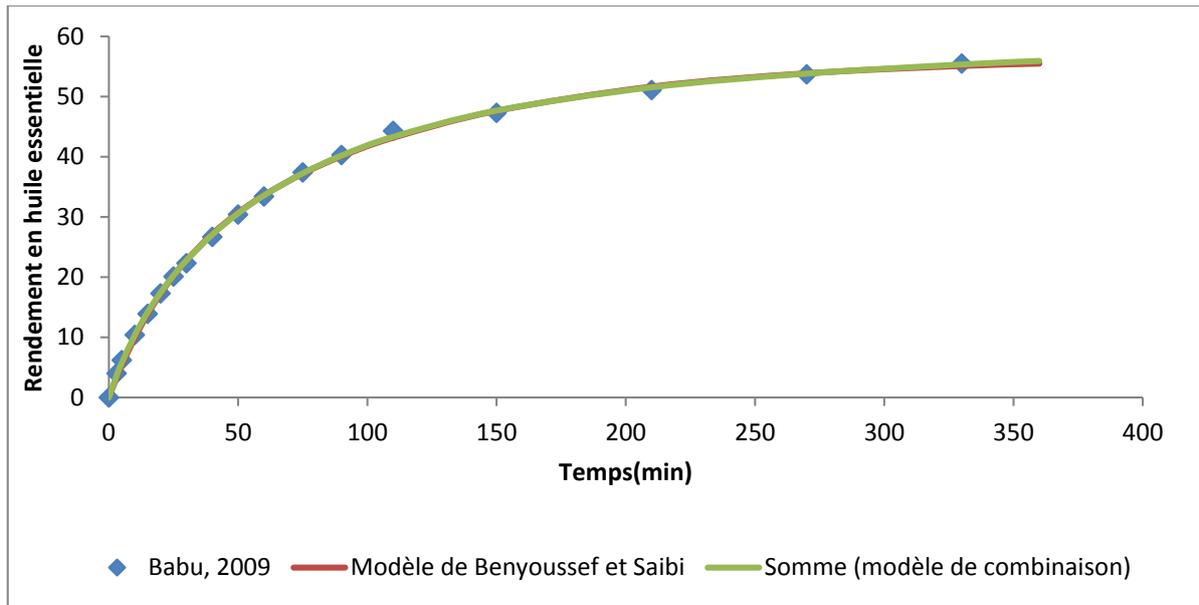


Figure 5-14 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'Eucalyptus par le modèle à deux constantes de temps et le « modèle 1 »

La simulation avec la dernière équation offre l'avantage de bien simuler le début et la fin de l'extraction tout en tenant compte de la cinétique d'extraction de chaque constituant, un paramètre qui n'est pas tenu en compte dans les travaux antérieurs qui considèrent que tous les constituants suivraient une même cinétique du premier ordre.

Cependant l'équation s'avère très complexe, car son utilisation est très difficile puisque elle nécessite la connaissance de tous les constituants de l'huile essentielle ainsi que leur rendement à l'équilibre, leurs constantes de vitesse et la part du second ordre de chaque constituant. Des paramètres qu'on ne peut pas obtenir pour toutes les huiles essentielles.

Pour conclure, on peut dire que du fait des difficultés rencontrées pour simplifier l'équation précédente, son utilisation ne pourrait être généralisée pour le moment. Cependant, nous avons pu démontrer à travers cette étude que les hypothèses considérant l'huile essentielle comme étant un pseudo composé et que l'extraction de chaque constituant de l'huile essentielle serait régie par une simple cinétique du premier ordre, sont à prendre avec beaucoup de précaution.

5.4. Conclusion :

Jusqu'à présent, la plupart des travaux sur l'extraction des huiles essentielles considéraient une résistance en phase fluide nulle et que l'huile essentielle serait un pseudo-composé. Avec cette étude, nous avons remis en cause ces hypothèses et nous avons démontré que la résistance en phase fluide peut être négligée, seulement dans le cas où nous considérons une combinaison de deux cinétiques ou bien un débit de vapeur très élevé, et que l'huile essentielle ne peut être considérée comme un pseudo composant mais un ensemble de constituants qui peuvent suivre une double cinétique lors de l'extraction des huiles essentielles.

Chapitre 6. Modélisation de la consommation énergétique

6.1.Introduction :

L'extraction des huiles essentielles par les procédés classiques implique une consommation énergétique importante pour générer la vapeur d'eau. C'est pourquoi ces procédés sont considérés énergivores et ne répondent pas aux exigences actuelles en termes d'économie d'énergie.

L'utilisation des procédés intensifiés, qui ont comme source d'énergie les micro-ondes ou les ultrasons, a diminué la consommation énergétique.

Dans ce chapitre, nous proposons de modéliser la consommation énergétique de deux procédés, l'hydrodistillation assistée par micro-ondes et l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité. Le but de cette étude est de chercher la puissance optimale pour laquelle l'énergie consommée est minimale.

6.2.Les baies de genévrier

Vladimir et ses collaborateurs (Vladimir et al., 2015) ont étudié les cinétiques d'extraction de l'huile de genévrier par deux procédés différents. Le premier est l'hydrodistillation classique avec variation de débit : 3 et 6 ml/min, le second est l'hydrodistillation assistée par micro-ondes avec aussi variation de débit : 3,6 et 9 ml/min.

Dans cette partie nous modélisons la consommation énergétique lors de l'extraction assistée par micro-ondes. Les puissances correspondantes à la variation des débits sont : 300, 450, 720W.

6.2.1. Cinétiques d'extraction du genévrier

Les résultats expérimentaux d'extraction de l'huile de baies de genévrier pour les différentes puissances de chauffe sont représentés dans le graphe ci-dessus :

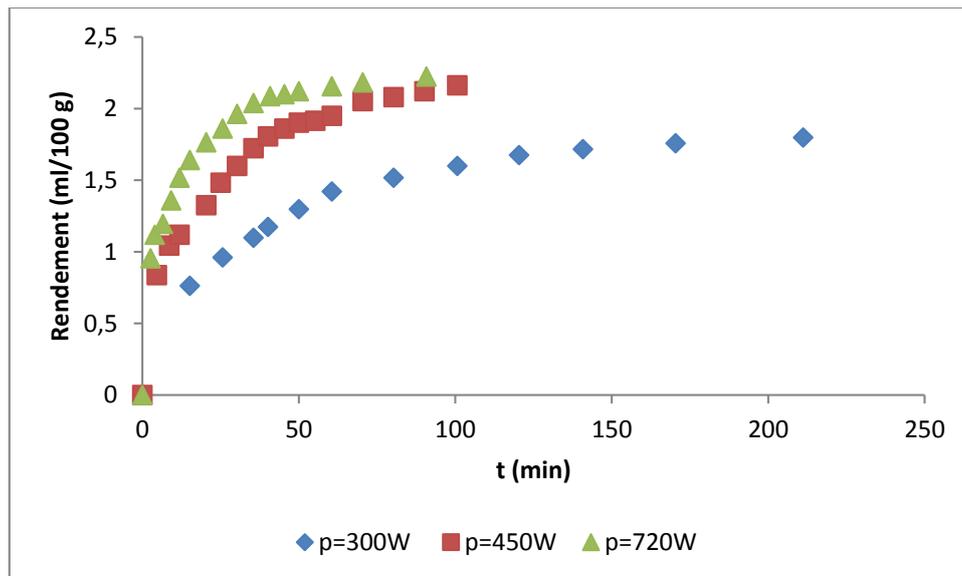


Figure 6-1 : Cinétique d'extraction de l'huile des baies de genévrier.

Nous remarquons que le taux de récupération augmente de la même manière pour chaque puissance, de telle sorte que dans un premier temps, le taux de récupération évolue rapidement et puis à partir d'un certain temps, il augmente lentement jusqu'à atteindre un palier, où il n'y a pas d'évolution du taux de récupération avec le temps.

6.2.2. Simulation des cinétiques d'extraction

Pour la simulation des cinétiques d'extraction, le « modèle 1 » a été utilisé. Les résultats de la simulation et les paramètres du modèle sont donnés dans ce qui suit :

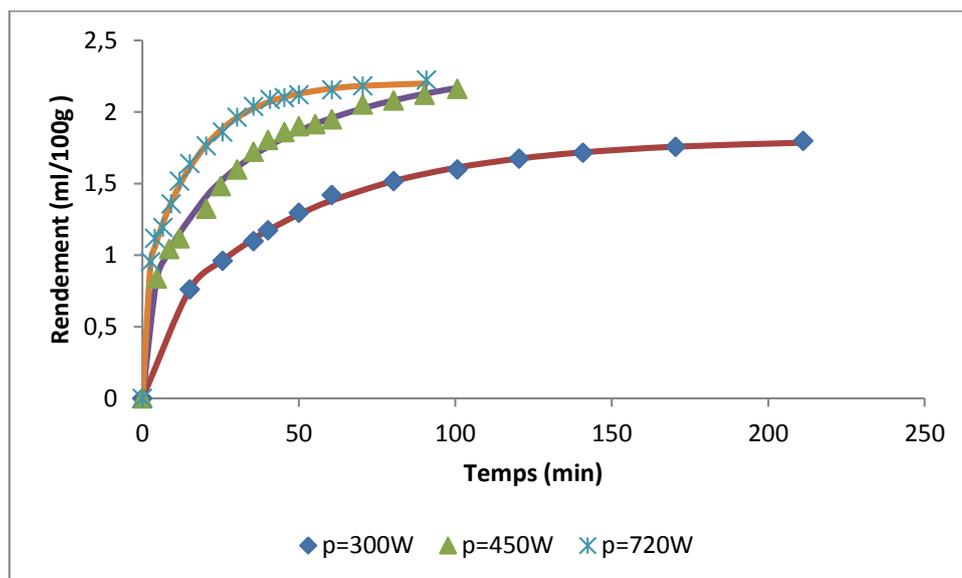


Figure 6-2 : Cinétiques d'extraction de l'huile de genévrier simulées par le « modèle 1 »

Tableau 6-1 : Paramètres du « modèle 1 », pour l'extraction de l'huile de genévrier pour les différents débits

3 ml/min	y_{∞}	f	K	l	R²
	1,812	0,2571	0,3412	0,01932	0,9993
6 ml/min	y_{∞}	f	K	l	R²
	2,638	0,7896	0,01292	3,298	0,9932
9 ml/min	y_{∞}	f	K	l	R²
	2,208	0,3584	3,389	0,05813	0,9985

Nous constatons que le « modèle 1 » simule correctement les points expérimentaux des cinétiques d'extraction pour les trois débits. Cependant nous remarquons une différence entre le taux de récupération à l'équilibre pour les trois débits, surtout pour le débit de 6 ml/min où le taux de récupération est maximal, ce qui n'est pas logique, mais cela peut être expliqué par le fait que l'équilibre n'est pas encore atteint pour les autres débits.

6.2.3. Simulation des vitesses d'extraction

La vitesse d'extraction, qui est la quantité d'huile extraite par unité de temps, est donnée par la formule suivante :

$$q(t) = q_{\infty} \left(\frac{f q_{\infty}^2 k}{1 + y_{\infty} k t} + (1 - f) \exp(-lt) \right) \quad (\text{IV.1})$$

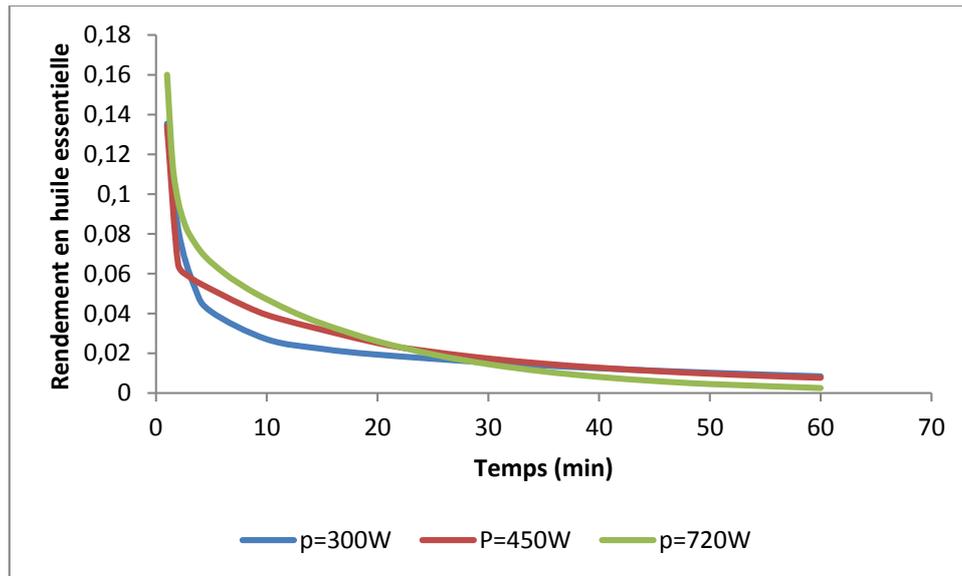


Figure 6-3 : L'évolution de la vitesse d'extraction de l'huile essentielle des baies de genévrier en fonction du temps sous les différentes puissances de chauffe

Les allures des courbes montrent clairement que la vitesse d'extraction est importante au début de l'extraction puis diminue rapidement. Elle devient quasi nulle à partir de 60 min. L'élévation de la puissance permet une augmentation rapide de la température de l'eau en contact avec la matière végétale, qui favorise la destruction des cellules superficielles.

6.2.4. Modélisation énergétique

Dans cette partie, nous étudions l'évolution de la consommation énergétique durant le processus d'extraction de l'huile essentielle.

Etant donné que l'équation du modèle utilisée n'est pas linéaire, donc nous n'avons pas un accès direct à la fonction inverse, c'est-à-dire le temps en fonction du taux de récupération. Nous avons pensé à calculer les valeurs énergétiques par multiplication du temps et de la puissance selon cette équation :

$$E = p * t \tag{IV.2}$$

Et cela en considérant que la puissance de chauffe est constante pour un débit donné.

La quantité d'huile extraite est liée à l'énergie avec selon l'équation suivante :

$$q\left(\frac{E}{p}\right) = f \frac{q_{\infty}^2 k \left(\frac{E}{p}\right)}{1 + q_{\infty} k \left(\frac{E}{p}\right)} + (1 - f) \left(1 - \exp\left(-l \left(\frac{E}{p}\right)\right)\right) \tag{IV.3}$$

Les résultats de la simulation de la consommation énergétique sont présentés dans ce qui suit :

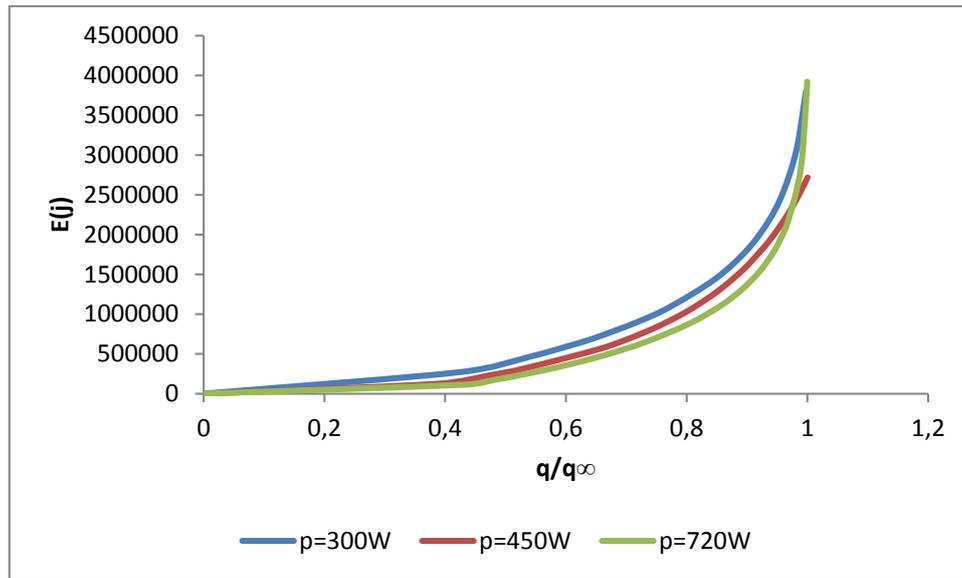


Figure 6-4 : Evolution de la consommation énergétique simulée à différents taux de récupérations de l'extraction de l'huile de génévrier et pour différentes puissances de chauffe.

De ces courbes, nous remarquons une région où la variation est linéaire pour les trois puissances, pour des taux de récupérations inférieurs à 0,4 et une région où il y a une évolution rapide, surtout pour la puissance de chauffe de 720W, ce qui montre que le procédé consomme beaucoup d'énergie vers la fin du processus.

Nous remarquons aussi qu'avec une faible puissance, la consommation énergétique augmente. Ce qui s'explique par le fait que, le débit de vapeur généré est faible, il n'est pas assez important pour empêcher la formation d'un film entourant les particules où une résistance de transfert de matière est localisée. De ce fait l'extraction serait lente et consommerait beaucoup d'énergie.

Pour avoir une idée de l'énergie consommée pour les taux de récupérations élevés, nous avons effectué le calcul suivant :

Tableau 6-2 : Energie consommée pour des taux d'extraction 95% et 99%.

Puissance (W)	E consommée pour une récupération 95% de l'huile (KJ)	E consommée une récupération 99% de l'huile(KJ)	Différence (KJ)
300	2534	3801,31	1267,31
450	2167	2575,66	408,66
720	1961,05	3041,05	1080

L'énergie consommée entre 0.95 et 0.99 représente : 33, 15 et 28% de l'énergie totale consommée pour les puissances : 300, 450 et 720W respectivement pour avoir un taux de récupération de 99%. Cela signifie que l'énergie consommée est très importante pour n'obtenir que quelques millilitres d'huile essentielle, c'est pour cela que nous pensons qu'il est recommandé d'arrêter l'extraction lorsque le taux de récupération est de 95%.

Nous avons présenté dans le diagramme suivant les énergies consommées pour les différents débits pour des taux de récupérations de : 0.4, 0.6, 0.8 et 0.99.

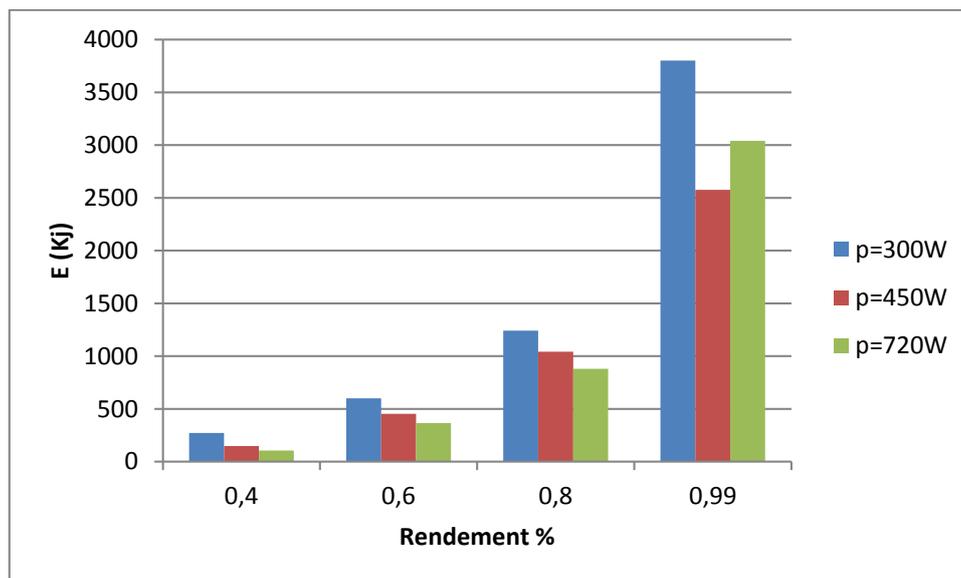


Figure 6-5 : Diagramme représentant la consommation énergétique en fonction du taux de récupération pour l'extraction d'huile essentielle des baies de genévrier.

Nous remarquons que l'énergie consommée pour une faible puissance $p=300\text{W}$ est importante pour tous les taux d'extraction et en particulier lorsque ce dernier est voisin de l'unité. Par contre pour une puissance élevée de 720W , l'énergie consommée est faible, sauf qu'en fin d'extraction où elle augmente et devient plus importante que celle consommée pour $P=450\text{W}$.

D'après les résultats précédents, nous pouvons réaliser des économies d'énergie en menant l'extraction avec une puissance décroissante en commençant avec une puissance élevée ($P=720\text{W}$) pour travailler ensuite avec une puissance moyenne ($P=450\text{W}$) jusqu'à la fin d'extraction.

6.3.Ecorces d'oranges

Boukroufa et ses collaborateurs (Boukroufa et al., 2015) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges par hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité, l'extraction a été réalisée sur 400 g de matière végétale et a été conduite pour différentes puissances de chauffe du micro-ondes : 200-300-400-500-700 W .

Les cinétiques d'extraction sont représentées dans le graphe suivant :

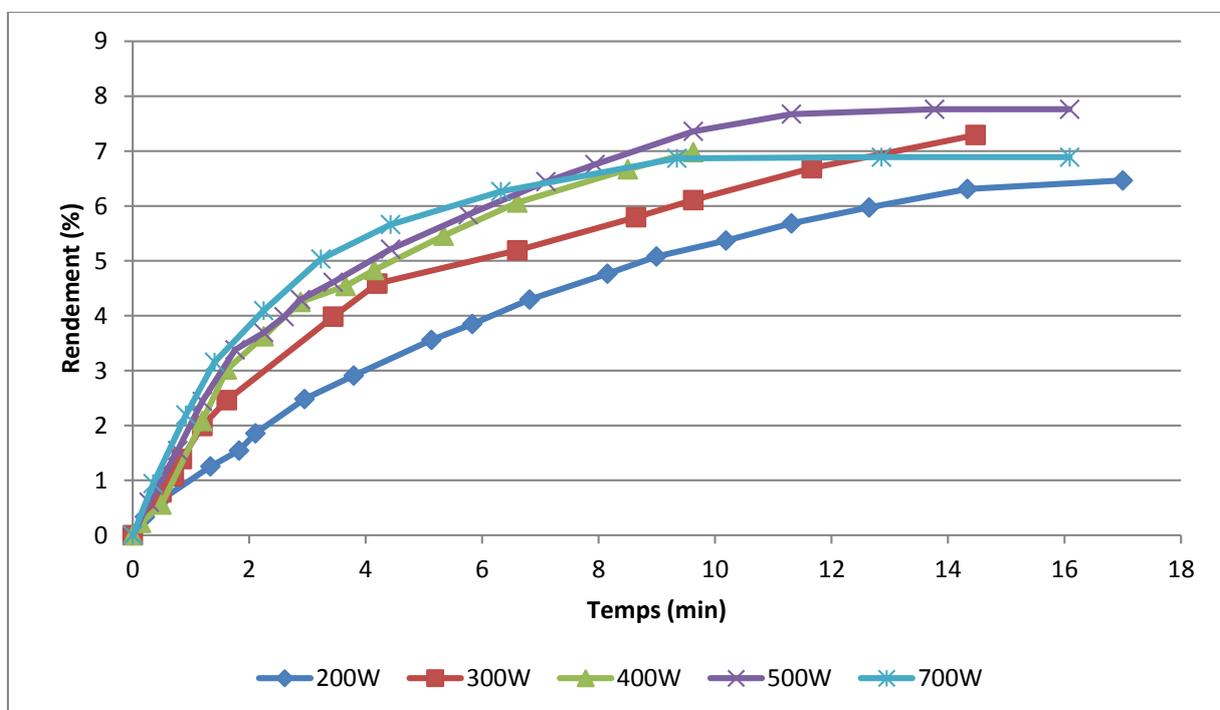


Figure 6-6 : Cinétiques d'extraction des écorces d'oranges

Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la puissance de chauffe des micro-ondes, le processus d'extraction s'accélère. Pour la plupart des cinétique, la fin de l'extraction n'est pas encore atteinte, sauf pour $P=500\text{W}$ et $P=700\text{W}$ où nous remarquons la présence d'un palier qui marque la fin de l'extraction.

Cependant, le taux de récupération obtenu pour $P=700\text{W}$ est inférieur aux autres taux de récupération, ce qui peut être expliqué par le chauffage excessif qui conduit aussi bien à la

vaporisation de quelques constituants de l'huile essentielle qu'à à la détérioration de la matrice végétale.

Pour la suite de cette étude, nous avons considéré un taux de récupération à l'équilibre $y_{\infty} = 7.76\%$, obtenu pour $P=500W$.

Nous avons tenté de simuler les différentes cinétiques d'extraction par différents modèles de transfert de matière et il s'est avéré que les modèles : 1^{er} ordre, modèle tenant en compte de la résistance en phase fluide (Bali, et al., 2015) et le « modèle 1 » que nous avons développé simulent parfaitement le processus d'extraction. En effet, la fraction f d'huile superficielle que nous avons obtenue par le « modèle 1 » est négligeable, donc ça revient à considérer une cinétique du premier ordre ou le modèle avec résistance.

Les points expérimentaux et les courbes simulées sont donnés sur les graphes suivants (6-7, 6-8, 6-9, 6-10, 6-11) :

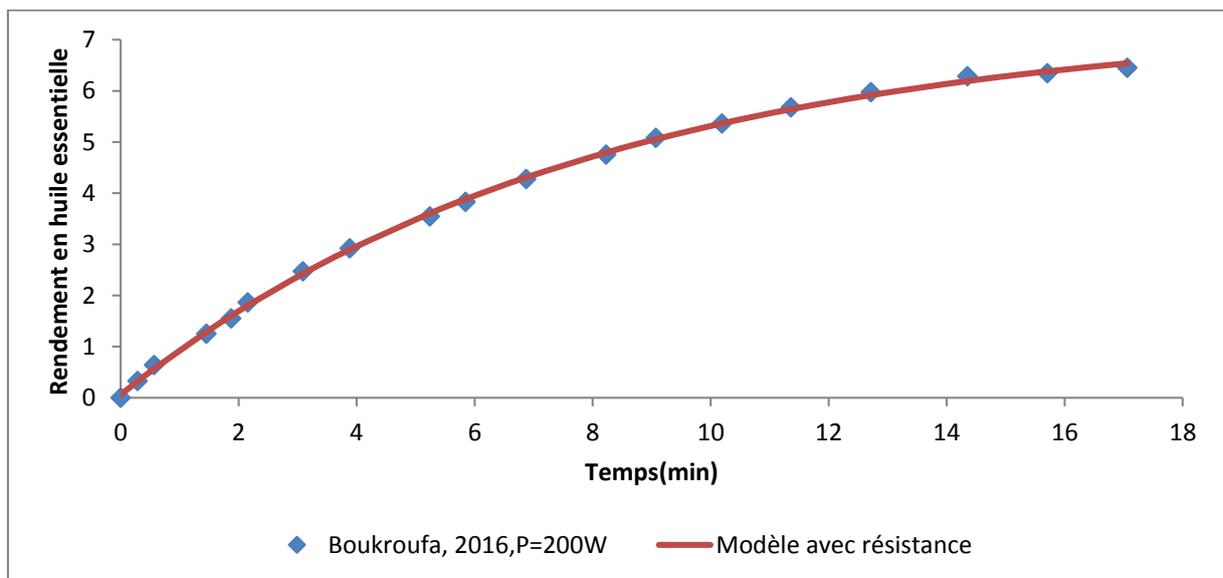


Figure 6-7 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée par le modèle avec résistance $P= 200 W$

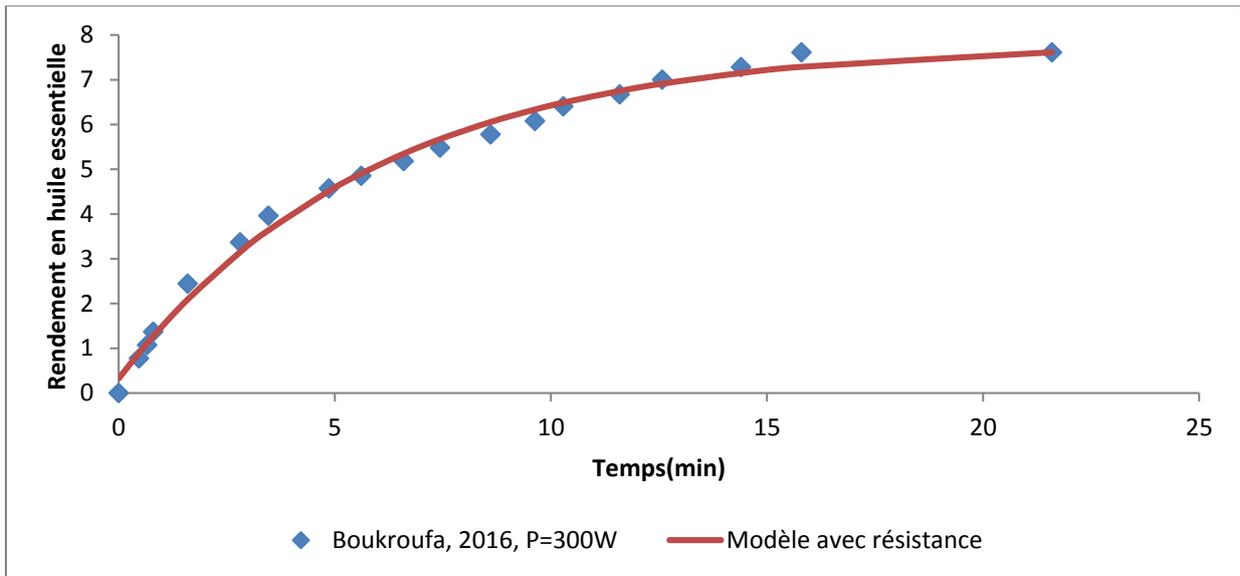


Figure 6-8 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée P= 300 W

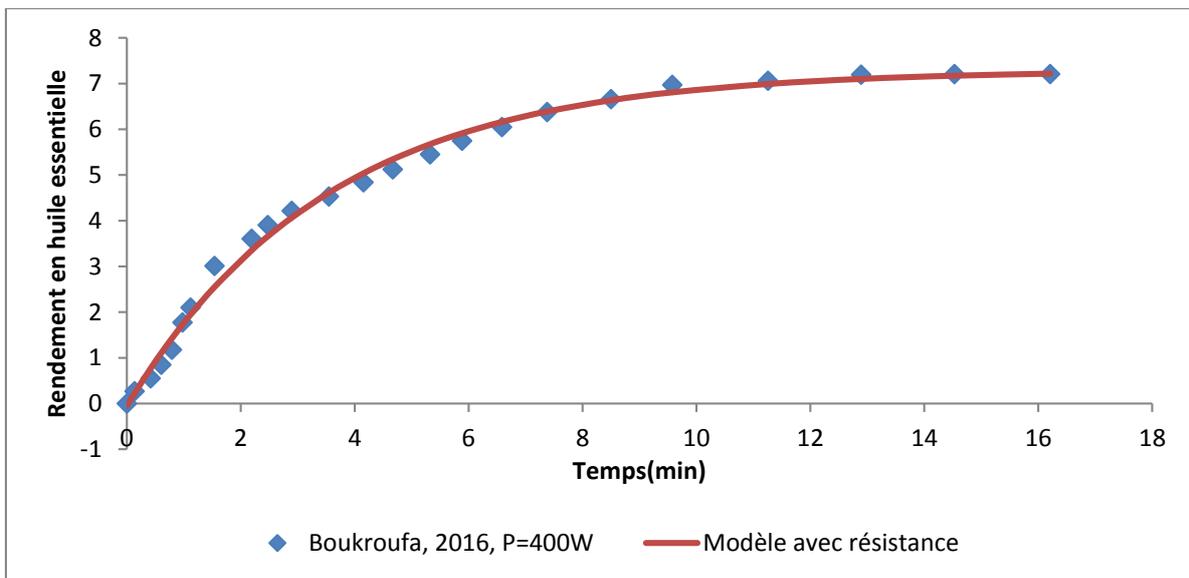


Figure 6-9 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée P= 400 W

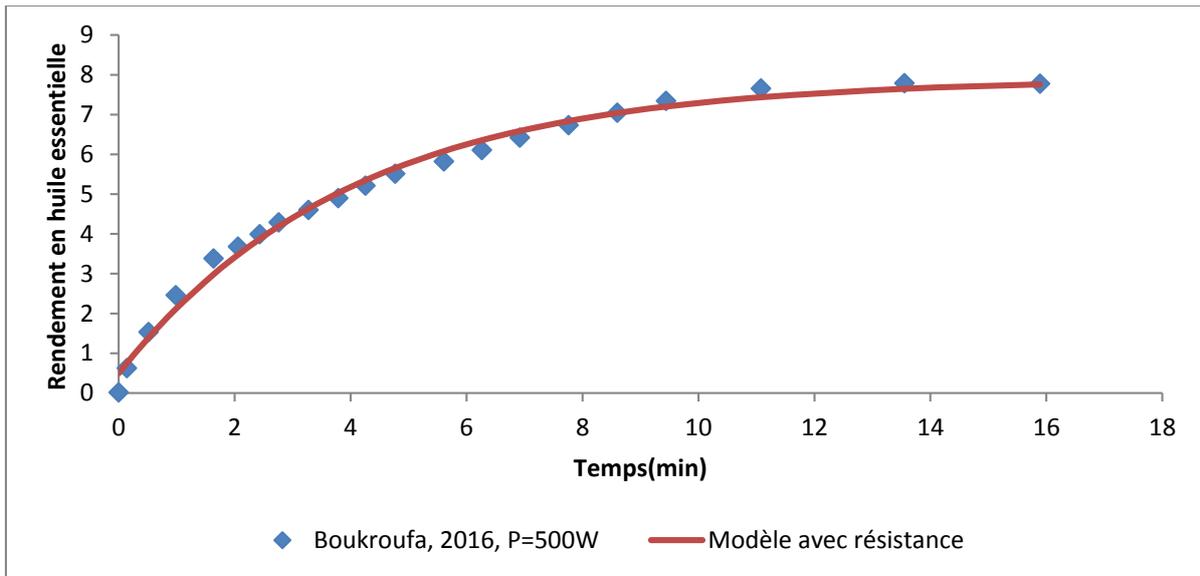


Figure 6-10 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée P=500W

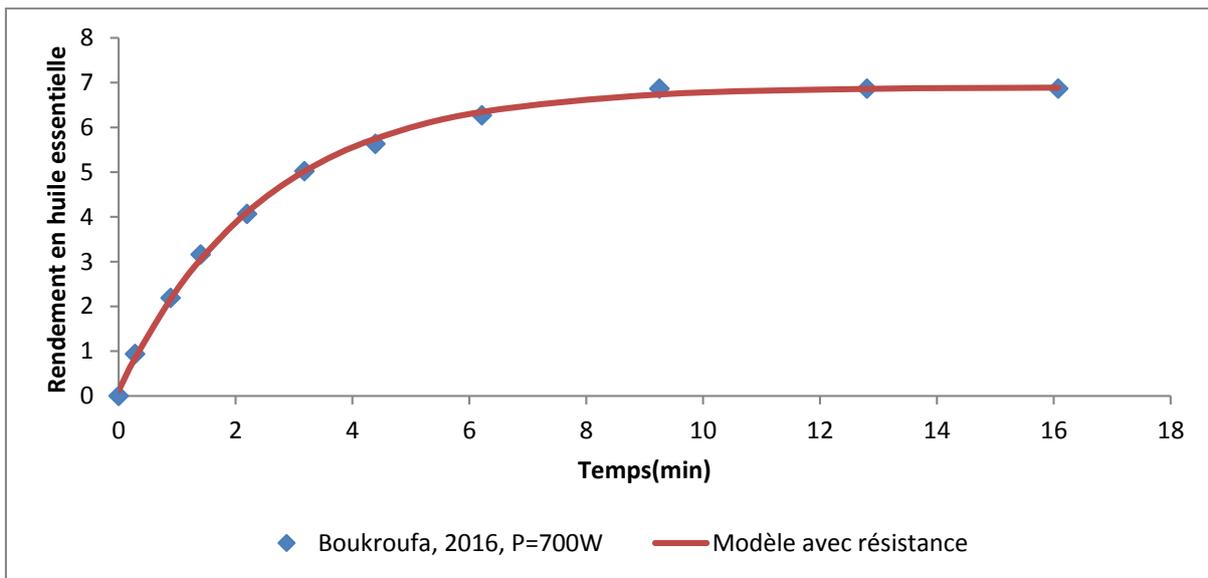


Figure 6-11 : Cinétique d'extraction de l'huile essentielle des écorces d'oranges simulée de P=700W

Les paramètres du modèle qui tient en compte de la résistance en phase fluide pour chaque puissance sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 6-3 : Paramètres des modèles obtenus pour l'extraction des écorces d'oranges pour différentes puissance

	y_{∞}	k	b	R^2
P=200W	7,76	0,1146	0,9784	0,9986
P=300W	7,76	0,1765	0,9584	0,9891
P=400W	7,76	0,2469	0,9984	0,9906
P=500W	7,76	0,2677	0,98	0,9943
P=700W	7,76	0,2876	0,9567	0,9725

Les paramètres du modèle tenant compte de la résistance en phase fluide confirment le fait que l'augmentation de la puissance de chauffe des micro-ondes accélère le processus d'extraction. En effet, la constante cinétique augmente avec l'augmentation de la puissance de chauffe des micro-ondes.

Pour la modélisation énergétique, nous avons utilisé le modèle tenant compte de la résistance en phase fluide décrit par l'équation :

$$y(t) = y_{\infty} * (1 - be^{-kt}) \quad (\text{IV.4})$$

L'expression du temps en fonction du taux de récupération s'écrit sous la forme suivante :

$$t = -\frac{1}{k} \ln \left[\frac{1}{b} \left(1 - \frac{y}{y_{\infty}} \right) \right] \quad (\text{IV.5})$$

En remplaçant le temps par son expression dans l'équation donnant l'énergie consommée, on obtient :

$$E = P * \frac{1}{k} \ln \left[\frac{1}{b} \left(1 - \frac{y}{y_{\infty}} \right) \right] \quad (\text{IV.6})$$

Cette dernière équation représente l'énergie consommée en fonction du taux de récupération à chaque instant. La simulation de cette énergie pour les différents taux de récupération est représentée sur la figure suivante :

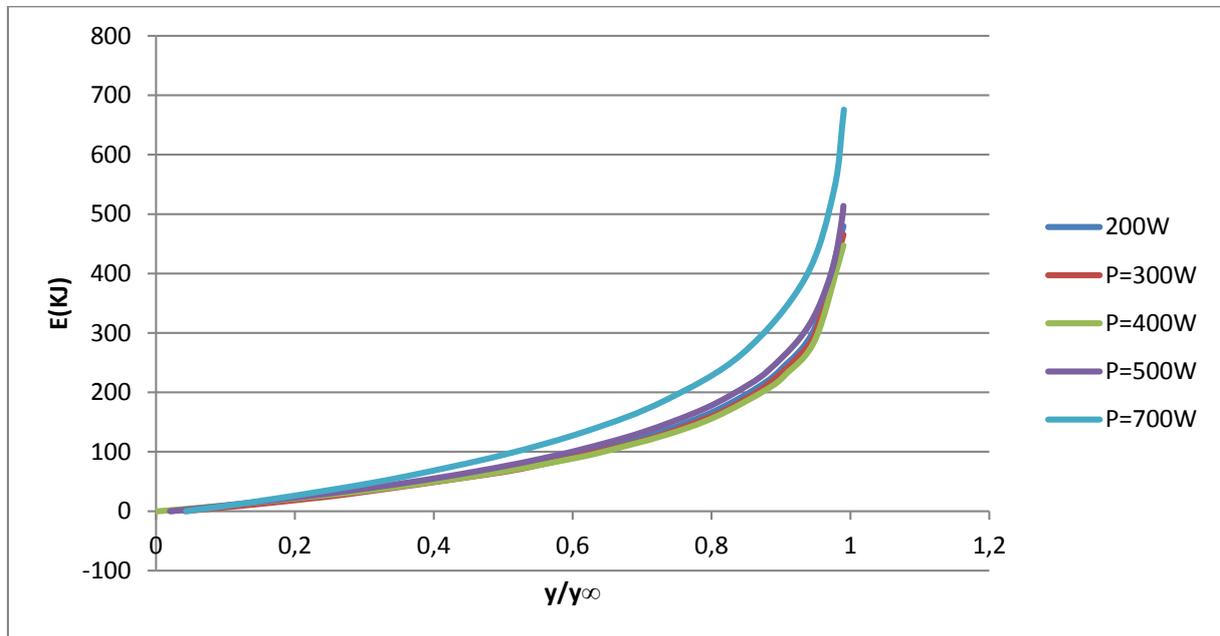


Figure 6-12 : Evolution de la consommation énergétique simulée à différents taux de récupérations de l'extraction des écorces d'oranges pour différentes puissances de chauffe.

Comme pour l'extraction des baies de genévriers, nous remarquons deux régions distinctes, une première où l'énergie consommée varie linéairement avec le taux de récupération jusqu'à un taux de récupération de 0,6, et la deuxième au-delà de 0,6 où l'énergie consommée évolue plus rapidement jusqu'à la fin de l'extraction.

De ce fait, nous avons pensé à comparer l'énergie consommée pour avoir des taux de récupérations de 0,95 et 0,99, car il semble que le procédé consomme énormément vers la fin de l'extraction.

Pour avoir une idée de l'énergie consommée pour les taux de récupérations élevés, nous avons effectué le calcul suivant :

Tableau 6-4 : Energie consommée pour des taux d'extraction 95% et 99%.

Puissance (W)	E consommée pour une récupération 95% de l'huile(KJ)	E consommée pour une récupération 99% de l'huile (KJ)	Différence (KJ)
200	311,40	479,93	168,53
300	301,18	465,31	164,13
400	290,69	447,15	156,46
500	333,45	513,81	180,36
700	431,02	666,05	235,03

Le passage d'un taux de récupération 95% à un taux de 99% représente une augmentation de la consommation énergétique de l'ordre **54%**. Par conséquent, il n'est pas nécessaire de poursuivre l'extraction jusqu'à l'obtention de toute l'huile essentielle. En effet, il se trouve que les dernières quantités extraites ne sont pas toujours de bonne qualité comparée à celles extraites au début de l'extraction, ainsi il est possible d'économiser 50 % d'énergie en se contentant d'un taux de récupération d'huile 95%.

Nous avons présenté dans le diagramme suivant les énergies consommées pour les différentes puissances de chauffe pour des taux de récupérations de : 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.9, 0.95 et 0.99.

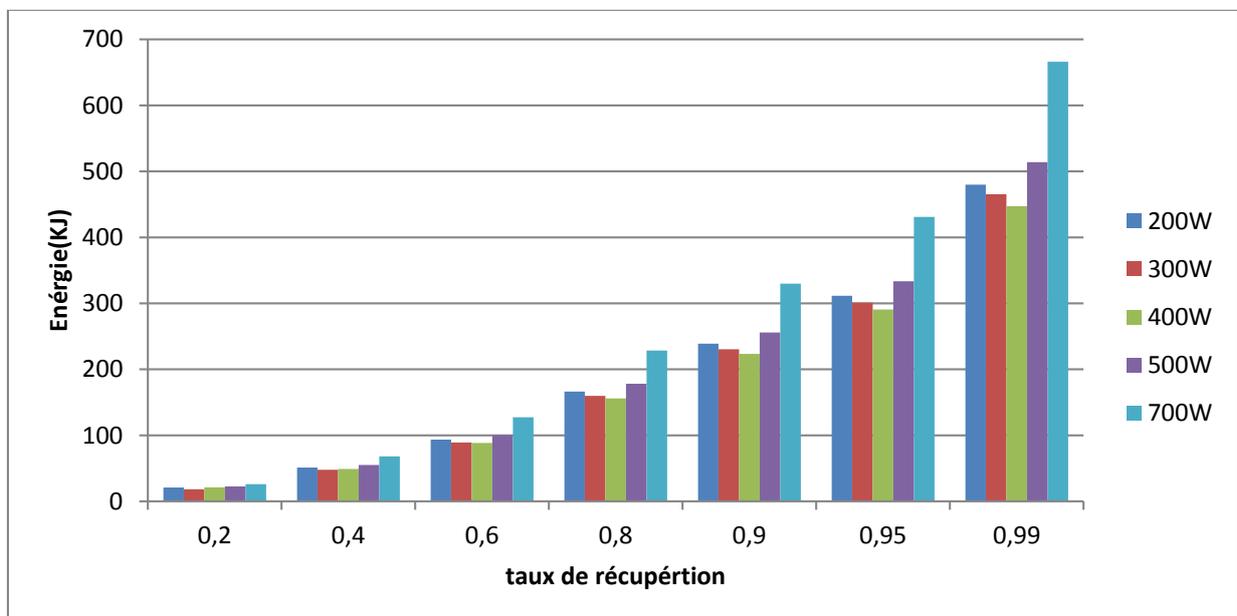


Figure 6-13 : Diagramme représentant la consommation énergétique en fonction du taux de récupération pour l'extraction d'huile essentielle des écorces d'oranges.

Les résultats présentés dans le diagramme confirment le fait qu'il n'est pas nécessaire de continuer l'extraction jusqu'à épuisement de la matière végétale. En effet, la consommation énergétique augmente très rapidement pour des taux de récupérations plus élevés.

La deuxième information que nous procure le diagramme, est que la consommation énergétique diminue avec l'augmentation de la puissance délivrée par le four à micro-ondes puis augmente. En effet, la consommation énergétique passe par un minimum pour une puissance délivrée entre $P=300\text{W}$ et $P=400\text{W}$ au début de l'extraction et un minimum de $P=400\text{W}$ en fin de l'extraction.

Nous avons pensé alors à tracer les énergies consommées en fonction des puissances délivrées par le four micro-ondes.

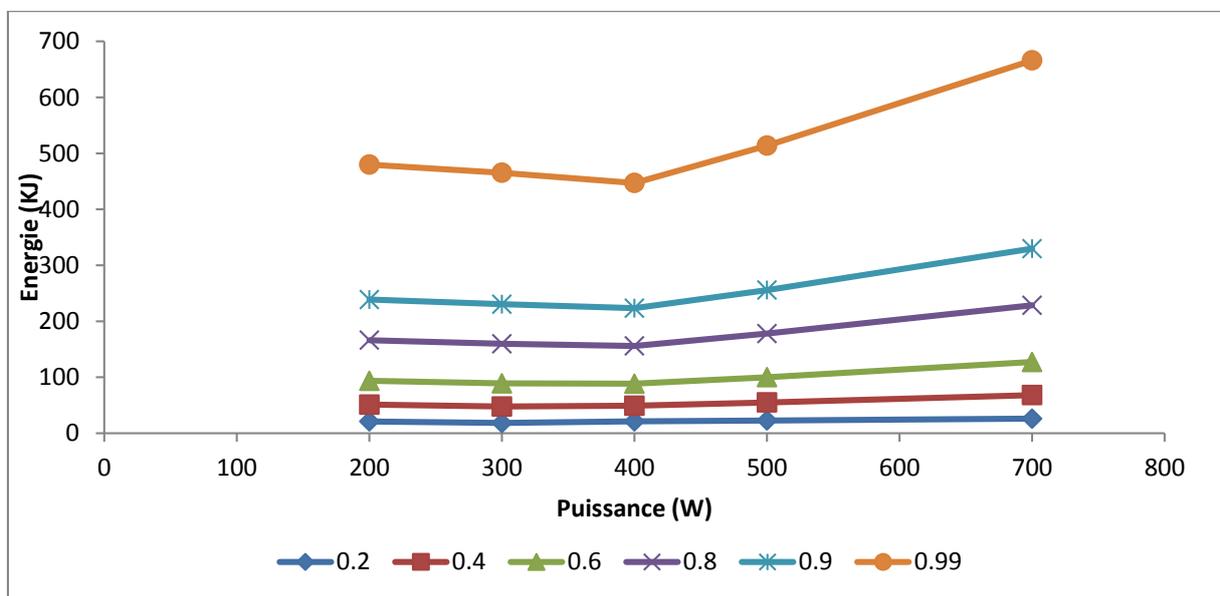


Figure 6-14 : Energie consommée en fonction des puissances délivrées par le four à micro-ondes

La **figure 6.14** montre, en effet, que la consommation énergétique passe par un minimum à 300 W au début de l'extraction (jusqu'à un taux de récupération de 0.4), ensuite l'optimum est atteint pour une puissance délivrée qui est égale à 400W jusqu'à la fin de l'extraction. Ce qui nous laisse supposer, que pour économiser de l'énergie, il serait intéressant de travailler au début de l'extraction avec une puissance de 300 W ensuite avec une puissance de 400W à partir d'un taux de récupération qui est égale à 0.4 et d'arrêter l'extraction à un taux de récupération de 0.95.

6.4. Conclusion

D'après les calculs faits dans ce chapitre, nous constatons que les procédés d'extraction des huiles essentielles assistés par micro-ondes consomment énormément d'énergie vers la fin de l'extraction. En effet, la consommation d'énergie entre un taux de récupération de 0.95 et 0.99 peut représenter jusqu'à 50 % de l'énergie totale. Par conséquent, il est préférable d'arrêter l'extraction pour un taux de récupération de 95%, d'autant plus que la qualité de l'huile récupérée en fin d'extraction serait de moins bonne qualité.

Nous avons aussi constaté qu'il est préférable de travailler avec différentes puissances de chauffes durant l'extraction, cela permet de minimiser l'énergie consommée.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire a pour but d'apporter une nouvelle approche de modélisation se basant sur la combinaison de deux phénomènes : surface et diffusionnel, en effet, des études menées sur les extractions assistées par micro-ondes ont montré une modification de la structure cellulaire des substrats végétaux, sous l'effet du chauffage micro-ondes, les cellules sécrétrices sont rapidement détruites et libèrent l'huile essentielle qui se déposerait près de la surface des particules solides et se déplacerait vers la phase vapeur par désorption.

Ainsi, deux modèles ont été développés. Le premier, combinant des cinétiques du second ordre et du premier ordre, le deuxième combinant une sigmoïde et une cinétique du premier ordre tout en tenant compte de la résistance en phase fluide.

Ces modèles développés à la base, pour décrire les cinétiques d'extraction assistée par micro-ondes, ont été appliqués pour simuler les cinétiques d'extraction de procédés classiques. L'application du premier modèle a pour avantage de simuler aussi bien le début et la fin de l'extraction. En effet, ce modèle tient en compte de deux fractions d'huile essentielle : la première se trouvant près de la surface du solide qui serait régie par un phénomène de surface, la deuxième se trouvant dans les structures internes de la matrice végétale serait gouvernée par un phénomène diffusionnel. Comme pour le premier modèle, le second modèle développé simule parfaitement toute l'extraction, et généralement, il est applicable pour les cinétiques d'extractions présentant une allure sigmoïde au début de l'extraction telles que les plantes possédant une structure exogène extraites par des procédés pouvant être assimilés à une désorption en lit fixe (Entraînement à la vapeur d'eau classique et assistée par micro-ondes).

L'application de ces modèles nous a permis de conclure que lorsque, la combinaison de deux phénomènes est considérée, la résistance en phase vapeur serait négligée.

Les deux modèles ont été appliqués pour comparer entre les procédés classiques et les procédés innovants, il s'est avéré que dans la plupart des cas les procédés innovants sont plus performants que les procédés classiques en termes de durée d'extraction et d'impact environnemental.

Une étude de consommation énergétique qui a pour but la recherche de la puissance de chauffe optimale des micro-ondes permettant de minimiser l'énergie consommée a été faite, nous avons constaté qu'il est préférable de travailler avec différentes puissances de chauffe lors des processus d'extraction, cela permettrait de diminuer l'énergie consommée.

Conclusion générale

La présente étude suggérant de prendre en considération les phénomènes de surface est une initiation aux travaux futurs dans le domaine de la modélisation des phénomènes de transfert lors de l'extraction des huiles essentielles et surtout pour les procédés innovants utilisant les micro-ondes.

Bibliographie

Références bibliographiques

-A-

Abert Vian, M., Fernandez, X., Visinonic, F. et Chemat, F. (2008) Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. *Journal of Chromatography A*, 1190, 14–17.

Arpad, K., D. ANDRÁS C., Gh. DOBRE, T., et VASS E. (2011) The kinetic of essential oil separation from Fennel by microwave assisted hydrodistillation (MWHD). *U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 73, Iss. 4*.

-B-

Babu, G. D. et Singh, B. (2009). Simulation of Eucalyptus cinerea oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production. *Biochemical Engineering Journal*, 226–231.

Baehr, H-D., et Stephan, K. (2006) Heat and Mass Transfer 2. Bochum and Stuttgart.

Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D. et Idamomar, M. (2008). Biological effects oils. A review *Science Directe. Food and Chemical Toxicology. Vol 46: 446-475*.

Bali, N., et Belblidia, N-B. (2015). Intensification des procédés et modélisation de la consommation énergétique. *Projet de fin d'étude. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger*.

Belbessai S. (2016). Approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles basée sur les phénomènes de surface. Application des cinétiques du 1^{er} ordre et du 2nd ordre. Master, Département génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique.

Benyoussef, E.H., et Saibi, S. (2013). Influence of essential oil composition on water distillation kinetics. *Flavour and Fragrance Journal* 28, 300-308.

Benyoussef, E.-H., Hasni, S., Belabbes, R. et Bessiere, J.-M. (2002). Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction. *Chemical Engineering Journal* 85, 1-5.

Boukroufa, M., Boutekedjiret, C., Petigny, L., Rakotomanomana, N. et Chemat, F. (2015). Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. (*Ultrasonics Sonochemistry*), n° 24.

Bousbia, N., Abert Vian, M., Ferhat, M., Petitcolas, E., Meklati, B. et Chemat F. (2009). Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity. *Food Chemistry* 114 355–362.

-C-

Bibliographie

Cassel, E., R.M.F Vargas, N. Martinez, D. Lorenzo, et E. Dellacassa. (2009). Steam distillation modeling for essential oil extraction process. *Industrial crops and products* 29, 171–176.

Cerpa, M., Mato, R., Cocero, M. (2008). Modeling Steam Distillation of Essential. *AIChE Journal* Vol. 54, No. 4, 907-917.

Chemat, F., Smadja, J., Lucchesie, M.E.(2004) . Solvent Free Micro-wave extraction of volatile natural compound. *Brevet Européen, EP 1 439218 B*.

Chemat, F., Lucchesi, M., Smadja, J., Favretto, L. et Colnaghi, G.(2006). Microwave accelerated steam distillation of essential oil from lavender: A rapid, clean and environmentally friendly approach. *Analytica Chimica Acta* 555, 157–160.

Crank, J.(1975).The mathematics of diffusion.2ed Oxford.

Craveiro, A.A, Matos, F.J.A., Alencar, J.W. et Plumel, M.M. (1989) Microwave oven extraction of an essential oil. *Flavour and Fragrance Journal* 4,43,44.

-F-

Farhat, A., Anne-Sylvie, F-T.,Franco, V., Mehrez, R.et Chemat F. (2010). A surprising method for green extraction of essential oil from dry spices: Microwave dry-diffusion and gravity. *Journal of Chromatography A*, 1217 (7345–7350).

Ferhat, M.A., Meklati, B.Y. , Chemat, F. (2007). Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave dry distillation.

-G-

Gavahina, M., Farahnaky, A., Javidnia, K et Majzoobi M. (2012) comparison of ohmic assisted hydrodistillation with traditional hydrodistillation for the extraction of essential oil from *Thymus Vulgaris*. *Innovative food science and engineering technologies* , 85-91.

Guilly, G. (1997) Les plantes à parfums et huiles essentielles à grasse. Ed. L'Harmatan, 1997.

-H-

Haj Ammar, A., Meniai, A-H., Zagrouba, F. (2014) Experimental Study and Modeling of essential oil extraction from plants by hydrodistillation.

Hamouma, M.. (2016). Approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles basée sur les phénomènes de surface. Application des courbes de percée. Master, Département génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique.

-I-

Isman, M.B. (200) Plant essential oils for pest and disease management, Crop protection. Vol. Vol 19: 603-608.

Bibliographie

-J-

Jassie, H.M. Kingston et L.B. (1988) *Introduction to microwave sample preparation*.

Jouault, S. (2012). La qualité des huiles essentielles et son influence sur leur efficacité et sur leur toxicité. *Thèse de doctorat d'état en pharmacie*. Université de Lorraine. , Faculté de pharmacie .

-K-

Koul, V. K. (2004). Steam distillation of lemon grass (Cymbopogon).» *Indian Journal of Chemical Technology Vol. 11, 135-139*.

-L-

Lalou, A., Rigal, L., Gourdon, C., Cassamata, G. (1994) Extraction d'hémicelluloses des coques de tournesol en colonne pulsée, mise au point et modélisation d'un procédé pour un matériau végétal complexe. *1ère conférence maghrébine de génie des procédés*. n° 605-608.

Li, Y, Fabiano-Tixier A-S., Abert-Vian, M., Chemat, F. (2014). *Solvent-free microwave extraction of bioactive compounds provides a tool for green analytical chemistry. Trends Anal Chem 47:1–11*.

Lucchesie, M.E. (2005) . Extraction sans solvant assistée par micro-ondes. Conception et application à l'extraction des huiles essentielles. *Thèse de la faculté des Sciences et technologies*. Université de la Réunion, France, 2005.

-M-

Malekydozzadeh, M., Khadiv-Parsi, P., Rezazadeh, Sh., Abolghasemi, H. et Salehi, Z. (2012) Application of Multistage Steam Distillation Column for Extraction of Essential Oil of Rosemarinus officinalis L. *Iranian Journal of Chemical Engineering Vol. 9, No. 4*

Mengal, P., et Mompon. B. , (1994). Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. *Brevet international, WO 94/26853*.

Michel, T. (2011) Nouvelles méthodologies d'extraction, de fractionnement et d'identification: application aux molécules bioactives de l'argousier (*Hippophae rhamnoides*). *Thèse de doctorat*.

Milojevic, S. Z, Radosavljevic, D.B., Pavicevic, V.P., Pejanovic, S, et Veljovic, V. B. (2013) Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials. *Hem. Ind. 67 (5) 843–859*.

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*.

-P-

Bibliographie

Périno-Issartier, S., Giniesa, C., Giancarlo, C., et Chemat, F. (2013) A comparison of essential oils obtained from lavandin via different extraction processes: Ultrasound, microwave, turbohydrodistillation, steam and hydrodistillation. *Journal of Chromatography A*, 1305 41– 47.

-S-

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.

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.

Sovova, H., et Aleksovski, S. A. (2006). Mathematical model for hydrodistillation of essential oils. *Flavour and Fragrance Journal* 21, 881-889.

Stashenko, E-E., Jaramillo, B.E., Martinez, J.R. (2004). Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian *Xylopia aromatica* (Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1025, 105-113.

-T-

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*. Université MOULOUD MAMMERIE de Tizi-Ouzou.

-V-

Vladimir, P., Markovi M., Milojevic S., Risti, D., Povrenovi, M., et Veljkovic, V. (2015). Microwave-assisted hydrodistillation of juniper berry essential oil: kinetic modeling and chemical composition. *Society of Chemical Industry*.

-X-

Xavier, V.B., Vargas, R.M.F., Cassel, E., Lucas, A.M., Santos, M.A. et Mondinc, C.A. (2011). Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* spp. by steam distillation. *Industrial Crops and Products* 33, 599–604.