

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

LVALEF

**Département de Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles**

Mémoire de Master en génie chimique

**Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des
huiles essentielles et des polyphénols de *Rosmarinus officinalis* L.**

Yasmine TOUARI

Sous la direction de : M. Benyoussef Pr (ENP)

Mlle. Loucif Saied MCCB (UMBB)

Présenté publiquement le 19 juin 2017

Composition du jury

Président	M. T. Ahmed-Zaid	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme F. Mohellebi	Professeur	ENP
Examinatrice	Mlle F. Kies	Maitre de conférence classe A	ENP
Promoteur	M. E-H. Benyoussef	Professeur	ENP
Promotrice	Mlle. L. Loucif Seiad	Maitre de conférence classe B	UMBB

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

**Département de Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles**

Mémoire de Master en génie chimique

**Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des
huiles essentielles et des polyphénols de *Rosmarinus officinalis* L.**

Yasmine TOUARI

Sous la direction de : M. Benyoussef Pr (ENP)

Mlle. Loucif Saied MCCB (UMBB)

Présenté publiquement le 19 juin 2017

Composition du jury

Président	M. T. Ahmed-Zaid	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme F. Mohellebi	Professeur	ENP
Examinatrice	Mlle F. Kies	Maitre de conférence classe A	ENP
Promoteur	M. E-H. Benyoussef	Professeur	ENP
Promotrice	Mlle. L. Loucif Seiad	Maitre de conférence classe B	UMBB

Dédicaces

A ceux qui m'ont tant appris, à ceux qui se sont toujours dévoués et sacrifiés pour moi, à ceux qui ont toujours été présents dans les bons comme les mauvais moments, à ceux qui m'ont tout donné : affection, amour, présence, à ceux qui ont partagé mes joies, mes rires et mes larmes, à mes très chers parents.

A mes chers sœurs, Fatiha, Maya et Iméne qui ont toujours répandu présentes et ont été un modèle à suivre.

A mes adorable petits neveux Ryan, Samy, Kamel et Zaki qui ont égayé mes journées.

A la mémoire de mon cher grand père, puisse-t-il reposer en paix.

A ma grand mère pour tout l'amour qu'elle m'a apportée.

A ma tante qui n'a jamais cessé de m'encourager durant mon cursus.

Aux merveilleuses personnes que j'ai rencontrées durant mes cinq années, à mes copines et camarades de classe, à ces personnes qui m'ont fait vivre des moments mémorables à Radia, Ghizlene, Fatima, Nedjma et Iméne.

A Nassim et Charaf, mes camarades de laboratoire, pour leur soutien tout au long de l'année.

A tous mes professeurs de l'ENP pour leur attester mon profond respect et ma loyale considération.

A toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Je dédie cet humble travail.

Yasmine TOUARI

Remerciements

Tout d'abord, je remercie notre Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir cet humble travail.

Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pu voir le jour sans l'aide précieuse et l'encadrement de Monsieur Benyoussef a qui j'adresse un très grand merci pour la qualité de son encadrement exceptionnel, je lui témoigne toute ma gratitude et ma reconnaissance pour ses précieux conseils et diriges, pour sa patience, ses encouragements et sa rigueur.

Je tiens également à remercier Mlle Loucif Saied, pour le temps qu'elle a consacré à l'élaboration de ce travail.

Je tiens également à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de siéger à ma soutenance, Monsieur Ahmed-Zaid pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, ainsi que Madame Mohellebi et Madame Kies d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier l'ensemble du département du Génie Chimique. Que tous les enseignants, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Merci pour votre aide et tous vos précieux conseils mais aussi pour votre disponibilité.

ملخص : نمذجة إستخراج الزيوت الاساسية و المركبات الفينولية لإكليل الجبل.

يركز هذا العمل على نمذجة نقل المادة خلال إستخراج الزيوت الاساسية و المركبات الفينولية بطريقة التقطير ببخار الماء لإكليل الجبل.

تم إجراء النمذجة من خلال تطبيق نماذج مختلفة إقترحت من قبل مختصين لفهم آلية الإنتشار، و ذلك للحصول على النموذج الانسب الذي يعطينا افضل وصف لظاهرتنا

الكلمات المفتاحية: النمذجة، الزيوت الاساسية، المركبات الفينولية، إكليل الجبل، نقل المادة، التقطير ببخار الماء

Abstract: Modeling the extraction kinetics of essential oil and phenolic compounds during the hydrodistillation of *Rosmarinus Officinalis* L.

The present work is about modeling two kinetics, one dealing with the evolution of the yield of essential oil, the other concerns the evolution of the extraction of phenolic compounds.

The two kinetics are originate from a hydrodistillation of *Rosmarinus Officinalis* L.

The modeling was carried out by applying different models developed in order to deduce the most appropriate model which gives the best description of the phenomenon

Keywords: Essential oil, Hydrodistillation , modeling, essential oil, phenolic compounds, *Rosmarinus officinalis* L

Résumé : Modélisation de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle et de polyphénols lors de l'hydrodistillation de *Rosmarinus Officinalis* L.

Le présent ouvrage présente un travail de modélisation de deux cinétiques, l'une traitant l'évolution du rendement en huile essentielle, l'autre concerne l'évolution de l'extraction de polyphénols. Les deux cinétiques proviennent d'une hydrodistillation de *Rosmarinus Officinalis* L.

La modélisation a été effectuée en appliquant différents modèles développés afin de déduire le modèle le plus approprié et qui décrit le mieux le phénomène

Mots clés : huiles essentielles, modélisation, transfert de matière, Hydrodistillation, *Rosmarinus Officinalis*, Polyphénols

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale.....	9
1.1. La matière végétale.....	12
1.1.1. <i>Rosmarinus officinalis</i> L.	12
1.2. Techniques extractives	18
1.2.1. Hydrodistillation.....	18
1.3. Les huiles essentielles.....	20
1.3.1. Définition	20
1.3.2. Composition chimique de l'huile essentielle	20
1.4. Les polyphénols.....	21
1.4.1. Définition	21
1.4.2. Classification.....	21
1.5. Etude du transfert de matière.....	22
1.5.1. Généralités.....	22
1.5.2. Processus de transfert de matière	22
1.5.3. Flux de transfert de matière.....	24
1.5.4. Equation de continuité relative à un constituant	26
2. Présentation des modèles de transfert de matières	30
2.1. La modélisation	29
2.1.1. Définition	29
2.1.2. Modèle de Crank	29
2.1.3. Modèles développés	29
2.1.3.1. Modèle de Koul & al	30
2.1.3.2. Modèle de Milojević et al.....	30
2.1.3.3. Modéle de Babu et al.....	32
2.1.3.4.....	32
2.1.3.5. Modèle de Benyoussef et al.....	33
2.1.3.6.....	33
2.1.3.7. Modèle de Sovova et Aleksovski	34
3. Simulation et discussion	36
3.1. Protocol experimental de l'extraction.....	37
3.2. Simulation des cinétiques d'extraction.....	37
3.2.1. Simulation de la cinétique d'extraction des huiles essentielles de <i>Rosmarinus Officinalis</i> L.....	38

3.2.2. Simulation de la cinétique d'extraction des Polyphénols dans l'hydrolat de <i>Rosmarinus Officinalis</i> L.....	39
--	----

Conclusion.....	41
Bibliographie.....	44
Webographie.....	47

Liste des tableaux

Tableau 1-1 Liste des composés de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L.....18

Tableau 3-2 Paramètres de la simulation de l'extraction des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* L39

Tableau 3-2 Paramètres de la simulation de l'extraction des polyphénols de *Rosmarinus officinalis* L40

Liste des figures

Figure 1-1 Vue d'ensemble de <i>Rosmarinus Officinalis</i> L.....	14
Figure 1-2 Micrographie lumineuse des trichomes glandulaires de la feuille de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	16
Figure 1-3 Schéma du procédé d'hydrodistillation.....	19
Figure 0-4 Simulation de la cinétique d'extraction des huiles essentielle de <i>Rosmarinus officinalis</i> L	39
Figure 0-2 Simulation de la cinétique d'extraction des huiles essentielle de <i>Rosmarinus officinalis</i> L.....	40

Introduction générale

Les plantes sont de véritables pharmacies naturelles que la nature a établie sur cette terre afin d'entretenir notre santé, prévenir nos maux, voir les guérir.

L'usage des huiles essentielles, possède le rare privilège d'être à la fois, la plus ancienne et la plus actuelle des thérapeutiques pour prévenir et guérir. « Beaucoup de choses renaîtront, qui étaient depuis longtemps oubliées » écrivait déjà Horace.

Chaque huile contient sous forme concentrée la force vitale, la vibration et le champ énergétique de la plante dont elle est tirée.

Cependant, les huiles essentielles sont redevenues des vedettes en matière thérapeutique car les incidents provoqués par des médicaments chimiques sont de plus en plus fréquents, d'autre part, de nombreux malades sont mieux traités par des substances naturelles dont les plantes et leurs essences.

Mais l'huile essentielle n'est pas la seule substance à caractère thérapeutique qu'une plante peut offrir, en effet l'activité anti oxydante des polyphénols naturels très répandus dans le règne végétal ont une importance croissante, notamment, grâce à leurs effets bénéfiques sur la santé. Leur rôle d'antioxydants naturels suscite de plus en plus d'intérêt pour la prévention et le traitement du cancer, des maladies inflammatoires et cardiovasculaires.

Ils sont, également, utilisés comme additifs en industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique. Des recherches scientifiques ont été développées pour l'extraction, l'identification et la quantification de ces composés à partir des différentes sources, telles que les cultures agricoles et horticoles ou les plantes médicinales.

Dans ce contexte, nous nous sommes proposé, d'une part, de modéliser la cinétique d'extraction des huiles essentielle, mais aussi celle des composés phénoliques présents dans les extraits aqueux obtenus en parallèle par le même procédé qui est l'hydrodistillation du *Rosmarinus officinalis* L.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une étude bibliographique relative à la matière végétale, objet de cette étude, au principe, mécanisme et à la théorie des procédés d'extraction solide-liquide et de l'hydrodistillation, mais aussi au transfert de matière.

La modélisation et les différents modèles développés avec une seule ou plusieurs constantes de temps ont fait l'objet du second chapitre.

Le troisième et dernier chapitre, quant à lui, regroupe les résultats obtenus après modélisation des courbes cinétiques de l'extraction des huiles essentielles et des polyphénols obtenus par hydrodistillation du *Rosmarinus officinalis* L.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

1.1. La matière végétale

1.1.1. *Rosmarinus officinalis* L.

1.1.1.1. Etymologie

Le romarin (*Rosmarinus officinalis* L.) tiendrait son appellation du latin « *ros marinus* » (Scheler, 1862), signifiant rosée de mer en référence à l'habitat de la plante que l'on trouve, selon une légende, uniquement dans les régions où s'étend, au petit jour, la rosée venant de la mer ou encore du latin *Rosa marina* qui signifie « Rose de mer ». (Escuder, 2007).

Son nom pourrait aussi lui venir d'autres origines, telles que du grec « *rhopsmyrinos* » signifiant buisson aromatique ou encore du latin « *rhusmarinus* » ou sumac de mer (Rameau et al, 2008). Enfin, on l'appelle également « herbe-aux-couronnes », « romarin des troubadours » et, en provençal, « encensier ». (Paume, 2008)

1.1.1.2. Historique

Le romarin est considéré comme une herbe sacrée depuis des millénaires. Il était associé aux rites funéraires de l'ancienne Egypte par les embaumeurs, puis par les Athéniens et les Romains pour les funérailles et autres rites religieux. Il est également employé, dans l'alimentation, comme épice depuis fort longtemps. De plus, il est reconnu comme une des meilleures sources d'antioxydants d'origine naturelle.

Il est aussi utilisé en médecine. C'est le médecin grec Dioscorides qui signale, le premier, quelques-unes de ses propriétés médicinales. Le romarin est employé en phytothérapie, officiellement reconnue depuis 1986, comme médecine à part entière par le ministère de la santé, pour ses diverses propriétés.

L'huile essentielle est apparue plus tard. Elle aurait été isolée par R. Lulle en 1330 et/ou mentionnée au XIII^{ème} siècle dans les écrits d'Arnold Villanovus. Elle doit son succès à « l'eau de la Reine de Hongrie ». Cette reine, à 72ans, aurait retrouvé sa jeunesse et sa beauté passée grâce à cette potion magique, de composition inconnue, mais dont le principal constituant serait l'huile essentielle de romarin. (Besombes, 2008)

1.1.1.3. Description Botanique

Le romarin appartient à la famille des Labiées ou lamiacées. Il se présente sous forme d'arbuste, sous arbrisseau ou herbacée (Atikbekkara et al., 2007) mesurant environ de 0,8 à 2 m de hauteur toujours vert, très aromatique, très rameux, très feuillé. Les feuilles sont coriaces, persistantes, sessiles, linéaires, entières, enroulées sur les bords, vertes et ponctuées dessus, blanches tomenteuses à la face inférieure (Berkane, 2014). Leur odeur, est très camphrée et évoque l'encens (d'où il tient son nom « encensier » en provençal).

La floraison du romarin a lieu, en général, deux fois par an, la première au mois de février jusqu'en avril voire mai, et la seconde en automne (Paume, 2008), mais exceptionnellement, si les conditions nécessaires sont réunies, on peut le voir fleurir tout au long de l'année (Escuder, 2007).

La couleur des fleurs varie du bleu pâle au violet, hermaphrodites, visibles de janvier en mai. Elles sont groupées à l'extrémité des rameaux à la base des feuilles.

Le fruit, ovoïde, est entouré par un calice persistant, sec est constitué de quatre akènes (tétrakène). Il attire les insectes (entomophiles) pour assurer la pollinisation (Berkane, 2014).



Figure 1-1 Vue d'ensemble de *Rosmarinus Officinalis L*

1.1.1.4. Répartition géographique

Le romarin possède une aire géographique très vaste, il pousse sur tous type de terrains avec une préférence pour les sols calcaires, argileux, argileux limoneux situé dans les endroits ensoleillés chauds, secs et abrités du vent. Il est répandu sur la pluparts des maquis, garrigues sur les rivages marins, on le rencontre jusqu'à 1500m d'altitude. Il accompagne souvent le pin d'Alep, la sauge, le thym (Gilly, 2005).

Plante commune du bassin méditerranéen, son aire de répartition s'étend jusqu'au sud-ouest de l'Asie (Rombi et Robert, 2007).

En Algérie le romarin s'étale sur une superficie excédant 100 000 hectares (Bensebia et *al.*, 2009).

1.1.1.5. Utilisation

- **Alimentation**

Les extraits végétaux de romarin présentent un pouvoir antioxydant important et peuvent être appliqués à la conservation des aliments et des huiles lipidiques, ces propriétés sont dues aux acides polyphénoliques (rosmarinique, caféique).

L'épice et l'huile de romarin sont largement utilisés en alimentation. L'épice est utilisée dans les aliments cuits, viande, condiment assaisonnement, les aliments industriels, casse-croûtes, sauces et autres. L'huile est utilisée dans les desserts glacés, confiseries, aliments cuits, viande, condiments et assaisonnement, entre autres. (Berkane, 2014)

- **Medecine**

Le romarin est utilisé pour ses effets détoxiquant, diurétique, expectorante, anti-inflammatoire, antinévralgique, astringent, aromatique, cholagogue. Utilisé en bouquet, ou en infusion dans le bain pour stimuler et tonifier, il est aussi recommandé aux convalescents, aux surmenés, aux dépressifs, de même qu'aux personnes sujettes aux palpitations, aux migraines, aux angoisses et aux insomnies. [Site web 2]

- **Cosmétique**

Grâce à la capacité de stimulation des terminaisons nerveuses cutanées, le romarin est employé comme tonique dans des bains moussants, et comme liniment pour muscles

fatigués. Il a des propriétés dermo-purifiantes qui lui permette l'utilisation dans la préparation de déodorants. En lotion et shampooing, l'extrait de romarin stimule le cuir chevelu et raffermi la peau. (Martini, 2011)

L'huile essentielle de romarin entre dans la composition nombreux parfums, notamment de la célèbre eau de Cologne [Site web 1]

1.1.1.6. Structure sécrétrice du *Rosmarinus officinalis* L.

La structure sécrétrice de *Rosmarinus officinalis*L. est exclusivement exogène. Une étude (Marin, Koko, Duletic-Lausevic, 2006) portant sur des analyses stéréologique et histochimique des trichomes glandulaires des feuilles de *Rosmarinus officinalis*L. par microscopie de fluorescence et de la lumière, a montré que les feuilles de cette matière végétale sont recouvertes d'une cuticule épaisse.

Une uni-couche épidermique est présente sur les surfaces abaxiale et adaxiale. Les feuilles portent des trichomes glandulaires et non glandulaires sur les deux côtés de la lame. Les trichomes non glandulaires sont présents dans les veines et les marges de la feuille. Certains des trichomes non glandulaires sont monocellulaires, mais plus nombreux, d'autres sont multicellulaires et ramifiés, comme montré sur la figure I.2

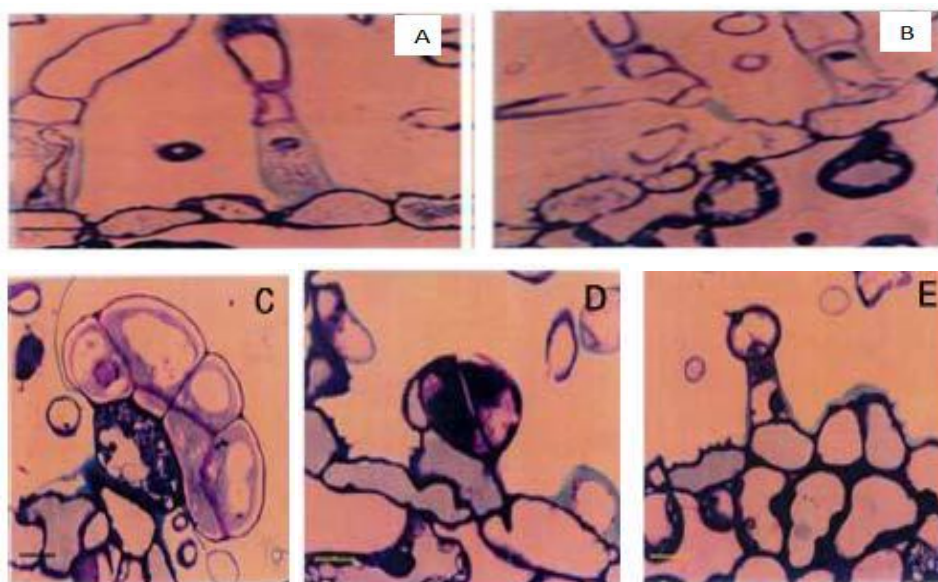


Figure 1-2Micrographie lumineuse des trichomes glandulaires de la feuille de *Rosmarinus officinalis* L

A: Section longitudinale des trichomes non glandulaires non ramifiées, bar=100µm ;

- B: Section longitudinale des trichomes non glandulaire ramifiés, bar=100µm
C: section longitudinale d'un trichome glandulaire pelté, bar=100 µm ;
D: section longitudinale d'un trichome glandulaire capité de type I, bar=100 µm ;
E: section longitudinale d'un trichome glandulaire capité de type II, bar=100 µm.

Deux types de trichomes glandulaires peuvent être reconnues sur la figure I.2: peltés et deux types de trichomes capités. Les trichomes peltés sont présents majoritairement sur la surface abaxiale et localisés dans des dépressions épidermiques. Ils sont constitués d'une cellule épidermique basale, d'une large tige unicellulaire et d'une tête sécrétrice multicellulaire.

Les trichomes capités sont situés sur la surface adaxiale et abaxiale des feuilles et ils sont plus nombreux que les trichomes peltés. Les trichomes capités de type I sont constitués d'une cellule basale, d'une courte tige unicellulaire et d'une tête à un ou à deux loges sécrétrice. Les trichomes capités de type II sont composés d'une cellule basale, une courte tige mono ou bicellulaire et une tête sécrétrice unicellulaire

1.1.1.7. Composition chimique de l'huile essentielle et chémotypes

Les composés aromatiques ne sont pas présents en quantités constantes pour une même espèce, et ce, en raison de différents facteurs reliés à la localisation géographique, tels, que l'ensoleillement, l'altitude, la nature et la composition du sol qui influencent la biosynthèse végétale et, dans le cas du *Rosmarinus Officinalis*L., plusieurs études l'ont démontré (Tucker and Maciarello, 1986; Tewari and Virmani, 1987; Mizrahi et al., 1991; Svoboda et Deans, 1992; Chalchat et al., 1993; Lawrence, 1995; Rao et al., 1997; Dellacassa et al., 1999).

Afin de différencier cette variation chimique, relativement constante, on utilise le terme de chémotype ou race chimique.

Quatre chémotypes du *Rosmarinus officinalis*L., sont rapportés dans la littérature (Raskin, 2003):

- à camphre ;
- à 1,8-cinéole ;
- à myrcène ;

➤ à verbénone.

La composition chimique de l'huile essentielle du Romarin cultivé à l'Ecole Nationale Polytechnique a été déterminée par CG/MS (Abdelli, 2010) et par CPG (Arab et Beddar, 2011)

Le tableau I.1 regroupe les compositions chimiques des huiles essentielles du romarin appartenant aux différents chémotypes

Tableau 1-1: Liste des composés de l'huile essentielle de *Rosmarinus officinalis* L

Chémotypes	Teneur (%)						
	Camphre	1,8-cinéole	Verbénone	myrcène	Algérie		
					Boutekdjiret 1999	Abdelli 2010	Arab et Beddar 2011
α -pinène	20,21	11,37	17,66	11,2	0,4	15,5	37,74
Camphène	8,33	4,69	6,03	3,4	0,3	10,5	5,82
β -pinène	4,26	7,84	2,67	2,9	0,3	4,03	3,38
Myrcène	5,63	1,13	1,66	31,5	tr	1,5	1,34
α -Phellandrène	0,46	0,21	-	1,4	-	0,4	0,32
α -terpinène	0,57	0,61	0,56	0,9	-	1,1	0,77
p-cymène	3,24	0,53	1,22	1,4	tr	4	0,55
1,8-cinéole	19,13	44,48	8,06	14,9	31,9	-	-
Limonène	4,47	2,25	4,15	3,2	-	2,1	3,47
cis- β -ocimène	0,14	-	-	0,7	-	1,8	
γ -terpinène	0,75	0,9	1,31	1,8	tr	2,7	2,59
terpinoléne	0,59	0,42	1,24	0,6	tr	1,5	1,38
Linalol	0,76	0,53	1,96	1,2	3,9	2,1	2,64
Camphre	18,67	10,07	14,46	14,4	19,7	15,2	9,26
Bornéol	2,46	3,57	3,06	1	12,1	3,9	3,01
γ -terpinéol	0,11	-	-	-	-	-	-
terpinène-4-ol	0,14	0,96	1	1	4	1,1	1,2
α -terpinéol	2,6	2,08	1,09	1,4	12,8	0,8	0,16
verbénone	0,23	0,02	10,08	2,6	-	1	2,15
acetate de bornyl	1,3	1,5	11,19	0,2	3,1	3,6	2,22
β -carryophyllène	1,49	4,55	1,33	0,5	3	-	-
α -humulène	-	-	0,41	0,1	tr	0,7	1,69
Verbénol	-	-	-	-	-	-	0,7
cis- α -abisabolène	-	-	-	0,1	-	-	0,28
oxyde de carryophyllène	-	0,16	-	0,2	tr	0,8	-

1.2. Techniques extractives

Les procédés utilisés pour l'extraction des huiles essentielles ont pour but de capter les produits les plus fragiles élaborés par le végétal et cela, sans en altérer la qualité.

Les techniques mises en œuvre sont conventionnelles, utilisées depuis longtemps, tels l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur d'eau, l'expression et nouvelles, développées plus récemment, comme, entre autres, l'hydrodistillation assistée par micro-ondes, la détente instantanée contrôlée. Dans ce chapitre seulement l'hydrodistillation, objet de l'étude, sera détaillée.

1.2.1. Hydrodistillation

L'hydro-distillation est l'un des procédés les plus simples et le plus ancien. Il repose sur le fait que la plupart des matières odorantes peuvent être entraînées à la vapeur d'eau. L'appareil utilisé est un alambic. Le but étant d'entraîner avec la vapeur d'eau les constituants volatils des produits bruts.

- **Principe**

La masse végétale est mélangée à un volume d'eau dans un ballon. Ce mélange est chauffé jusqu'à ébullition. Les vapeurs contenant l'huile essentielle s'acheminent par un serpentin refroidi dans un circuit d'eau puis se condensent et sont recueillies dans un vase florentin (ou essencier). La séparation entre eau et huile essentielle se fait par différence de densité, ce qui permet de récupérer facilement l'huile essentielle par décantation.

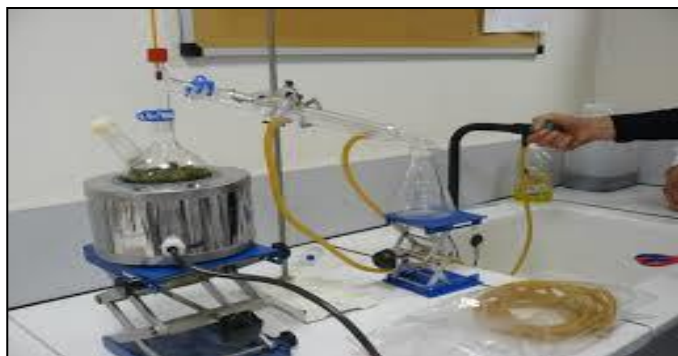


Figure 1-3 Schéma du procédé d'hydrodistillation

- **Mécanisme**

Pour expliquer les différentes phases de l'hydrodistillation des végétaux, des études relativement récentes (Gueorguiev, 1995) proposent un mécanisme comportant les trois étapes suivantes:

La thermodiffusion : dans un premier temps, pour que l'huile puisse être entraînée, il faut qu'elle soit en contact direct avec la vapeur. Une telle contrainte impose la destruction de la structure cellulaire du végétal, chose que les conditions sous lesquelles est menée l'hydrodistillation ne permettent pas. On pense alors qu'au début du processus, on assiste à la « thermodiffusion » ou exsudation thermique de l'huile et ceci se poursuit jusqu'à l'établissement d'un équilibre des températures à l'extérieur et à l'intérieur du site sécréteur.

L'osmose : au contact de la surface du végétal, l'eau pénètre par osmose dans les sites sécréteurs et engendre une augmentation de la pression à l'intérieur du site. Cette pression dite de « turgescence » qui s'exerce sur la cuticule, provoque l'expansion du trichome et une dilatation des pores. Il s'ensuit l'expulsion de l'huile essentielle du site sécréteur, vers l'extérieur, sans que la cuticule du trichome soit déchirée. La température élevée, quant à elle, provoque la coagulation du protoplasme du trichome et, par conséquent, la semi-perméabilité de la cuticule se trouve diminuée.

L'hydrodiffusion : Une fois à l'extérieur du trichome, l'huile essentielle rencontre une couche d'eau de condensation qui enveloppe le substrat végétal. L'huile essentielle diffuse à travers cette couche (hydrodiffusion), jusqu'à atteindre l'interface huile-vapeur. Le contact direct huile-vapeur étant assuré, l'huile s'évapore et est entraînée par le flux de vapeur.

Cependant, une conséquence à l'étape d'hydrodiffusion est le fait que la vitesse de vaporisation des constituants de l'huile essentielle est davantage conditionnée par leurs solubilités dans l'eau que par leurs points d'ébullition (Leguet 1993).

- **Paramètres influençant le procédé**

Plusieurs paramètres interviennent dans ce procédé :

- La durée d'extraction, diffère d'une plante à l'autre selon la localisation des sites sécréteurs.

- Rapport volume d'eau/masse de matière végétale, un paramètre à tenir compte lors de la mise en œuvre de l'hydrodistillation. Lorsque ce rapport insuffisant, la matière végétale peut cramer au contact des parois de l'alambic. Un rapport élevé, par contre, est économiquement injustifié, car nécessite une importante quantité de chaleur pour mettre en ébullition un grand volume d'eau. (E.GEORGIEV, 1995),
- Débit de vapeur, qui est un paramètre très important du procédé. Mise à part l'entraînement de l'huile essentielle, un débit de vapeur élevé assure, au cours de l'hydrodistillation, l'agitation du matériel végétal et un meilleur contact entre les phases.(GEORGIEV,E, 1995)
- Rendement, exprimé en %, est défini par le rapport entre la masse m_{HE} de l'huile essentielle obtenue et la masse M_s de matière végétale sèche.

1.3. Les huiles essentielles

1.3.1. Définition

Plusieurs définitions disponibles d'une huile essentielle convergent sur le fait que les huiles essentielles, communément appelées "essences", sont des produits de composition généralement assez complexe, renfermant les principes odorants volatils contenus dans les végétaux. Elles diffèrent des huiles fixes (huile d'olive,...) et des graisses végétales par leur caractère volatil ainsi que leur composition chimique. [Site web4]

1.3.2. Composition chimique de l'huile essentielle

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et éminemment variables de constituants qui appartiennent, de manière quasi exclusive, à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : le groupe des terpénoïdes d'une part et celui des composés aromatiques, d'autre part. Elles peuvent également renfermer divers produits issus de processus dégradatifs mettant en jeu des constituants non volatiles. (Bruneton, 2009).

1.4. Les polyphénols

1.4.1. Définition

Les polyphénols constituent une classe de molécules qui sont caractérisées par la présence de nombreux groupes phénoliques arrangés en des structures complexes. Ils ont souvent été considérés uniquement sous l'angle œnologique comme participant à la structure du vin comme supports d'arômes et de couleurs. En réalité, ils sont présents dans de nombreuses substances végétales.

Le terme polyphénol date des années 1980 où il a remplacé le terme « tannin végétal ». Tous les polyphénols ont en commun la présence de plusieurs noyaux benzéniques comportant des fonctions hydroxyle. Les polyphénols peuvent se présenter sous la forme de molécules simples comme l'hydroquinone ou l'acide gallique jusqu'à des polymères à haut poids moléculaire comme les tanins.

1.4.2. Classification

Les polyphénols naturels regroupent donc un vaste ensemble de substances chimiques comprenant au moins un noyau aromatique, portant un ou plusieurs groupes hydroxyle, en plus d'autres constituants¹¹. Ils peuvent aller de molécules simples, comme les acides phénoliques (acide gallique), à des composés hautement polymérisés, de plus de trente mille daltons, comme les tanins (acide tannique).

Les polyphénols sont communément subdivisés en phénols simples, acides-phénols (dérivés de l'acide benzoïque ou cinnamique) et coumarines, en naphthoquinones, en stilbénoides (deux cycles en C₆ liés par deux atomes de carbone), en flavonoïdes, isoflavonoïdes et anthocyanes, et en formes polymérisées : lignanes, lignines, tanins condensés. Ces squelettes carbonés de base sont issus du métabolisme secondaire des plantes, élaborés par la voie du shikimate¹².

1.5. Etude du transfert de matière

1.5.1. Généralités

Tout procédé de transformation de la matière, qu'il soit chimique ou biologique, consiste en une séquence d'opérations qui peuvent être rangées sous deux rubriques :

- Réacteur siège de la transformation,
- Séparation et/ou Mélange.

Ces dernières concernent le traitement de la matière première et la séparation des produits issus de la réaction, celle-ci n'étant en général ni totale ni sélective, ce qui implique un recyclage des matières premières ainsi que des rejets de matière. Quant aux procédés dits «physiques », ils ne comportent que les opérations de séparation et/ou mélange.

Toute quantité de matière est caractérisée par sa masse ou par le nombre de moles qui la constituent. Lorsqu'une espèce moléculaire est mélangée à d'autres, sa concentration peut être définie soit :

- Par sa concentration volumique qui est sa quantité rapportée au volume total du mélange dans lequel elle entre en composition (kg/m³ ou nombre de mole/m³)
- Par sa concentration massique définie comme étant sa quantité rapportée à la masse totale du mélange dans lequel elle entre en composition.

1.5.2. Processus de transfert de matière

Le transfert du soluté dans une phase fluide exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale de ce phénomène, c'est-à-dire la vitesse de transfert, cette vitesse résultante est régie par la succession de trois étapes (Angérides 1968) il s'agit de :

- Inhibition et dissolution du soluté de surface (poches sécrétrices exogènes, c'est une étape rapide, elle est basée sur la théorie de transfert de matière en phase liquide. Elle est appelée étape de lavage
- Diffusion de la solution (soluté + solvant) de l'intérieur des pores vers la solution extérieure de la particule solide. C'est l'étape qui contrôle la vitesse globale du phénomène.
- Transfert du soluté vers la masse restante du solvant, cette étape sera influencée par la vitesse d'écoulement du solvant dans les espaces vides restants des pores

capillaires qui est lente, lors de cette étape ce sera la vitesse d'écoulement qui imposera la loi de vitesse et non la diffusion. (Leybros, Fermeaux 1990)

En réalité, la vitesse de transfert est limitée, et pour un mode de contact déterminé, dépend de :

- Facteurs moléculaire : le soluté diffuse dans un fluide par suite de l'agitation moléculaire
- Facteurs hydrodynamiques agissant à deux niveaux :
 - Transfert de matière par convection
 - Création d'une aire interracciale plus ou moins importante par division de l'une des phases

Lors de l'extraction solide-fluide, les particules solides constituent la phase interne, tandis que le solvant liquide constitue la phase externe, la matière est alors le siège de deux types de transfert :

- Un transfert externe au niveau de l'interface de la surface liquide vers la phase solide ou dans le sens inverse. Si la phase fluide est agitée, le transfert de matière a lieu par transport
- Un transfert interne de l'interface au centre géométrique du solide, il obéit alors à la loi de Fick.

Le flux de matière franchit donc deux obstacles : l'un externe correspondant à la couche limite de la phase fluide, l'autre interne pouvant être une couche limite interne pour un fluide, ou l'épaisseur du produit pour un solide. On parle alors de résistance diffusionnelle interne et externe.

Le nombre de Biot (B_i) permet de comparer l'importance relative de ces deux résistances. C'est un nombre adimensionnel défini par le rapport de la résistance diffusionnelle interne et de la résistance diffusionnelle externe (R.Amari 1997)

Dans ce cas si l est la longueur caractéristique de la phase interne, le nombre de Biot est donné par la relation suivante :

$$B_i = \frac{K l}{P D}$$

P : Coefficient de partage

D : Coefficient de diffusion

K : Coefficient de transfert de matière

1.5.3. Flux de transfert de matière

Le transfert de matière représente l'évolution spontanée vers l'uniformité de toute hétérogénéité de concentrations d'une espèce moléculaire. La vitesse de transfert est mesurée par le débit massique ou le débit molaire, selon que la quantité transférée est exprimée en masse ou en nombre de moles. C'est donc la quantité de matière transférée par unité de temps.

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

$$\mathbf{N}_j = C_j \mathbf{v}_j \quad (1.1)$$

Où :

\mathbf{N}_j est le flux de transfert de matière (moles/m² s) ;

C_j est la concentration du constituant j (moles/m³) ;

\mathbf{v}_j est la vitesse absolue locale du constituant j (m/s).

La matière peut se déplacer par diffusion, par transport, ou par la combinaison des deux phénomènes. La diffusion moléculaire est un processus et le transport, qui lui est au contraire un processus rapide. Le flux de transfert de matière d'un constituant j est donnée par :

$$\vec{\mathbf{N}}_j = \vec{\mathbf{J}}_j + \vec{\mathbf{T}}_j \quad (1.2)$$

Où :

\mathbf{J}_j : flux de transfert de matière par diffusion (moles/m² s)

\mathbf{T}_j : Flux de transfert de matière par transport moles/m² s)

- **Transfert de matière par diffusion**

Le transfert de matière par diffusion entre deux phases (une phase solide et une autre liquide) d'un constituant j est décrit par la loi de Fick :

$$\vec{\mathbf{J}}_j = -D \vec{\text{grad}} C_j \quad (1.3)$$

Où :

D_j est la diffusivité du constituant j dans le milieu (m^2/s)

Grad C est le gradient de concentration du constituant j ($moles/m^4$)

Dans le cas d'un transfert unidirectionnel, l'équation (3) s'écrit sous la forme :

$$J_j = -D_j \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.4)$$

Le signe négatif représente l'opposition de direction du flux diffusif et du gradient de concentration.

En première approximation, D_j est indépendant de la variation de la concentration, c'est pourquoi une diffusion obéit à la loi de Fick que si son coefficient de diffusion est invariable dans les conditions de l'expérience.

La première loi de Fick est le modèle le plus simple qui représente la diffusion d'une espèce dans un système binaire dilué.

- **Transfert de matière par transport**

La loi de Fick ne s'applique qu'à un milieu immobile ou à un fluide en écoulement laminaire.

Dans un système à une seule phase, l'agitation entraîne l'uniformité quasi immédiate des concentrations. Dans un système à deux phases, le transfert externe de masse entre les deux phases est régi par des phénomènes de transport et est décrit par la loi suivante :

$$T_j = C_j v \quad (1.5)$$

Où

T_j est le flux de transfert de matière par transport ($moles/m^2$)

C_j la concentration du constituant j ($moles/m^3$)

v la vitesse moyenne locale

1.5.4. Equation de continuité relative à un constituant

L'écriture du bilan de matière qui exprime la conservation de la masse sur un élément de volume de référence pour un constituant j se déplaçant à une vitesse v_j , donne :

$$[\text{Moles de } j \text{ entrant dans } V] - [\text{Moles de } j \text{ sortant de } V] + [\text{Moles de } j \text{ générées Ou disparues dans } V] = [\text{Moles de } j \text{ cumulées dans } V] \quad (1.6)$$

$$E - S \pm R = A \quad (1.7)$$

$$E - S = - \int \vec{n}_j (C_j \vec{v}_j) dS \quad (1.8)$$

$$A = \int \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (1.9)$$

Compte tenue des équations précédentes l'équation (1.6) devient :

$$- \int \vec{n}_j (C_j \vec{v}_j) dS + \int r_j dV = \int \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (1.10)$$

$$\text{Ou encore :} \quad - \text{div } N_j \pm r_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (1.11)$$

Cette dernière relation porte le nom d'équation de continuité
En remplaçant N_j par son expression dans la relation (1.2) :

$$\text{Div} (-D \vec{\text{grad}} (C_j) + C_j \vec{v}) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \pm r_j \quad (1.12)$$

En absence de réaction chimique :

$$\text{Div} (-D \vec{\text{grad}} (C_j) + C_j \vec{v}) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (1.13)$$

Le phénomène prédominant lors du transfert d'un constituant j dans un solide poreux est la diffusion, le transfert par transport est donc négligeable.

En supposant aussi que le coefficient de diffusion est constant, l'équation se réduit à la relation suivante :

$$D \nabla C_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (1.14)$$

L'équation (I.14) devient, en considérant la diffusion unidirectionnelle :

Pour une sphère :

$$D \left[\frac{\partial^2 c_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_j}{\partial r} \right] = \frac{\partial c_j}{\partial t} \quad (1.16)$$

Pour un cylindre

$$D \left[\frac{\partial^2 c_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_j}{\partial r} \right] = \frac{\partial c_j}{\partial t} \quad (1.16)$$

Pour une plaque plane

$$D \left[\frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial c_j}{\partial t} \quad (1.17)$$

L'intégration analytique de la seconde loi de Fick aboutit à une fonction en série. Pour un temps de diffusion infini, la solution analytique est de la forme :

$$\frac{c_\infty - c_0}{c_\infty - c} = \alpha e^{\beta \tau} \quad (1.18)$$

Où :

C : est la concentration moyenne du soluté dans la phase dans laquelle a lieu la diffusion

C_0 : la concentration initiale du soluté

C_∞ : la concentration du soluté à un temps infini

α et β sont des coefficients qui dépendent de la forme et de la taille de cette phase.

Après quelques transformations, la relation linéarisée suivante est obtenue

$$\mathbf{Ln} \frac{c_\infty - c_0}{c_\infty - c} = \mathbf{Ln} \frac{c'_\infty - c'_0}{c'_\infty - c} = \beta \tau + \mathbf{Ln} \alpha \quad (1.19)$$

Les valeurs de α et β peuvent être déterminées expérimentalement à partir de l'équation en suivant l'évolution de C ou C' en fonction du temps ; il suffit de déterminer au préalable C_∞ en prolongeant une diffusion pendant un temps suffisant. (J. Crank 1956)

Chapitre 2

Présentation des
modèles de transfert de
matière

2.1. La modélisation

2.1.1. Définition

Le procédé par lequel nous utilisons des expressions mathématiques pour décrire une situation quantitative réelle s'appelle la modélisation. Modéliser consiste à écrire en notation mathématique ce qui est exprimé d'abord en mots en faisant intervenir des variables au besoin. [Site web 3]

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

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

2.1.2. Modèle de Crank

Ce modèle, basé sur le mécanisme de transfert de matière d'une phase solide vers une solution parfaitement agitée ou inversement, fait intervenir la cinétique et la diffusion. Partant de l'équation de base qui est l'équation de Fick, Crank a procédé à la résolution analytique de cette équation par différents méthodes parmi elles :

- La méthode de séparation de variables
- La transformée de Laplace
- La méthode des différences finies

Plusieurs solutions ont été rapportées dans la bibliographie selon le sens de transfert et le domaine du temps. Au voisinage de l'équilibre, on parlera de temps longs et au début du processus, c'est-à-dire, bien loin de l'équilibre, on parlera des temps courts.

2.1.3. Modèles développés

Plusieurs modèles ont été rapportés dans la bibliographie pour décrire le processus d'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation. Les auteurs ont entrepris différentes approches admettant toutes l'hypothèse considérant l'huile globale comme

étant un pseudo constituant unique avec des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes et ce, malgré la diversité de la composition de l'huile extraite et sa variation au cours de l'extraction.

2.1.3.1. Modèle de Koul & al

Koul et ses collaborateurs (Koul & al, 2004) ont développé un modèle du 1^{er} ordre qu'ils ont appliqué à l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de citron. Selon eux, la quantité d'huile extraite par unité de temps est proportionnelle à la quantité d'huile restante. Ainsi :

$$\frac{-dq_p}{dt} = k q_p \quad (2.1)$$

Avec q_p étant la quantité d'huile essentielle résiduelle dans le solide, et dq_p la variation ou la quantité extraite pendant l'instant dt

En notant q la quantité d'huile extraite et q_0 la quantité initiale, on obtient après intégration de l'équation (II.1) l'expression du pseudo – premier ordre :

$$q(t) = q_0 (1 - e^{-kt}) \quad (2.2)$$

2.1.3.2. Modèle de Milojević et al

Ils ont proposé (Milojević et al, 2008), un modèle décrivant les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle des baies de genévrier. En absence de réaction chimique, le processus de transfert de matière peut être décrit par la seconde loi de Fick comme suit :

$$\frac{\partial R_p}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 R_p}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

Où :

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

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

D_{eff} : Le coefficient de diffusion effectif.

Des hypothèses simplificatrices ont été émises pour permettre la résolution de l'équation (II.3) :

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

L'intégration de l'équation (II.3) en prenant en compte les conditions aux limites donne :

$$\frac{R_{\infty} - R}{R_{\infty}} = B e^{-kt} \quad (2.4)$$

Où

R : le rendement en huile à un temps t,

R_{∞} : le rendement maximal en huile pouvant être obtenu ;

B : constante ;

k : constante cinétique comprenant le coefficient de diffusion effectif.

Le développement du modèle mathématique, décrivant la cinétique d'extraction de l'huile essentielle à partir des baies de genévrier, est basé sur un mécanisme similaire à celui de l'extraction par solvant. Selon ce mécanisme, la distillation de l'huile de genévrier est constituée de deux étapes successives :

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

Lentement depuis l'intérieur des particules végétales vers leurs surfaces externes.

La 1ère étape est caractérisée par une augmentation rapide du rendement en huile au tout début du processus, La seconde étape est caractérisée par une augmentation exponentielle lente du rendement en huile avec la progression d'hydrodistillation. L'équation décrivant la cinétique de l'extraction de l'huile essentielle est la suivante :

$$\frac{R_{\infty} - R}{R_{\infty}} = (1-b)e^{-kt} \quad (2.5)$$

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

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

Le modèle proposé est un modèle à deux paramètres, où le 1er paramètre, b caractérise l'étape d'extraction rapide de l'huile, et le 2ème, k , caractérise l'étape d'extraction lente de l'huile. La forme linéaire de l'équation (24) est la suivante :

$$\ln\left(\frac{R_{\infty} - R}{R_{\infty}}\right) = \ln(1-b) - kt \quad (2.6)$$

2.1.3.3. Modèle de Babu et al

2.1.3.4.

Ces chercheurs (Babu & Singh, 2009) ont simulé l'hydrodistillation de feuilles fraîches et séchées d'une variété peu connue de l'Eucalyptus (*Eucalyptus. cinerea*) dans le but d'optimiser la production d'un composé spécifique de l'huile : 1,8 Cinéole, composé susceptible d'être un remplaçant vert des CFC. Pour ce faire, ils ont appliqué un modèle

empirique inspiré par Naik et ses collaborateurs (Naik & al, 1989) qui ont traité l'extraction de parfums avec du CO₂ liquide. Dans cette étude, les résultats expérimentaux montraient une variation linéaire du rendement en fonction du temps pour les temps courts et une stabilisation de celui-ci vers un palier pour les temps « infinis ». L'allure de la cinétique rappelait l'allure de l'isotherme de Langmuir, ce qui poussa Naik à choisir une équation similaire pour modéliser le rendement d'extraction à la différence qu'elle ne s'exprime pas en fonction de concentrations d'équilibre dans chaque phase mais du temps d'extraction :

$$Y = \frac{a t}{b+t} \quad (2.7)$$

où y représente le rendement en huile essentielle et c est un paramètre de l'équation n'ayant pas de relation directe avec le mécanisme d'extraction ni les propriétés de transport du solvant, car l'équation est un modèle empirique basé sur une simple observation de la cinétique de rendement et non sur l'intégration du bilan de matière différentiel.

2.1.3.5. Modèle de Benyoussef et al

Benyoussef et ses collaborateurs (Benyoussef & al, 2002) ont mis en évidence l'influence de la libération du soluté représentée par un terme de réaction chimique dans l'équation du bilan de matière. Ce terme décrirait la cinétique de libération de l'huile liée chimiquement au solide. Ainsi, ils ont développé un modèle mathématique qui tient compte de la cinétique de libération de l'huile en plus de sa diffusion. Le modèle se présente sous forme d'un système d'équations aux dérivées partielles intégrable numériquement.

Ils ont également établi un autre modèle, dit diffusionnel puisqu'il ne considère que la diffusion interne du soluté à travers les pores de la particule. Les hypothèses émises par les auteurs afin d'établir les modèles sont :

- 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.
- Dans le cas de l'hydrodistillation, la matrice végétale est assimilée à un lit fluidisé où les particules ne sont pas en contact.

- Pour des raisons de symétrie, la concentration du soluté ne dépend que de la variable caractéristique r et du temps t .
- Le coefficient de diffusion du soluté dans le solide est pris variable et non constant comme la majorité des modèles.
- la diffusion de la vapeur est négligeable et la vitesse de réaction s'exprime par la relation suivante :

$$V_c = k_c * x_F \quad (2.8)$$

Où x_f représente la concentration du soluté toujours lié au solide.

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

$$X_v = k_{eq} * x_L \quad (2.9)$$

x_v représente la concentration de l'huile dans le fluide et la concentration de l'huile libérée.

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

2.1.3.6. Modèle de Sovova et Aleksovski

Sovova et Alekovski (Sovová & Alekovski, 2006) ont proposé un modèle pour l'hydrodistillation des feuilles de thym et des graines de coriandre. Se basant sur la distinction entre l'huile essentielle se trouvant dans des cellules dites cassées, qui est facile d'accès, et l'huile se trouvant dans des cellules intactes, plus difficilement extractible puisqu'elle doit d'abord diffuser à travers la plante pour arriver à la surface et être extraite.

En plus des hypothèses communes à tous les modèles, les auteurs ont supposé :

- Initialement, une fraction « r » d'huile essentielle se trouve dans les cellules cassées et une fraction « $1 - r$ » dans les cellules intactes.

- La masse d'eau se trouvant en phase vapeur dans le ballon, le séparateur, le condenseur et les tubes, est négligeable devant la masse d'eau liquide contenue dans le ballon.
 - Le mélange : eau bouillante, particules solides et bulles de vapeur, est supposé se comporter comme un lit fluidisé parfaitement mélangé.
 - La résistance au transfert de matière au-delà de la surface de la matière végétale est négligeable ainsi, l'équilibre entre les phases est établi quasi- instantanément.
- On aura donc :

$$X_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (2.10)$$

Où x_v , x_w et x_b représentent respectivement les concentrations de l'huile dans la phase vapeur, l'eau bouillante et les cellules cassées.

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

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

- Avant traitement (broyage et extraction), la concentration de l'huile dans les cellules intactes est :

$$X_i (t=0) = x_u \quad (2.11)$$

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

$$y = \frac{Q}{N} \int_0^t (x_v - x_s) dt \quad (2.12)$$

Où Q est le débit massique de vapeur et N la masse de la matière végétale.

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

L'expression finale obtenue est le modèle à deux constantes de temps :

$$Y = y_\infty (1 - a * e^{-ct} - (1-b) * e^{-dt}) \quad (2.13)$$

Chapitre 3

Simulation et discussion

3.1. Protocol experimental de l'extraction

L'évolution du rendement en huile essentielle ainsi qu'en polyphénols, en fonction du temps, a été déterminée expérimentalement, lors de l'extraction par hydrodistillation des échantillons représentatifs de *Rosmarinus officinalis* L.

La matière végétale préalablement pesée, est mise en contact avec l'eau, dans un ballon de 4 litres. L'ensemble est porté à ébullition à pression atmosphérique. Le chauffage est assuré par un chauffe-ballon. Les vapeurs d'eau et d'huile essentielle sont refroidies et condensées dans le réfrigérant et le condensât est recueilli dans l'ampoule à décanter. Un système de cohobage a été utilisé, afin de maintenir le volume d'eau dans le ballon constant et de récupérer l'huile essentielle dissoute.

Le rapport volume d'eau/masse de matière végétale a été fixé à 13 avec un débit moyen de 6ml/min. La durée d'extraction était de 2h45.

Au cours de l'hydrodistillation, des fractions du distillat ont été recueillies à des intervalles précis de temps. Des échantillons de la phase aqueuse sont récupérés et mis à l'abri de la lumière afin de subir des analyses pour la détermination du taux de polyphénols dans chaque échantillon et ainsi suivre leur évolution lors de l'hydrodistillation. La masse de l'huile essentielle de chaque fraction, récupérée par extractions successives à l'éther diéthylique, a été déterminée par pesée, après l'évaporation de ce dernier.

Les points expérimentaux utilisés lors de cette modélisation sont issus de l'expérience menée lors du projet de fin d'étude (Touari, Zerhouni 2017)

3.2. Simulation des cinétiques d'extraction

Afin de simuler les cinétiques d'extraction de l'huile essentielle et des composés phénoliques issus de l'hydrolat lors de l'hydrodistillation de *Rosmarinus officinalis* L, 3 modèles ont été appliqués.

Il s'agit des modèles suivants :

- Modèle du premier ordre
- Modèle de Babu & Singh
- Modèle Sovova & Alekovski

3.2.1. Simulation de la cinétique d'extraction des huiles essentielles de *Rosmarinus Officinalis L*

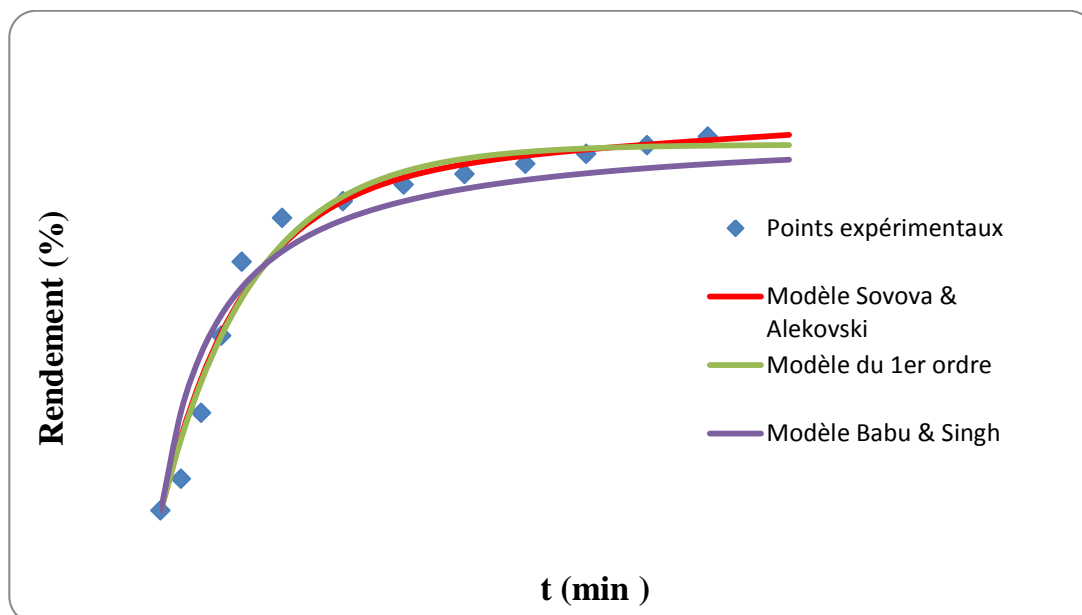


Figure 3-1 Simulation de la cinétique d'extraction des huiles essentielle de *Rosmarinus officinalis L*

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

Tableau3-1 Paramètres de la simulation de l'extraction des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis L*

Modèle	Equation	Paramètres				
		a	b	-	-	R ²
Koul & al	$y = a (1 - e^{-bt})$	0.3536	0.04348			0.9784
Babu & Singh	$y = \frac{at}{b+t}$	0.3704	14.34			0.9366
Sovova & Alekovski	$Y = a (1 - b * e^{-ct} - (1-b) * e^{-dt})$	0.5815	0.4459	0.00111	0.04891	0.9765

L'examen de la figure 3-1 ainsi que du tableau 3-1 suggère que le modèle de Koul & al qui représente un modèle du premier ordre est le plus approprié pour la simulation de l'extraction de l'huile essentielle de

Rosmarinus officinalis L , en effet il présente le coefficient de corrélation le plus élevé estimé à 0.9784.

Le modèle ayant montré le moins bon résultat est celui qui ne contient aucun terme exponentiel, c'est l'expression empirique de Babu.

3.2.2. Simulation de la cinétique d'extraction des Polyphénols dans l'hydrolat de *Rosmarinus Officinalis* L

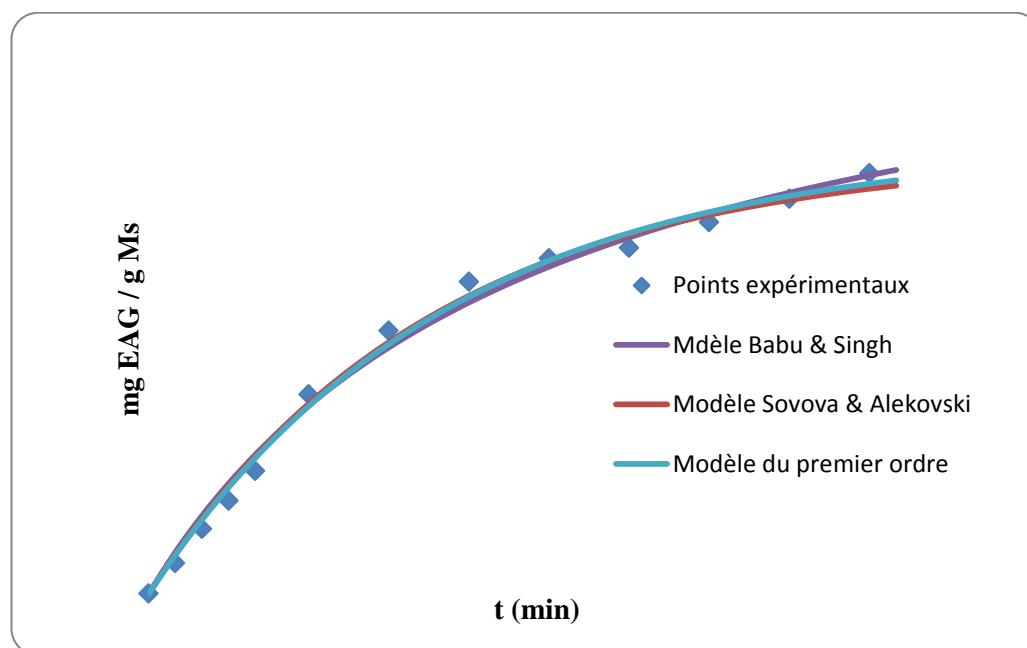


Figure 3-2 Simulation de la cinétique d'extraction des composés phénoliques de *Rosmarinus officinalis* L

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

Tableau 3-2 : Paramètres de la simulation de la cinétique d'extraction des composés phénoliques de *Rosmarinus officinalis* L

Modèle	Equation	Paramètres				
		a	b	-	-	R ²
Koul & al	$y = a (1 - e^{-bt})$	20.46	0.1802	-	-	0.9944
Babu & Singh	$y = \frac{at}{b+t}$	a	b	-	-	R ²
		29.28	72.48			0.9925
Sovova & Alekovski	$Y = a (1 - b * e^{-ct} - (1-b) * e^{-dt})$	a	b	c	d	R ²
		20	0	0	0.01889	0.9941

L'examen de la figure 3-2 ainsi que du tableau 3-2 suggère que le modèle du premier ordre (modèle Koul & al) est le plus approprié pour la simulation de l'extraction des composés phénoliques de *Rosmarinus officinalis* L, en effet il présente le coefficient de corrélation le plus élevé.

Cependant les modèles de Babu & al ainsi que celui de Sovova & Alekovski simule correctement notre extraction avec un coefficient de corrélation de meme ordre que celui donné par le modèle du premier ordre.

Nous remarquons que les paramètres obtenus par le modèle Sovova & Alekovski étaient de telle sorte à annuler un des termes réduisant ainsi l'équation en une cinétique du premier ordre.

Conclusion

Cette étude a porté sur la modélisation de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle ainsi que celle des polyphénols par hydrodistillation de *Rosmarinus Officinalis L.* provenant de l'école nationale polytechnique. Les essais d'extraction solide-liquide ont été effectués à l'échelle laboratoire.

La simulation des cinétiques d'extraction est une étape importante dans l'étude des procédés d'extraction. Elle est nécessaire pour assurer et optimiser une transposition des résultats du laboratoire à l'échelle industrielle.

Dans ce contexte nous avons appliqué trois modèles, modèle du premier ordre, modèle de Sovova et ainsi le modèle empirique de Babu. La simulation a montré que le modèle du premier ordre décrivait le mieux nos deux phénomènes d'extraction.

Cette étude est nécessaire car elle permet d'analyser le comportement et de comprendre les phénomènes mis en jeu durant ce procédé d'extraction. Ceci permettrait l'amélioration et l'optimisation des techniques existantes voir même le développement de nouvelles.

Bibliographie

- Abdelli, M. (2010). *Extraction des huiles essentielles de Salvia officinalis L., de Rosmarinus officinalis L. et de Coriandrum Sativum L. par hydrodistillation en présence de tensioactifs*. 89p. Mémoire de magister : Génie chimique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique.
- Alloun, K. (2013). *Composition chimique et activité antioxydante des huiles essentielles de l'aneth, de la sauge et de la rue des montagnes*. Thèse de Magister. Ecole Nationale Supérieure Agronomique El Harrach.
- Amari, R. (1997). *Extraction des essences de bois de cèdre de l'atlas Algérien*. Alger: Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Polytechnique.
- Angérides, O. (Aout 1968). *Rev des oléagineux*.
- Arab, S., & Beddar, B. (2011). *Huile essentielle de Rosmarinus officinalis L.: extraction, composition chimique, propriétés physiques et antimicrobiennes*. 74p. Projet de fin d'études : Génie chimique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique.
- Atik Bekkara, F. L. (2007). Composition chimique de l'huile essentielle de Rosmarinus officinalis L poussant à l'état spontané et cultivé de la région de Tlemcen. *Biologie & Santé*. 7: 6-11.
- Babu, G. &. (2009). *Simulation of Eucalyptus cinerea oil distillation: A study on optimization of 1.8-cinéole production*. Biochemical Engineering journal, 226-231.
- Bensebia, O., Barth, D., Bensebia, B., & Dahmani, A. (2009). *Supercritical CO2 extraction of rosemary: effect of extraction parameters and modeling*. The Journal of supercritical fluids, Vol. 49, p.p. 161-166.
- Benyoussef, E.-H. H.-M. (2002). *Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction*. Chemical Engineering Journal 85, 1-5.
- Berkane, A. (2014). *La détermination des propriétés thermodynamiques d'huile essentielle de Rosmarinus Officinalis L*. Thèse de Master. Chimie pharmaceutique. Université Djilali Bounaama.
- Besombes, C. (2008). *Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydrothermo-mécanique d'herbes aromatiques : applications généralisées*. Récupéré sur Génie des procédés. Université de La Rochelle, 2008. Français. <tel-00399135>: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00399135>
- Boutekdjiret, C. (1999). *Etude des procédés d'extraction appliqués à la récupération des essences de Romarin, transfert de matière et modélisation*. Alger: Thèse de

- Doctorat. Département Génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique.
- Bruneton, J. (2009). Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales (4e ed.). Tech & doc-Lavoisier, Paris 570 P.
 - Crank, J. (1956). *The Mathematics of Diffusion 1st Ed.* Clarendon press, Oxford, London.
 - Escuder, O. (2007). *Plantes médicinales mode d'emploi, Les reconnaître dans la nature, les utiliser, les cultiver au jardin.*, Ed Eugen Ulmer, p 210.
 - Garikapati, G. B. (2009). *Simulation of Eucalyptus cinerea oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production.* Biochemical Engineering Journal 44. 226–231.
 - GEORGIEV, E. (1995). *Technologie des produits aromatiques naturels et synthétiques.* Ed. Zemizdat, Sofia.
 - Gilly, H. (2005). Les plantes aromatiques et huiles essentielles à grasse : botanique, culture, chimie, production et marché. France : l'Harmattan, 2005. p128.
 - Koul, V. G. (2004). *Steam distillation of lemon grass (Cymbopogon).* Indian journal of chemical technology Vol. 11.135-139.
 - Leguet, G. (1993). *Contribution à l'étude de mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielles.* Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, p. 16.
 - Leybros, J. (1990). *Extraction solide-liquide, Aspects théoriques.* Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés J2780, 1-2.
 - Marin M., K. V.-L. (2006). Glandular trichomes on the leaves of *Rosmarinus officinalis*: Morphology, stereology and histochemistry,. South African Journal of Botany, 72: 378–382.
 - Martini, M. (2011). *Introduction à la dermatopharmacie et à la cosmétologie.* Edition Lavoisier, p 358.
 - Milojević, S. S. (2008). *Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper berries.* Biochemical Engineering Journal 39, 547–553.
 - Naik, S. L. (1989). Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid—vapor equilibrium conditions. Fluid Phase Equilibria, 49, 115-126.
 - Paume, M.-C. (2008). *Sauvages et médicinales : Plantes remèdes pour nos petits maux.* Ed Edisud, p 212.
 - Rombi, M., & Robert, D. (2007). 120 Plantes Médicinales : Composition, Mode

d'action et intérêt thérapeutique ... de l'ail à la vigne rouge. Ed Alpen. p 398.Sovova,
H. A.-S. Modèle mathématique pour l'hydrodistillation des huiles essentielles.
Flavour.Frag.j. (21) (2006) 881-889.

Webographie

- Site web 1

Consoglobe. (2016). *Les bienfaits du Romarin*. Consulté le Mars 23, 2017

Disponible: <https://www.consoglobe.com/les-bienfaits-du-romarin-cg/3>

- Site web 2

Donadieu, Y. (2001-2008). *Les thérapeutiques naturelles, plantes médicinales, romarin*. Disponible sur

<<http://www.01sante.com/xoops/modules/icontent/index.php?page=655>>

- Site web 3

hec. (s.d.). *modelisation_mathematique*.

Disponible sur

http://www.hec.ca/cam/rubriques/modelisation_mathematique.pdf

- Site web 4

http://www.memoireonline.com/12/09/2969/m_Caracterisation-des-huiles-essentielles-de-trois-plantes-aromatiques--Hyptis-Spicigera-Pluchea-Ov1.html