

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

Pour l'obtention du diplôme de master en Génie chimique

Approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles basée sur les phénomènes de surface. Application des cinétiques du premier et second ordre.

Salma BELBESSAI

Sous la direction de 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



LAVALEF

Département du Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master

pour l'obtention du diplôme de master en Génie chimique

Approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles basée sur les phénomènes de surface. Application des cinétiques du premier et second ordre.

Salma BELBESSAI

Sous la direction de 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

ملخص

نمذجة نقل المادة خلال استخلاص الزيوت الأساسية بالإعتماد على الظواهر السطحية

هذا العمل يهدف الى اقتراح مقاربة جديدة لنمذجة نقل المادة خلال استخراج الزيوت الأساسية، و الذي يقوم على أساس الظواهر السطحية . أولاً، تم التذكير بطرق استخلاص الزيوت، التقليدية والمساندة بالأمواج الميكرومترية و كذلك بحركية الإدمصاص. ثم ، تم اختيار العديد من الأمثلة التي تم فيها استخراج الزيوت الأساسية بمختلف الوسائل، بهدف تطبيق الحركية من الدرجة الأولى و الثانية . وأجريت كذلك دراسة مقارنة بين الحركيتين لاختيار النموذج الذي يصف بدقة حركية الاستخراج.

الكلمات الأساسية: الزيوت الأساسية، نمذجة نقل المادة، حركية، الإدمصاص .

Abstract

Modeling approach for the extraction of essential oils based on surface phenomena

This work consists of a new modeling approach for the extraction of essential oils, which is based on surface phenomena. First, a review of extraction methods, both conventional and microwave-assisted as well as a review of adsorption kinetics was done. Then, various extraction examples, using different extraction methods, were chosen to be simulated by the kinetics of first and second order. A comparative study was done to choose the model that best describes the kinetics of extraction.

Keywords: essential oils, modeling of mass transfer, kinetic, adsorption.

Résumé

Approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles basée sur les phénomènes de surface

Le présent travail consiste en une nouvelle approche de modélisation de l'extraction des huiles essentielles, qui est basée sur les phénomènes de surface. Dans un premier temps, une revue des méthodes d'extraction conventionnelles et assistées par micro-ondes ainsi qu'un rappel sur les cinétiques d'adsorption ont été faits. Ensuite, différents exemples d'extraction, par différentes méthodes, ont été choisis pour l'application des cinétiques du premier et second ordre. Une étude comparative a été réalisée pour choisir le modèle qui décrit le mieux les cinétiques d'extraction.

Mots clés: huiles essentielles, modélisation du transfert de matière, cinétique, adsorption.

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.

Remerciements

Ce travail de master 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.

Il m'est tout d'abord agréable de remercier mon encadreur monsieur E.H Benyoussef, pour ses précieux conseils, sa présence et sa disponibilité, ainsi que pour la grande compétence et l'humanisme qui le caractérise.

Je remercie infiniment madame F.Kies, maitre de conférences à l'Ecole Nationale polytechnique, pour l'honneur qu'elle me fait d'avoir accepté de présider le jury de soutenance, et pour l'aide qu'elle m'a apportée durant mes années d'étude à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens également à remercier madame F.Mohellebi et madame R.Derriche, professeurs à l'Ecole Nationale Polytechnique, d'avoir accepté de juger et d'examiner mon travail. Soyez assurées mesdames, de tout mon respect et de ma profonde gratitude.

Enfin, j'adresse mes profonds remerciements à tous les professeurs du département du génie chimique ainsi que tous les autres membres du département, qui ont contribué à ma formation et qui ont eu la gentillesse de faire de ces trois années d'études des années agréables et bénéfiques.

Table des matières

Résumé

Dédicaces

Remerciements

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 11

Chapitre 1: procédés d'extraction des huiles essentielles

1.1. Procédés traditionnels d'extraction des huiles essentielles 13

1.1.1. Huiles essentielles..... 13

1.1.2. Entraînement à la vapeur d'eau 13

1.1.3. Hydrodiffusion..... 14

1.1.4. Hydrodistillation..... 15

1.1.5. Expression à froid..... 15

1.1.6. Distillation sèche 16

1.2. Techniques d'extraction assistée par micro-ondes 17

1.2.1. Entraînement à l'air assisté par micro-ondes..... 17

1.2.2. L'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite 17

1.2.3. Hydrodistillation assistée par micro-ondes..... 18

1.2.4. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (ESSAM)..... 19

1.2.5. Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité 20

1.2.6. Entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes..... 20

1.2.7. Vapodiffusion assisté par micro-ondes..... 21

Conclusion..... 22

Chapitre 2: Le transfert de matière et les phénomènes de surface

2.1. Rappel sur l'adsorption 25

2.1.1. Isotherme d'adsorption 25

2.1.2. Cinétique d'adsorption 26

2.1.2.2. Modèles basés sur la diffusion moléculaire..... 27

2.2. L'application des cinétiques d'adsorption pour l'extraction des huiles essentielles..... 28

2.3. Modèle de Babu et collaborateurs (Babu & al, 2009)..... 31

Conclusion.....	32
-----------------	----

Chapitre 3: Modélisation du transfert de matière

3.1. Présentation botanique des plantes étudiées.....	34
3.1.1. La lavande.....	34
3.1.2. Le romarin	34
3.1.3. Le carvi.....	35
3.1.4. Graines de fenouil.....	36
3.1.5. Ecorces d'oranges.....	36
3.2. Modélisation du transfert de matière	37
3.2.1. les fleurs de lavande	37
3.2.2. Romarin	41
3.2.3. Graines de carvi	42
3.2.4. Graines de fenouil.....	43
3.2.5. Ecorces de citron	46
3.2.6. Ecorces d'oranges.....	47
Conclusion.....	50
Conclusion générale	52
Bibliographie.....	53

Liste des tableaux

Tableau 3. 1 : paramètres des modèles après simulation de l'hydrodistillation de 250g de lavande.	38
Tableau 3. 2 : Paramètres des modèles après simulation de l'entraînement à la vapeur de 250g de lavande.....	39
Tableau 3. 3 : Paramètres des modèles après simulation de l'entraînement à la vapeur assisté par microondes de 250g de lavande.	40
Tableau 3. 4 : Paramètres des modèles après simulation de l'hydrodiffusion assistée par microondes et gravité de 250g de lavande	41
Tableau 3. 5 : Paramètres des modèles après simulation de l'hydrodistillation de 500g de feuilles de romarin.....	42
Tableau 3. 6 : Paramètres des modèles après simulation de l'hydrodistillation de 200g de graines de carvi.....	43
Tableau 3. 7 : Paramètres des modèles après simulation par hydrodistillation de 25g de graines de fenouil.	44
Tableau 3. 8 : Paramètres des modèles après simulation de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes des graines de fenouil.....	45
Tableau 3. 9 : Paramètres des modèles après simulation de l'hydrodistillation de 500g d'écorces de citron.	46
Tableau 3. 10 : Paramètres des modèles après simulation de l'hydrodiffusion assistée par microondes et gravité de 500g d'écorces de citron	47
Tableau 3. 11 : Paramètres des modèles après simulation de l'entraînement à la vapeur de 250g d'écorces d'orange.	48
Tableau 3. 12 : Paramètres des modèles après simulation de l'entraînement à la vapeur assistée par micro-ondes de 250g d'écorces d'oranges.	49

Liste des figures

Figure 1. 1 : Extraction par entrainement à la vapeur (Sahraoui, 2012)	14
Figure 1. 2 : Montage de l'hydrodiffusion (Lucchesie, 2005)	14
Figure 1. 3 : Extraction par hydrodistillation (Sahraoui, 2012)	15
Figure 1. 4 : Schéma du montage de l'expression à froid (Farhat, 2010)	16
Figure 1. 5 : Schéma de la distillation sèche de rose Herzégovine (Lucchesie, 2005).	16
Figure 1. 6 : Entrainement à l'air assisté par micro-ondes (Sahraoui, 2012).....	17
Figure I. 7 : Hydrodistillation assistée par microondes sous pression réduite (Sahraoui & al, 2008).....	17
Figure 1. 8 : Schéma du dispositif d'hydrodistillation assistée par micro-ondes (Sahraoui, 2012).....	18
Figure 1. 9 : Dispositif de l'ESSAM (Lucchesie 2005)	19
Figure 1. 10 : Hydrodiffusion assistée par microondes et gravité (Farhat, 2010).....	20
Figure 1. 11 : Entrainement à la vapeur d'eau assisté par microondes (Sahraoui, 2012)	21
Figure 1. 12 : Vapodiffusion assistée par microondes (Farhat, 2010)	22
Figure 2. 1 : Structure des fleurs de lavande observée au microscope électronique à balayage avant extraction (Farhat, 2010)	29
Figure 2. 2 : Structure des fleurs de lavande après extraction par MSDf (Farhat, 2010).....	29
Figure 2. 3 : Structure des fleurs de lavande après extraction par Sdf (Farhat, 2010).	29
Figure 2. 4 : structure des graines de carvi avant et après extraction par HD et MDG (Farhat, 2010).....	30
Figure 3. 1 : Fleurs de lavande	34
Figure 3. 2 : Feuilles et fleurs de Romarin	35
Figure 3. 3 : Graines de carvi	35
Figure 3. 4 : graines de fenouil.....	36
Figure 3. 5 : Coupe transversale d'une orange (Sahraoui, 2012).....	36
Figure 3. 6 : Simulation de l'hydrodistillation de 250g de lavande.	37
Figure 3. 7 : Simulation de l'entrainement à la vapeur d'eau de 250g de lavande.	38
Figure 3. 8 : Simulation de l'entrainement à la vapeur assistée par micro-ondes de 250g de lavande.	39
Figure 3. 9 : Simulation de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité de 250g de lavande	40
Figure 3. 10 : Simulation de l'hydrodistillation de 500g de feuilles de romarin.	42
Figure 3. 11 : Simulation de l'hydrodistillation de 200g de graines de carvi	43
Figure 3. 12 : Simulation de l'hydrodistillation de 25g de graines de fenouil.	44
Figure 3. 13 : Simulation de l'hydrodistillation assistée par micro-onde des graines de fenouil.	45

Figure 3. 14 : Simulation de l'hydrodistillation de 500g d'écorces de citron.....	46
Figure 3. 15 : Simulation de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité de 500gd'écorces de citron.	47
Figure 3. 16 : Simulation de l'entraînement à la vapeur de 250g d'écorces d'orange.....	48
Figure 3. 17 : Simulation de l'entraînement à la vapeur assistée par micro-ondes de 250g d'écorces d'orange.	49

Introduction générale

Introduction générale

Les huiles essentielles sont de plus en plus reconnues pour leurs bienfaits sur le bien être et la santé. Utilisées à des fins multiples, depuis la plus haute antiquité, ces substances offrent de nombreux avantages, en termes de qualité et d'impact environnemental. Les huiles essentielles sont très demandées dans les secteurs : pharmaceutique, cosmétique, parfumerie et agroalimentaire.

Il existe plusieurs méthodes d'extraction des huiles essentielles, les techniques les plus courantes sont l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur et l'expression à froid dans le cas des agrumes. L'ère industrielle a pris peu à peu le pas sur un certain empirisme et développa de nouvelles méthodes d'extraction. Ces nouvelles technologies telles que les microondes ont contribué à l'amélioration de la qualité de ces huiles et à la diminution du temps d'extraction.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'étude des phénomènes de transfert de matière lors de l'extraction de ces huiles, en élaborant différents modèles décrivant les cinétiques d'extraction. Ces modèles basés sur différentes hypothèses, admettent pour la plupart, que l'extraction est gouvernée par des phénomènes de diffusion.

L'objectif de ce travail est de proposer une nouvelle approche de modélisation de l'extraction des huiles où interviennent les phénomènes de surface. En effet, l'utilisation des microondes a pour conséquences une modification dans la structure du végétal, l'éclatement des parois cellulaire et la libération des substances à extraire. Compte tenu de ces modifications, rapportées par plusieurs auteurs (Farhat et al., 2009), il n'est pas justifié de considérer, dans ce cas, que l'extraction soit régie par des phénomènes purement diffusionnels. Ainsi nous tenterons d'adapter et comparer entre les modèles cinétiques du pseudo premier ordre et pseudo second ordre pour simuler l'évolution du rendement en huile en fonction du temps.

Chapitre 1 :

Procédés d'extraction des huiles essentielles

Ce chapitre est une synthèse bibliographique présentée en deux parties. La première partie est réservée aux principales techniques d'extraction conventionnelles qui sont très utilisés dans l'industrie. La seconde partie est consacrée aux procédés innovants assistés par microondes.

1.1. Procédés traditionnels d'extraction des huiles essentielles

1.1.1. Huiles essentielles

Les huiles essentielles sont extraites à partir des herbes et d'épices aromatiques. Leurs concentrations dans la plante est très faible, elle est de l'ordre de 1% (Lucchesie, 2005). Ces substances sont fragiles, rares et précieuses.

Le mot « huile essentielle » indique le caractère visqueux et hydrophobe de ces huiles ainsi que le caractère typique de la fragrance.

Les huiles essentielles sont localisées dans différentes parties de la plante. Elles peuvent être stockées dans les poils sécréteurs ou les trichomes, les cellules épidermiques, les cellules sécrétrices internes, les poches sécrétrices et les canaux sécréteurs.

Plusieurs techniques d'extraction des huiles essentielles sont mises au point telles que l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodiffusion...

1.1.2. Entraînement à la vapeur d'eau

Dans ce procédé d'extraction, la matière végétale se trouve au dessus d'une grille, et elle est traversée par un flux de vapeur ascendant. Lors de son passage et sous l'effet de la chaleur, la vapeur libère et entraîne les constituants de l'huile.

Le mélange « eau+huile essentielle » est entraîné vers le condenseur et ensuite séparé par décantation en une phase aqueuse et une phase organique. L'avantage de cette méthode est que l'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale empêche certains phénomènes d'hydrolyse (Lucchesie, 2005).

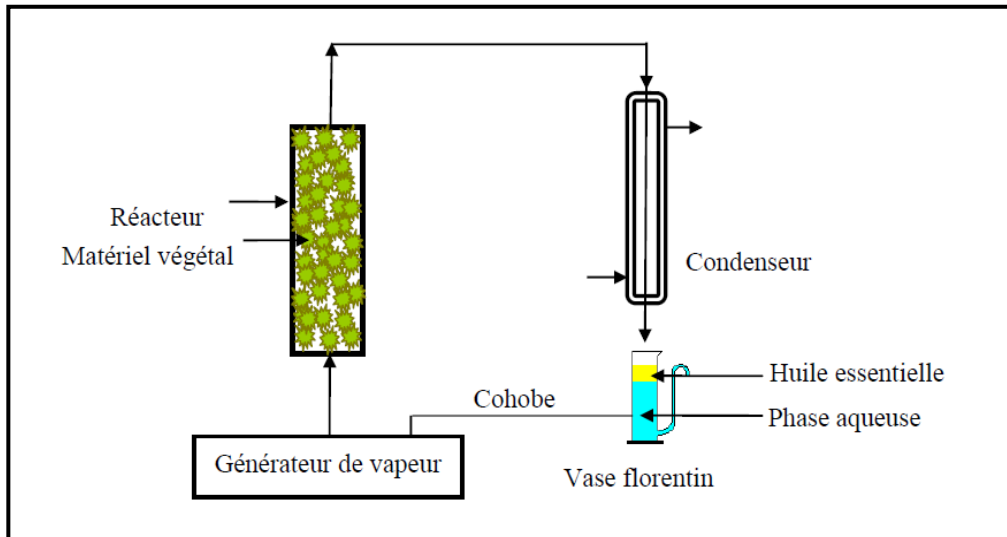


Figure 1. 1 : Extraction par entraînement à la vapeur (Sahraoui, 2012)

1.1.3. Hydrodiffusion

Le principe de l'hydrodiffusion est semblable à celui de l'entraînement à la vapeur, la différence est que dans ce cas le flux de vapeur est descendant. Le principe de cette méthode est essentiellement d'utiliser la pesanteur pour expulser et condenser le mélange « vapeur d'eau + huile essentielle » qui se trouve dispersé dans la matière végétale. Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau cette technique présente l'avantage d'éviter le contact de l'eau avec la matière végétale. De plus, l'utilisation de cette méthode permet des économies d'énergie car le temps d'extraction est réduit.

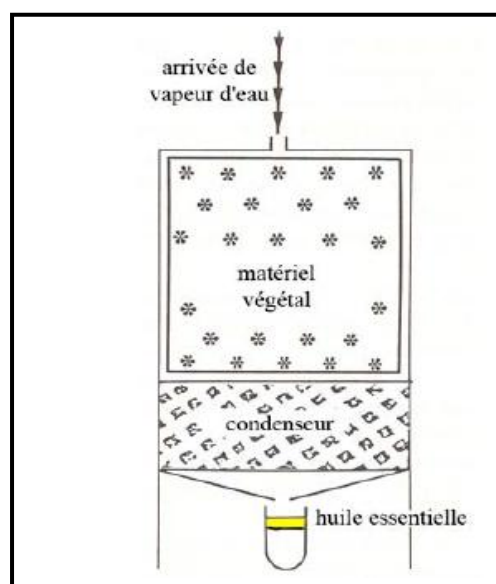


Figure 1. 2 : Montage de l'hydrodiffusion (Lucchesie, 2005)

1.1.4. Hydrodistillation

L'hydrodistillation est une technique d'extraction très ancienne. Son principe est d'immerger la matière végétale dans un bain d'eau, l'ensemble est porté à ébullition sous la pression atmosphérique. Par effet de la chaleur les cellules végétales éclatent et libèrent les molécules odorantes qui y sont contenues. Ces molécules forment avec l'eau un mélange azéotrope qui distille à une température de 100 °c (Fernandez et Cassale, 2012). Le mélange est entraîné grâce à la vapeur d'eau vers un système de refroidissement. A la fin, un mélange d'huile et d'eau est obtenu, ces derniers ont des densités différentes et se séparent par décantation.

L'inconvénient de cette méthode est que le contact direct entre l'eau et la matière végétale engendre des phénomènes d'hydrolyse. L'huile essentielle récupérée ainsi diffère sensiblement de l'essence originelle. De plus la durée d'hydrodistillation est longue.

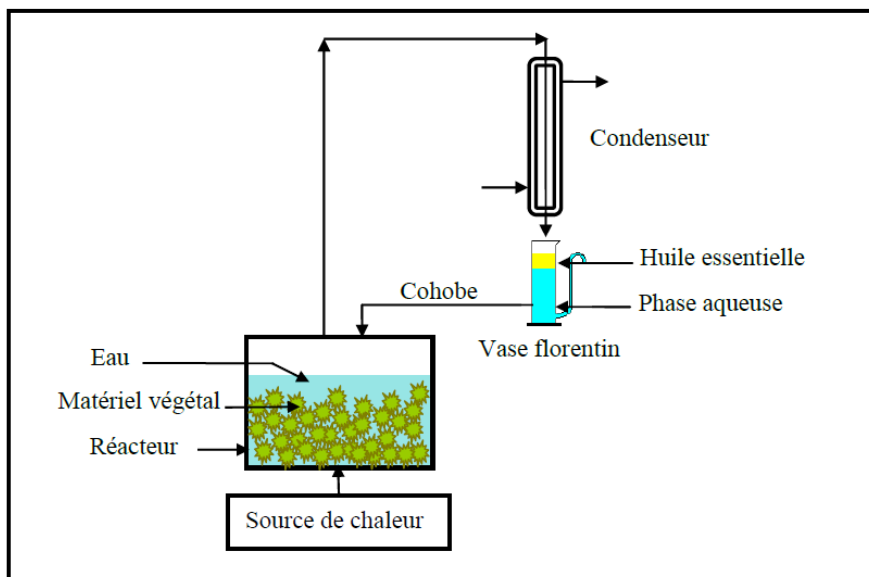


Figure 1. 3 : Extraction par hydrodistillation (Sahraoui, 2012)

1.1.5. Expression à froid

L'expression à froid est une technique d'extraction réservée aux agrumes. Ces produits sont fragiles car ils contiennent des terpènes et des aldéhydes, c'est pour cela que le procédé utilisé est différent de la distillation classique. Ce procédé mécanique est basé sur la rupture des péricarpes qui sont riches en huiles essentielles. L'huile libérée est entraînée par un courant d'eau, et ensuite récupérée par décantation (Kimball, 1999).

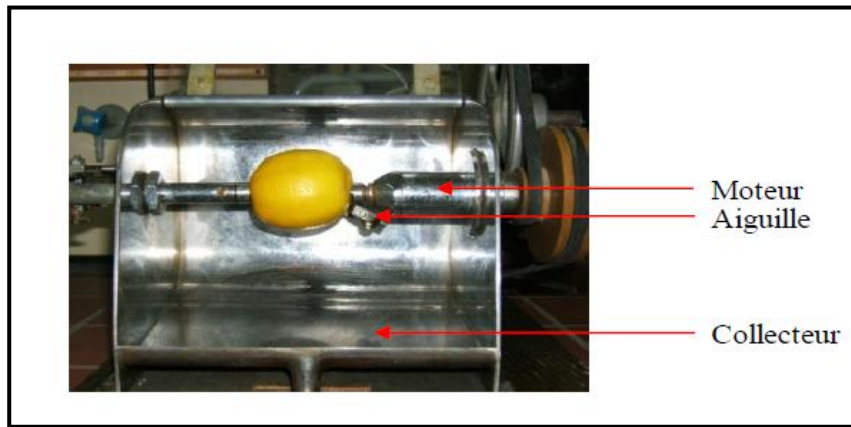


Figure 1. 4 : Schéma du montage de l'expression à froid (Farhat, 2010)

1.1.6. Distillation sèche

La distillation sèche est une technique d'extraction de composés aromatiques volatils. Elle est spécifique pour les végétaux fragiles tels que les pétales de rose. Cette méthode consiste à chauffer la matière végétale de manière très modérée sans ajout d'eau ou de solvant, puis à condenser les substances volatiles. Cette technique présente l'avantage de ne pas détruire les substances thermosensibles. Cependant, les rendements obtenus par cette technique sont faibles (Lucchesie, 2005).

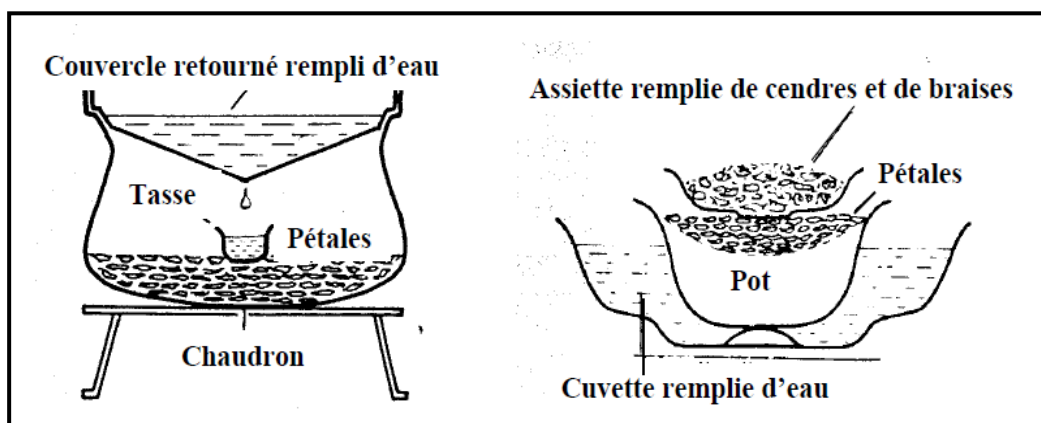


Figure 1. 5 : Schéma de la distillation sèche de rose Herzégovine (Lucchesie, 2005).

1.2. Techniques d'extraction assistée par micro-ondes

1.2.1. Entrainement à l'air assisté par micro-ondes

Cette méthode d'extraction a été proposée par Craveiro en 1989 (Craveiro, et al., 1989) pour l'extraction de l'huile essentielle de *Lippia Solidoides*. La matière végétale est placée dans un ballon chauffé par un four à micro-ondes, elle est immergée dans l'eau, de l'air comprimé est injecté en continu dans le ballon. La vapeur d'eau qui est saturée en molécules volatiles est entraînée vers un vase de récupération qui est plongé dans un système de réfrigération. L'eau ainsi que l'huile essentielle sont condensées et l'huile est récupérée à l'aide du dichlorométhane.

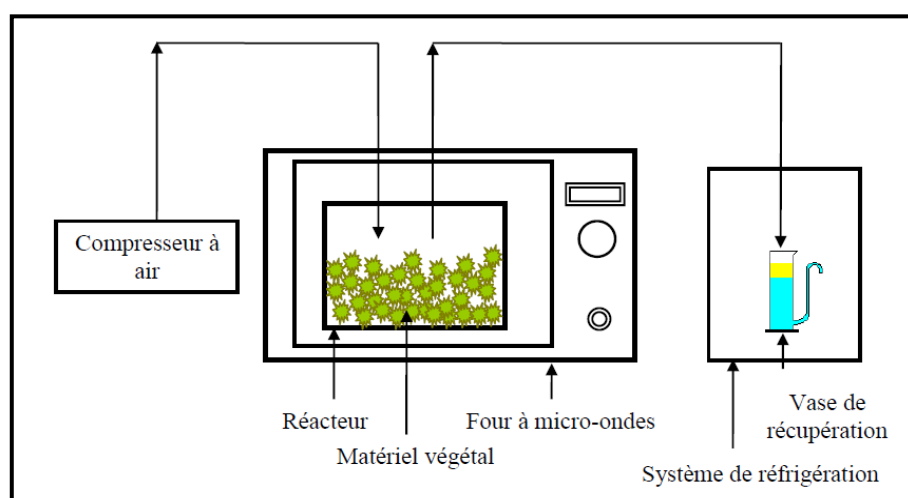


Figure 1. 6 : Entrainement à l'air assisté par micro-ondes (Sahraoui, 2012)

1.2.2. L'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite

L'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite a été élaborée et brevetée en 1994, par la société Archimex (Mengal et Monpon, 1994). Cette technique d'extraction est basée sur l'utilisation conjointe des micro-ondes et d'un vide pulsé. La matière végétale, qui est immergée dans une quantité définie d'eau, est soumise durant une période de temps aux micro-ondes. Les micro-ondes assurent la destruction de la structure cellulaire de la matrice végétale. Le vide pulsé permet de réaliser l'entraînement azéotrope à une température inférieure à 100°C du mélange « eau + huile essentielle » (Lucchesie, 2005).

L'extraction par ce procédé est 5 à 10 fois plus rapide que l'hydrodistillation classique, pour un rendement équivalent et un extrait de composition identique. Ce procédé permet également de travailler à des températures d'extractions inférieures à 100 °C ce qui empêche la dégradation thermique (Farhat, 2010).

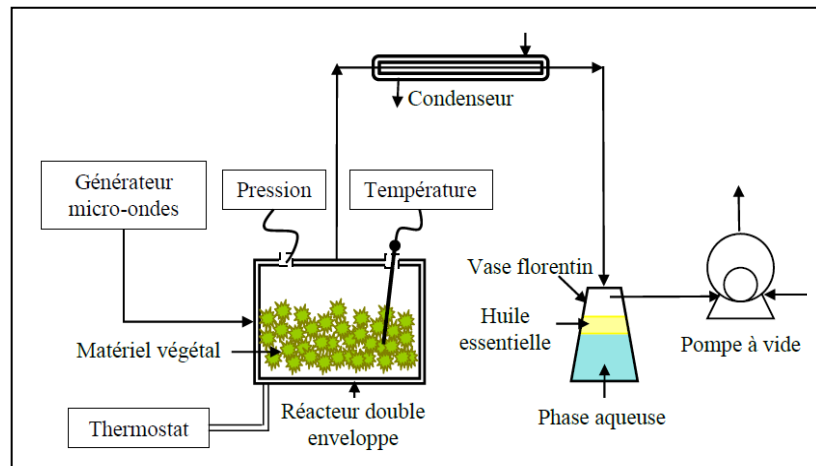


Figure 1. 7 : Schéma de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (Sahraoui, 2012)

1.2.3. Hydrodistillation assistée par micro-ondes

Ce procédé est conçu pour la première fois par Stashenko (Stashenko et al., 2004), il est semblable au procédé d'hydrodistillation classique, sauf que pour cette technique le ballon contenant l'eau et la matière végétale est placé au sein d'un four à microondes. Le système de réfrigération et le décanteur sont placés à l'extérieur du four (figure 1.8).

L'avantage de cette méthode est sa rapidité ainsi que la similitude de la composition de l'huile par rapport à une hydrodistillation classique.

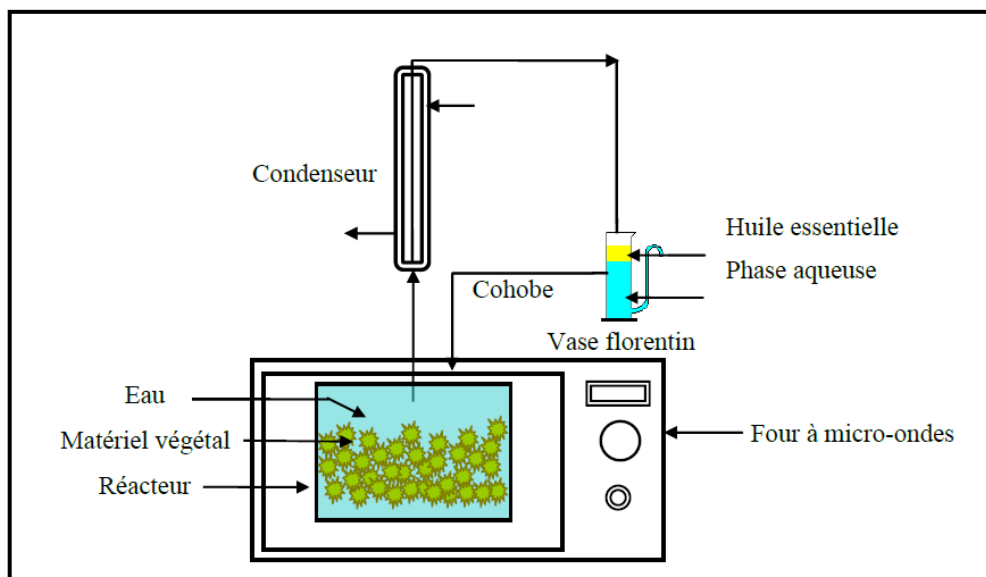


Figure 1. 8 : Schéma du dispositif d'hydrodistillation assistée par micro-ondes (Sahraoui, 2012)

1.2.4. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes (ESSAM)

Ce procédé a été élaboré par Lucchesie et ses collaborateurs (Lucchesie, 2005). Cette technique consiste à mettre la matière végétale dans un ballon qui se trouve dans un four à microondes. L'extraction se fait sans solvant ni eau. Le chauffage de l'eau contenue dans la plante conduit à la rupture des glandes contenant l'huile essentielle. La vapeur d'eau produite entraîne l'huile essentielle vers un système de refroidissement à l'extérieur du four microondes, ce qui permet la condensation du distillat, composé d'eau et d'huile essentielle, qui seront séparés par décantation.

La comparaison entre cette méthode d'extraction et l'hydrodistillation classique montre que pour les plantes aromatiques fraîches l'ESSAM est nettement plus performante. En effet, une durée d'extraction de 270 minutes d'hydrodistillation est équivalente à une durée de 30 minutes d'ESSAM. Cependant, pour les graines sèches l'HD reste plus performante en termes de rendement.

Pour la qualité de l'huile, l'ESSAM est la méthode de choix, car avec cette méthode l'huile obtenue est riche en composés oxygénés (Lucchesie, 2005).

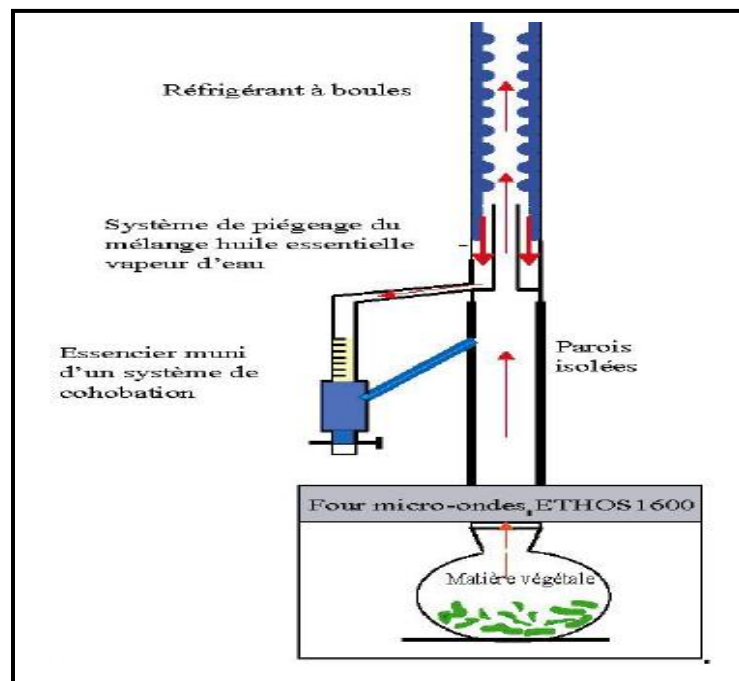


Figure 1. 9 : Dispositif de l'ESSAM (Lucchesie 2005)

1.2.5. Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité

Ce procédé a été conçu pour la première fois par Chemat et ses collaborateurs (Chemat et al., 2008). Dans cette technique d'extraction, la matière végétale est placée dans un réacteur à l'intérieur du four micro-ondes, sans ajouter ni eau ni solvant. Les micro-ondes provoquent l'éclatement des cellules contenant l'huile essentielle et le réchauffement de l'eau. L'ensemble « eau + huile essentielle » tombe sous l'effet de la gravité à l'extérieur du four dans un système de refroidissement. L'huile est ensuite récupérée par décantation.

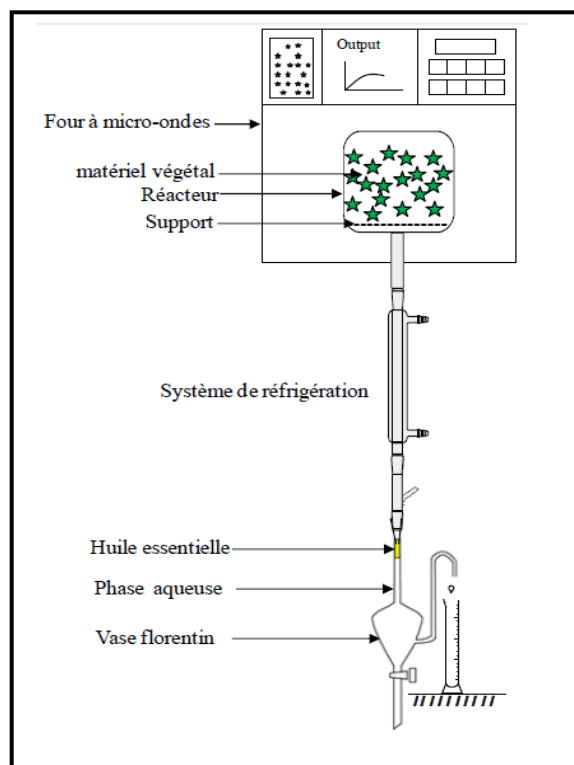


Figure 1. 10 : Hydrodiffusion assistée par microondes et gravité (Farhat, 2010)

1.2.6. Entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes

Ce procédé a été mis au point par Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui, 2012). Cette technique est entièrement basée sur le principe de l'entraînement à la vapeur, à l'exception de la colonne contenant la matière végétale qui est placée dans un four à micro-ondes. Le reste du dispositif est à l'extérieur du four (Figure 1.11).

Cette technique a été appliquée pour l'extraction de l'huile de lavande et d'écorces d'orange. Il a été montré que l'huile obtenue par ce procédé est comparable à celle obtenue par le procédé conventionnel aussi bien quantitativement que qualitativement. De plus, cette technique présente l'avantage de diminuer le temps d'extraction (divisé par 5 pour l'huile

essentielle de lavande et par 20 pour celle d'orange). Ce qui permet une diminution importante de la consommation énergétique (Sahraoui, 2012).

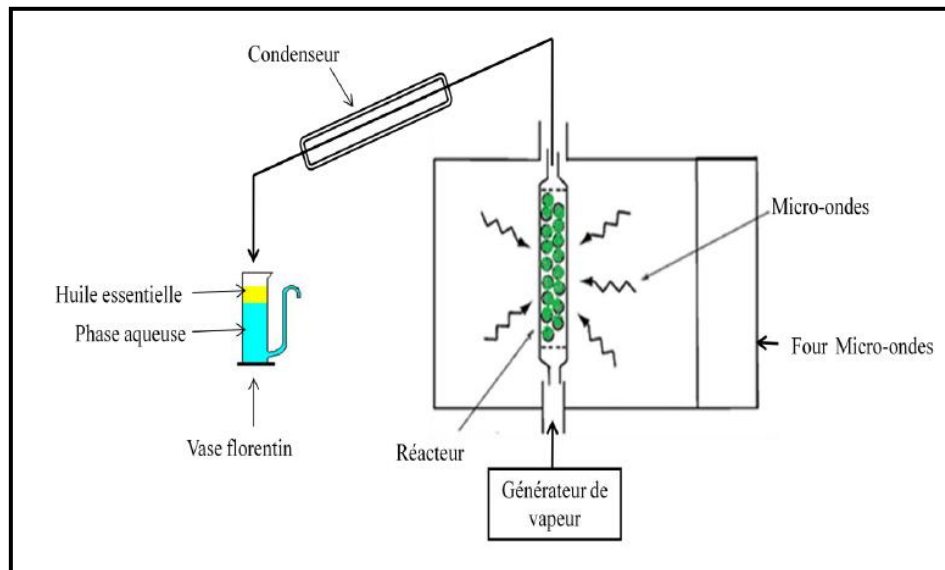


Figure 1. 11 : Entrainement à la vapeur d'eau assisté par microondes (Sahraoui, 2012)

1.2.7. Vapodiffusion assisté par micro-ondes

La vapodiffusion assistée par microondes a été mise au point par Farhat et ses collaborateurs (Farhat et al., 2010). Ce procédé est semblable à l'hydrodiffusion classique sauf que dans ce cas la matière végétale se trouve dans un réacteur placé dans un four à microondes. Le flux de vapeur traverse la matière végétale d'en haut vers le bas, et avec l'application des rayonnements magnétiques les glandes cellulaires s'éclatent et libèrent l'huile essentielle. L'ensemble « eau + huile essentielle » est entraîné vers un système de refroidissement (Farhat et al., 2010)

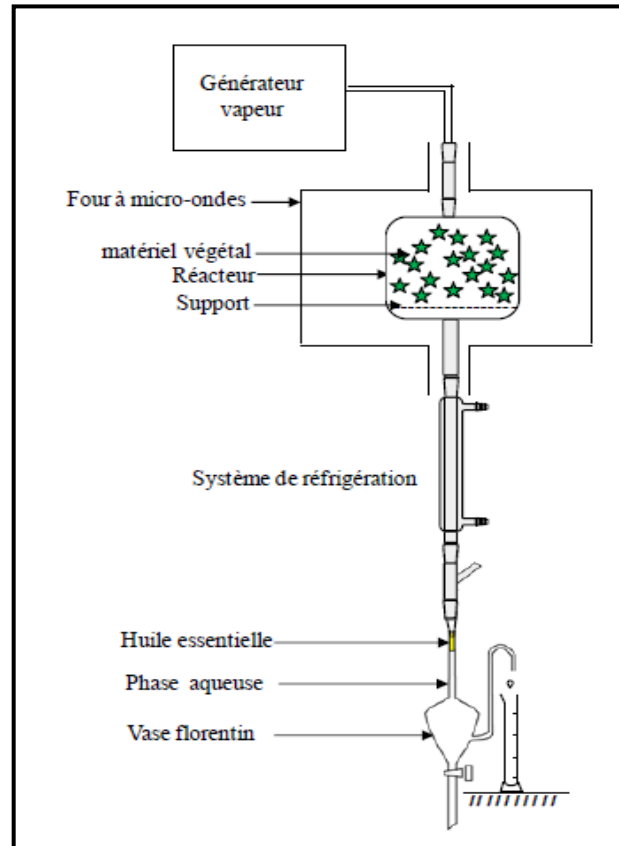


Figure 1. 12 : Vapo-diffusion assistée par microondes (Farhat, 2010)

Conclusion

Les procédés conventionnels d'extraction des huiles essentielles sont basés sur des techniques relativement anciennes, et consomment beaucoup d'énergie. L'intégration des micro-ondes dans les procédés d'extraction a permis la diminution du temps d'extraction et de la consommation énergétique. De plus, les micro-ondes présentent des possibilités d'instrumentation variées

Chapitre 2 :

Le transfert de matière et
les phénomènes de surface

Liste des symboles

C_{aq}	Concentration dans la solution à l'équilibre [mg/l]
J	Le flux de diffusion [mol/cm ² .s]
K	Constante de dissociation du complexe soluté-surface
b	Paramètre du modèle de Babu
k	Paramètre empirique du modèle de Freundlich [min ⁻¹]
k_1	La constante cinétique du modèle du pseudo premier ordre [min ⁻¹]
k_2	La constante cinétique du modèle du pseudo second ordre [l/mg.min]
k_{int}	Coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire de l'espèce considérée [l/mg.min ^{1/2}]
q	Concentration adsorbée à l'équilibre [l/mg]
q_{max}	Capacité d'adsorption maximale [l/mg]
q_t	La quantité de soluté adsorbé au temps t [l/mg]
q_e	La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre pour les modèles : premier et second ordre [l/mg]
y	Rendement en huile essentielle

La modélisation des cinétiques d'extraction des huiles essentielles est d'une grande importance pour l'étude du procédé. Elle permet de déterminer l'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps et d'optimiser les techniques d'extraction utilisées. Plusieurs modèles ont été proposés essayant de traduire les phénomènes mis en jeu. Pour la plupart ce sont des modèles basés sur des équations fondamentales de la modélisation du transfert de matière.

Dans ce chapitre un rappel sur l'adsorption et ses cinétiques a été présenté, ainsi qu'une approche de modélisation en essayant d'expliquer les phénomènes d'extraction par des phénomènes de désorption.

2.1. Rappel sur l'adsorption

L'adsorption est un processus d'accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases, ceci est le résultat des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques : acido-basiques, oxydoréduction...

2.1.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre les concentrations de l'adsorbat dans la phase liquide et dans la phase solide à l'équilibre. La vitesse d'adsorption des molécules de soluté à l'équilibre est égale à leur vitesse de désorption.

Il existe un grand nombre d'isothermes d'adsorption, et plusieurs auteurs ont proposé une classification pour ces isothermes. Les revues de Hinz (Hinz, 2001) et de Limousin (Limousin et al., 2007) présentent une classification des isothermes en distinguant les formes suivantes :

- La forme H, dite de « haute affinité »,
- La forme L, dite de « Langmuir »,
- La forme C, dite de « partition constante »,
- La forme S, dite « sigmoïde ».

Les modèles les plus communément utilisés sont le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir. Le premier est un modèle simple et empirique qui se limite en général à des solutions diluées, l'équation est de la forme suivante :

$$q = k \cdot C_{aq}^n \quad (2.1)$$

k : Paramètre empirique

q : Concentration adsorbée à l'équilibre

C_{aq} : Concentration dans la solution à l'équilibre

L'équation de Langmuir a la forme suivante :

$$q = q_{max} \cdot \frac{C_{aq}}{K + C_{aq}} \quad (2.2)$$

K : Constante de dissociation du complexe soluté-surface

q_{max} : Capacité d'adsorption maximale de la résine

q : Concentration adsorbée à l'équilibre

C_{aq} : Concentration dans la solution à l'équilibre

2.1.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par la vitesse du transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a les modèles basés sur :

- La composition des milieux, où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre ;
- Sur la diffusion, la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire (NAIB, 2006).

2.1.2.1. Modèles basés sur la composition des milieux

❖ Modèle de la cinétique du premier ordre

Ce modèle suggère que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

La loi de vitesse s'écrit : $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$ (2.3)

- q_t : La quantité de soluté adsorbé au temps t ;
- q_e : La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre;
- k_1 : La constante cinétique.

Après intégration de l'équation (2.3) on obtient :

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2.4)$$

❖ Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Une expression également très utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. L'équation du pseudo second ordre décrit avec succès la cinétique de la réaction ou y'a existence d'une chimisorption, comme l'échange d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce modèle propose que la vitesse d'extraction soit proportionnelle au carré de la différence de la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à un instant t.

$$\text{La loi de vitesse s'écrit : } \frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.5)$$

Où :

- q_t : La quantité de soluté adsorbé au temps t;
- q_e : La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre;
- k_2 : La constante cinétique.

Après intégration de l'équation (II.5) on obtient l'équation :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2.6)$$

2.1.2.2. Modèles basés sur la diffusion moléculaire

❖ Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris (pore diffusion model (PDM)), (Weber et Morris, 1962), (Limousin et al., 2007). La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Le modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q = k_{int} t^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Où :

- q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant
- k_{int} : Coefficient de vitesse de diffusion intra particulaire de l'espèce considérée.

❖ Modèle de la diffusion homogène de surface

Ce modèle est basé sur la diffusion de surface il a comme hypothèses :

- Absence de la dispersion radiale, le gradient de concentration est supposé avoir lieu suivant la direction axiale ;
- La diffusion de surface est plus grande que la diffusion poreuse, l'adsorbant a une surface homogène et la diffusion du flux est décrite par une équation de Fick :

$$J = D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (2.8)$$

- une relation linéaire des forces de transfert décrit le transfert externe de matière du liquide vers la surface externe du solide ;
- l'équation de Freundlich donne les équilibres d'adsorption entre les phases solides et liquides.

Le système d'équation de ce modèle ne peut être résolu analytiquement.

2.2. L'application des cinétiques d'adsorption pour l'extraction des huiles essentielles

Pour développer notre approche de modélisation, nous avons choisit de l'appliquer à des espèces à dépôts d'huile endogènes et exogènes, et ce pour différents procédés d'extraction classiques et assistés par microondes. Le premier est celui des fleurs de lavande caractérisées par une localisation exogène de son huile essentielle, le second est les graines de carvi où l'huile est endogène située dans des canaux sécréteurs.

La photographie par microscopie électronique à balayage obtenue par Farhat (Farhat et al., 2009) a montré une différence entre les calices des fleurs de lavande avant et après extraction par vapodiffusion assistée par microondes et hydrodiffusion. Avant l'extraction, il a été montré que les cellules sécrétrices sont regroupées dans les creux des sillons, l'activité de ces glandes épidermiques est la production ainsi que le stockage des huiles essentielles.

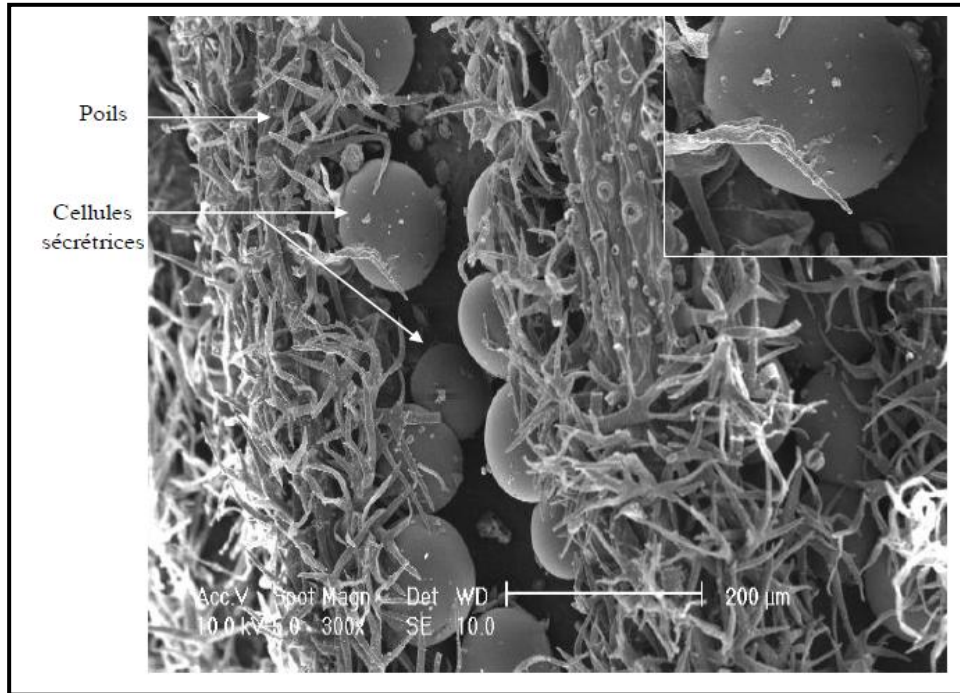


Figure 2. 1 : Structure des fleurs de lavande observée au microscope électronique à balayage avant extraction (Farhat, 2010)

Après extraction par MSDf (Figure 2.2) nous remarquons la destruction de l'alignement des poils sécréteurs, les cellules sont endommagées en raison de l'explosion de la paroi cellulaire, qui serait dû à l'augmentation soudaine de la température.

La micrographie de l'extraction des fleurs de lavande par Sdf (Figure 2.3) montre que les parois sont également endommagées, et les poches contenant les essences se trouvent vidées de leur contenu et s'effondrent sur les cellules de la tête glandulaire sans se déchirer.

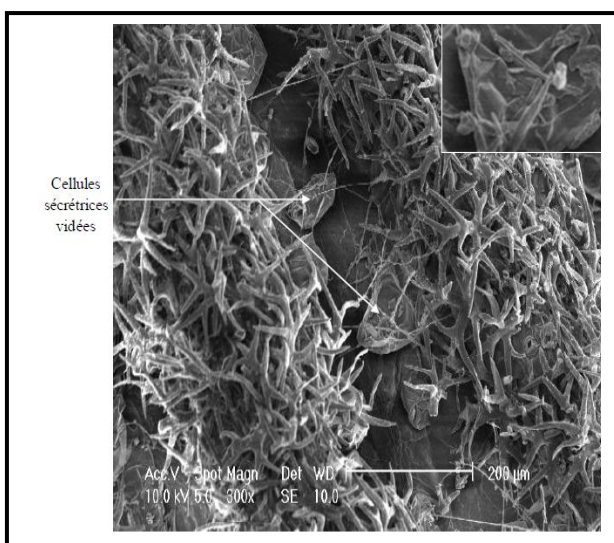


Figure 2. 2 : Structure des fleurs de lavande après extraction par MSDf (Farhat, 2010).

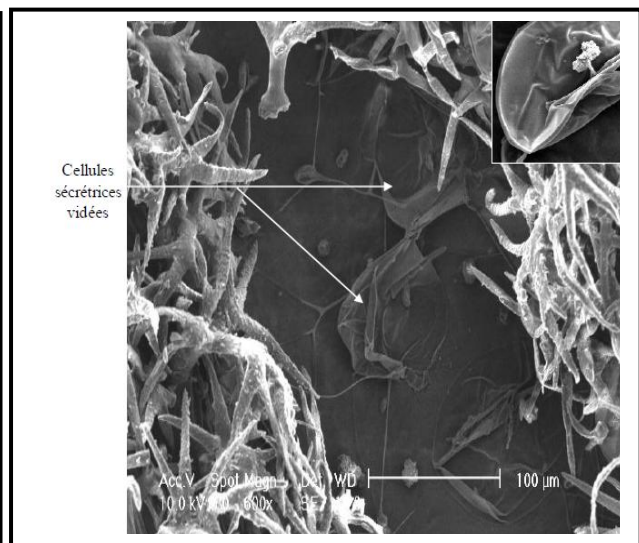


Figure 2. 3 : Structure des fleurs de lavande après extraction par Sdf (Farhat, 2010).

Un autre exemple d'extraction est celui de l'huile essentielle de carvi par une méthode d'extraction classique qui est l'hydrodistillation et une technique assistée par micro-ondes (Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité). Le balayage par microscopie électronique a montré qu'initialement l'huile était emmagasinée dans des cellules sécrétrices à l'intérieur de l'espace intercellulaire (Figure 2.4.a), après l'extraction par MHG y' a eu l'éclatement de la paroi cellulaire ce qui a conduit à l'endommagement des cellules (Figure 2.4.c).

Pour l'extraction par hydrodistillation, il a été observé que les parois cellulaires sont aussi endommagées à cause de la longue durée d'extraction (Figure 2.4.b).

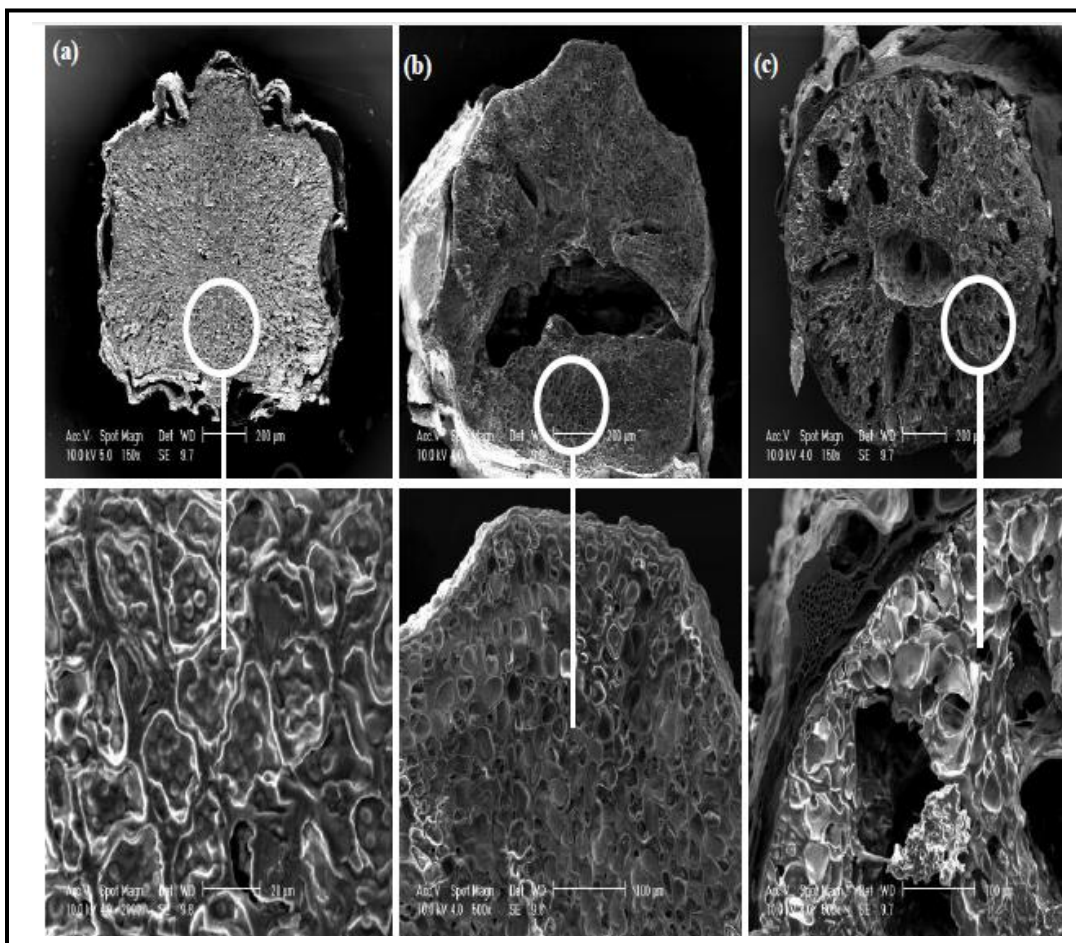


Figure 2. 4 : structure des graines de carvi avant et après extraction par HD et MDG (Farhat, 2010)

D'après les résultats précédents nous remarquons qu'après éclatement des cellules, l'huile emmagasinée dans celles-ci se libère et se dépose à la surface des particules. Cela nous a amené à penser que le phénomène d'extraction serait régi non pas par un phénomène de diffusion mais plutôt par un phénomène de surface qui serait une désorption. Et donc nous

avons pensé à modéliser les cinétiques d'extraction des huiles essentielles par des cinétiques de désorption (premier et second ordre).

2. 3. Modèle de Babu et collaborateurs (Babu & al, 2009)

Babu et ses collaborateurs (Babu et Singh, 2009) ont simulé la cinétique d'extraction par hydrodistillation des feuilles séchées et fraîches d'eucalyptus.

Un modèle du premier ordre a été testé pour simuler la cinétique d'extraction et n'a pas donné de bons résultats. Cependant, l'allure de la courbe rappelait l'allure de l'isotherme de Langmuir. Ce qui a poussé ces auteurs à s'inspirer des travaux de Naik et ses collaborateurs (Naik et al., 1989) qui ont traité l'extraction de parfums avec du CO₂ liquide.

Les hypothèses du modèle élaboré sont les suivantes :

- Pour de longues périodes de distillation, le rendement demeure constant ;
- Pour les premiers temps d'extraction, l'augmentation du rendement est linéaire :

$$y = \frac{Yt}{b+t} \quad (2.9)$$

y : rendement en huile essentielle

b est un paramètre de l'équation n'ayant pas de relation directe avec le mécanisme d'extraction.

Cependant ce modèle est une approche empirique basée sur une observation de l'allure de la courbe cinétique et non pas élaborée à partir des équations fondamentales de transfert de matière.

Nous remarquons que l'équation de ce modèle (2.9) ressemble à l'équation du modèle du second ordre (2.6) en posant : $\frac{1}{b} = q_{\infty}k_2$

De là, nous pouvons dire que le modèle empirique de Babu n'est autre qu'une cinétique d'adsorption du pseudo second ordre. Donc ce modèle qui a bien simulé les cinétiques d'extraction traduit en réalité une cinétique d'adsorption du second ordre.

Conclusion

Notant que même si les approches basées sur les phénomènes diffusionnels et celles basées sur les phénomènes de surface soient fondamentalement différentes elles peuvent aboutir dans certains cas à des équations de modèles cinétiques semblables du premier ordre. Ainsi une bonne concordance entre des résultats expérimentaux et une équation du premier ordre n'est pas en soit un indicateur sur le phénomène qui régit le processus global.

Chapitre 3:
Modélisation du
transfert de matière

Dans ce qui suit, nous essayerons d'appliquer les cinétiques d'adsorption pour modéliser le transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles et d'en tirer des conclusions. Pour se faire, nous avons choisi de travailler avec différentes plantes (exogènes, endogènes) et agrumes.

3.1. Présentation botanique des plantes étudiées

3.1.1. La lavande

Les lavandes sont des arbrisseaux à souche ligneuse, courte, rameuse, typiques de la région méditerranéenne. La lavande appartient à la famille des *Lamiacées*. Cette plante est très odorante, et porte des fleurs violacées ; les tiges sont de 20 à 50 centimètres, rameuses dès la base sont allongées grêles, blanchâtres. Les fleurs sont regroupées en épis au sommet de hampes florales. La corolle, formée à base de cinq pétales, est soudée en forme de tube et s'insère dans un calice dont les cinq sépales sont également soudés (Sahraoui, 2012).

La classification botanique de la lavande est la suivante :

- Classe : *Magnoliopsida* ;
- Famille : *Lamiacées* ;
- Genre : *Lavandula*.



Figure 3. 1 : Fleurs de lavande

3.1.2. Le romarin

Le romarin est un arbrisseau touffu de 1 à 2 m de haut, les feuilles sont linéaires, mesurant 2 à 3 cm de longueur sur 1 à 2 mm de largeur, de couleur bleu pâle ou lilas clair. Le calice est en cloche, la lèvre supérieure est ovale et les lobes de la lèvre inférieure sont lancéolés (Moyse et Paris, 1971).

Le romarin a la classification botanique suivante :

- Famille : *Lamiaceae* ;
- Genre : *Rosmarinus* ;
- Espèce : *Rosmarinus officinalis*.



Figure 3. 2 : Feuilles et fleurs de Romarin

3.1.3. Le carvi

Le carvi est une plante originaire du Moyen Orient. Elle appartient à la famille des Umbellifères. La graine de carvi est petite, et de couleur brune, son odeur est proche de celle de l'anis et elle ressemble à la graine de cumin d'où son surnom de « cousin du cumin ». Le carvi est constitué par le fruit sec, dissocié en ses méricarpes, qui ont une longueur de 3 à 6 mm et légèrement arquée, de *Carum carvi*. Les huiles essentielles sont stockées dans des structures sécrétrices (Hardman, 2006).



Figure 3. 3 : Graines de carvi

3.1.4. Graines de fenouil

Le fenouil est une plante herbacée au feuillage aromatique dont les tiges sont rameuses, lisses de 4 à 5 pieds de hauteur. Fleurs jaunes, sans involucre ni involucelles. Les graines sont ovoïdes, striées longitudinalement, d'une couleur verte pâle, d'une odeur aromatique forte et agréable et d'une saveur sucrée (Ach, 1837).



Figure 3. 4 : graines de fenouil

3.1.5. Ecorces d'oranges

L'oranger ou *Citrus sinensis* est l'espèce du genre *Citrus* la plus importante. Le fruit est de couleur jaune ou orange, l'écorce du fruit possède des poches sécrétrices contenant des essences extraites par différentes méthodes.

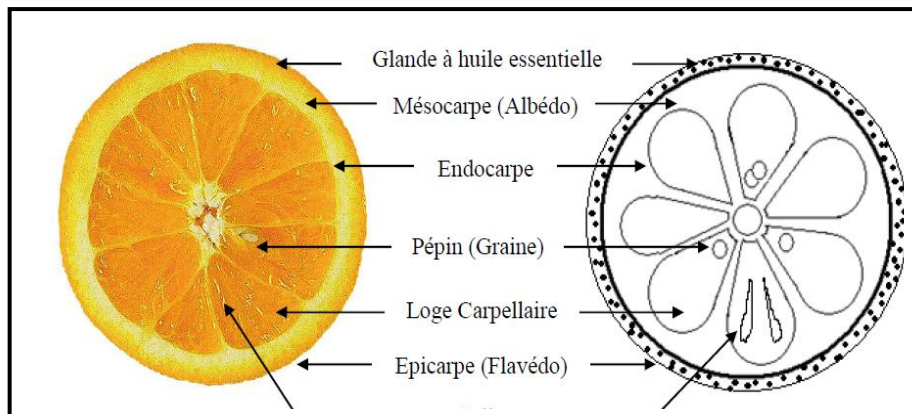


Figure 3. 5 : Coupe transversale d'une orange (Sahraoui, 2012)

3.2. Modélisation du transfert de matière

3.2.1. les fleurs de lavande

Périno-Issartier et ses collaborateurs (Périno-Issartier et al., 2013) ont publié les cinétiques d'extraction des fleurs de lavande, l'extraction a été menée avec différents procédés comme l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur, hydrodistillation assistée par micro-ondes, hydrodiffusion assistée par microondes et gravité et entraînement à la vapeur assisté par micro-ondes.

Dans ce qui suit nous procédons à la simulation des cinétiques d'extraction par les modèles : premier et second ordre.

❖ Hydrodistillation

L'hydrodistillation a été menée avec 250g de fleurs de lavande immergées dans 2L d'eau pendant 240 min, les résultats expérimentaux (Périno-Issartier et al., 2013) ainsi que nos simulations sont représentés dans le graphe ci-dessous :

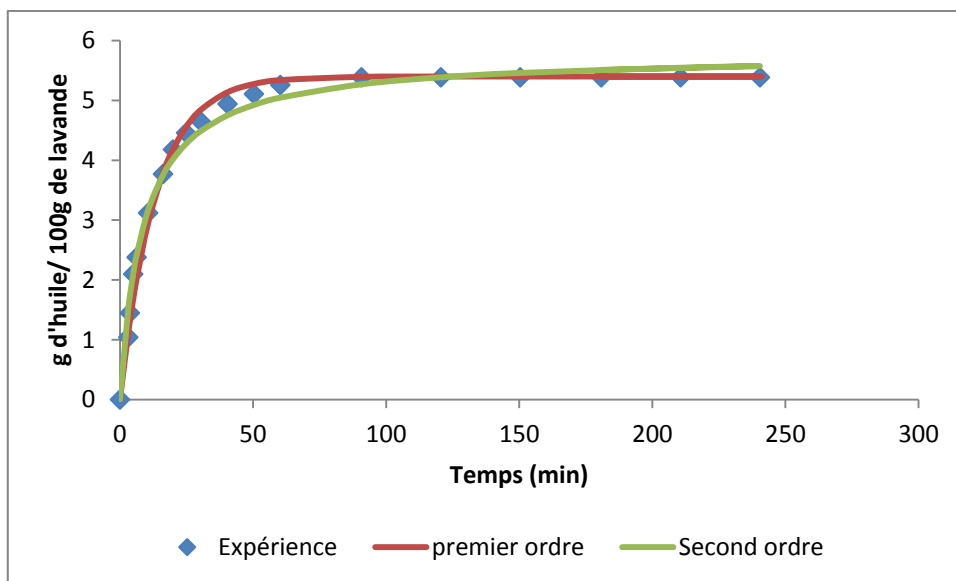


Figure 3. 6 : Simulation de l'hydrodistillation de 250g de lavande.

Les paramètres des modèles sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 3. 1 : paramètres des modèles après simulation de l'hydrodistillation de 250g de lavande.

1^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(\text{min})^{-1}$	R^2
	5.4	0.07481	0.9909
2nd ordre	y_{∞}	$k_2(\text{min})^{-1}$	R^2
	5.776	0.01988	0.9889

Nous remarquons que la courbe obtenue après simulation par le modèle du premier ordre approche correctement les points expérimentaux. Cependant, pour le modèle du second ordre nous remarquons que pour le début de l'extraction le modèle simule correctement la cinétique mais à la fin de l'extraction ceci n'est pas vérifié.

❖ Entrainement à la vapeur

L'extraction cette fois ci a été menée en utilisant un autre procédé qui est l'entraînement à la vapeur et en gardant les mêmes conditions opératoires, avec un débit de 25 g/min. Les résultats expérimentaux (Périno-Issartier et al., 2013), la simulation ainsi que les paramètres des modèles sont donnés dans ce qui suit :

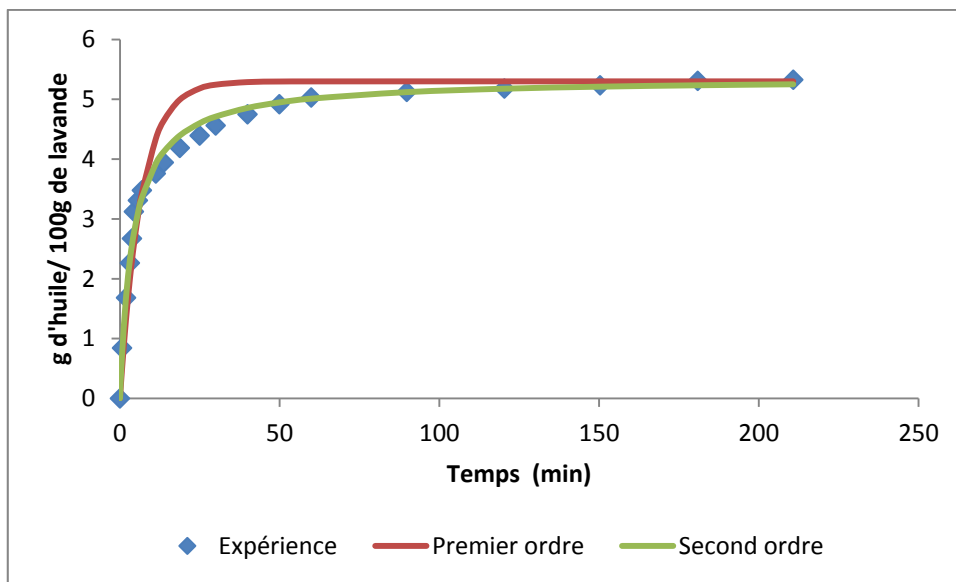


Figure 3. 7 : Simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de 250g de lavande.

Tableau 3. 2 : Paramètres des modèles après simulation de l'entraînement à la vapeur de 250g de lavande.

1^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(\text{min})^{-1}$	R^2
	5.3	0.1523	0.9157
2nd ordre	y_{∞}	$k_2(\text{min})^{-1}$	R^2
	5.353	0.04575	0.9912

Des résultats précédents, nous constatons que pour cette extraction la cinétique du second ordre a donné de meilleurs résultats, contrairement à la cinétique du premier ordre qui n'a pas bien simulé les points expérimentaux.

❖ Entraînement à la vapeur assisté par microondes

Pour ce procédé l'expérience a été menée sur 125g de fleurs de lavande, la puissance de chauffe des microondes est de 500W et le débit de vapeur est de 25 g/min.

Les résultats expérimentaux (Périno-Issartier et al., 2013) et la simulation par le modèle du premier et second ordre sont représentés dans le graphe suivant :

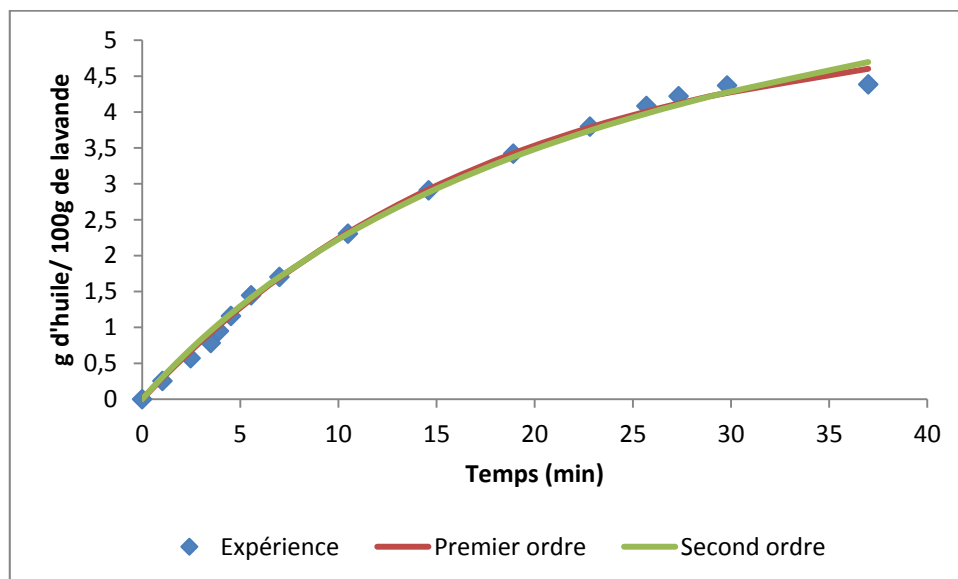


Figure 3. 8 : Simulation de l'entraînement à la vapeur assistée par micro-ondes de 250g de lavande.

Les paramètres du modèle sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 3. 3 : Paramètres des modèles après simulation de l'entraînement à la vapeur assisté par microondes de 250g de lavande.

1^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(\text{min})^{-1}$	R^2
	5.294	0.05502	0.997
2nd ordre	y_{∞}	$k_2(\text{min})^{-1}$	R^2
	7.963	0.00488	0.9949

Les deux cinétiques simulent parfaitement les points expérimentaux en début d'extraction. Toutefois, les valeurs des rendements à l'équilibre ne reflètent pas l'expérience, et paraissent nettement plus supérieurs que celles qui seraient obtenues par une extrapolation des courbes cinétiques.

❖ Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité

Pour ce procédé, 250g de lavande sont mise dans un ballon, à l'intérieur d'un four micro-onde sans ajout d'eau ou de solvant, la durée d'extraction est de 50 min.

Les résultats expérimentaux (Périno-Issartier et al., 2013) ainsi que la courbe de simulation sont représentés dans le graphe suivant :

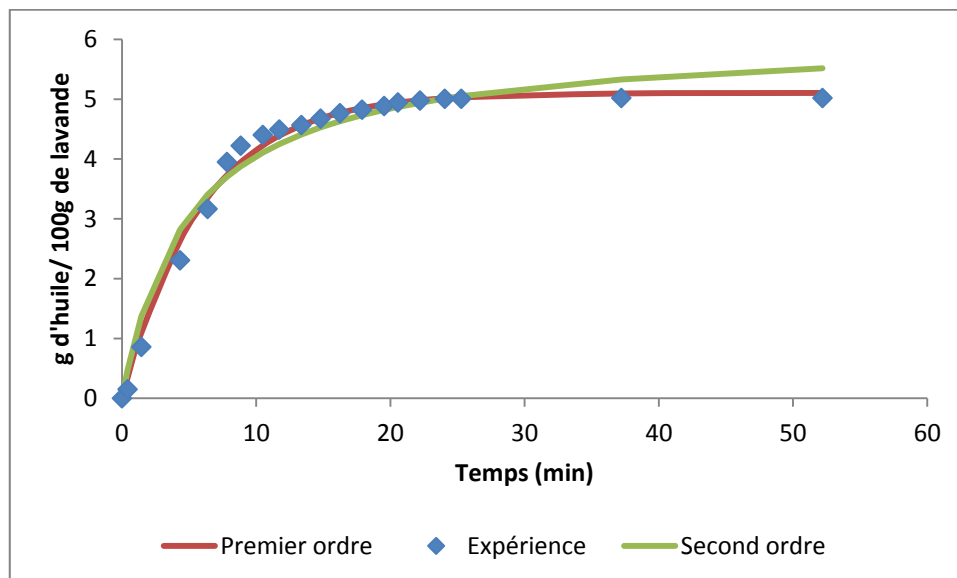


Figure 3. 9 : Simulation de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité de 250g de lavande

Tableau 3. 4 : Paramètres des modèles après simulation de l'hydrodiffusion assistée par microondes et gravité de 250g de lavande

1^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(\text{min})^{-1}$	R^2
	5.105	0.1676	0.9921
2nd ordre	y_{∞}	$k_2(\text{min})^{-1}$	R^2
	6.036	0.03362	0.9729

Dans ce cas, le modèle du premier ordre approche tous les points expérimentaux. Pour le second ordre, nous remarquons qu'il y'a concordance entre les valeurs simulées et les points expérimentaux en début d'extraction alors qu'en fin de processus un écart est constaté.

Pour l'extraction de l'huile de lavande, le modèle du premier ordre simule correctement la cinétique d'extraction pour l'hydrodistillation, qui est un procédé en batch, et aussi l'hydrodiffusion assisté par micro-ondes et gravité. Pour les autres procédés en lits fixes (entraînement à la vapeur sans et avec micro-ondes) nous remarquons que le modèle du second ordre simule bien la cinétique d'extraction. Les résultats obtenus pour cette extraction montrent que la majorité de l'huile de lavande est extraite par désorption.

3.2.2. Romarin

Cette extraction a été menée par Bousbia et ses collaborateurs (Bousbia et al., 2009) sur 500g de feuilles de romarin, par deux procédés d'extraction, le premier est l'hydrodistillation classique, le second est l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité.

❖ Hydrodistillation

Les résultats expérimentaux (Bousbia et al., 2009) et les simulations sont donnés dans ce qui suit :

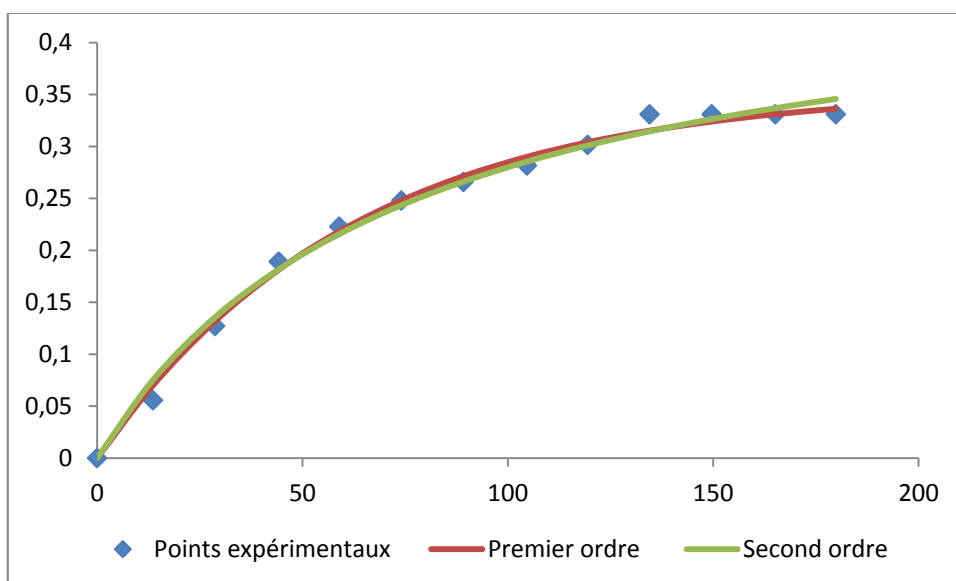


Figure 3. 10 : Simulation de l’hydrodistillation de 500g de feuilles de romarin.

Tableau 3. 5 : Paramètres des modèles après simulation de l’hydrodistillation de 500g de feuilles de romarin.

1 ^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(\text{min})^{-1}$	R^2
		0.356	0.01611
2 nd ordre	y_{∞}	k_2	R^2
		0.4898	0.02725

Les deux modèles semblent simuler correctement la cinétique d’extraction, mais la valeur du rendement à l’équilibre donnée pour la cinétique du second ordre est très élevée. Donc, pour l’extraction de l’huile de romarin la cinétique du premier ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l’évolution du rendement en fonction du temps.

3.2.3. Graines de carvi

L’extraction de l’huile de carvi a été menée par Farhat et ses collaborateurs (Farhat et al., 2010) sur 200g de graines de carvi en utilisant deux procédés d’extraction, le premier est l’hydrodistillation le second est l’hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité.

❖ L’hydrodistillation

Pour l’hydrodistillation, la matière végétale a été immergée dans 1L d’eau. Les résultats expérimentaux (Farhat et al., 2010) et la simulation par les deux modèles sont donnés dans ce qui suit :

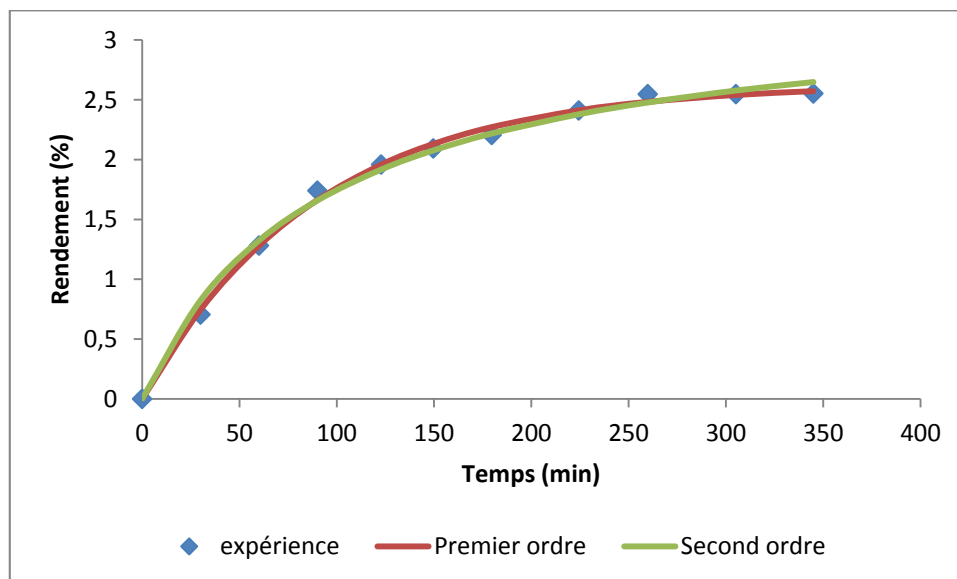


Figure 3. 11 : Simulation de l'hydrodistillation de 200g de graines de carvi

Tableau 3. 6 : Paramètres des modèles après simulation de l'hydrodistillation de 200g de graines de carvi.

1 ^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(\text{min})^{-1}$	R^2
		2.629	0.01111
2 nd ordre	y_{∞}	$k_2(\text{min})^{-1}$	R^2
		3.356	0.003232

Pour ce cas, les deux modèles semblent simuler correctement la cinétique d'extraction, sauf que le modèle du premier ordre est meilleur en termes de rendement à l'équilibre. Donc, l'extraction de l'huile des graines de carvi, qui sont endogènes, est régit par un phénomène de désorption, qui suit une cinétique du premier ordre.

3.2.4. Graines de fenouil

Cette extraction a été menée par Arpad et ses collaborateurs (Arpad et al., 2011) sur 25g de graines de fenouil. Deux types de procédés ont été utilisés, le premier, est l'hydrodistillation classique, le second est l'hydrodistillation assistée par micro-ondes.

❖ Hydrodistillation

Les résultats expérimentaux (Arpad et al., 2011) et la simulation de la cinétique pour l'hydrodistillation sont donnés dans ce qui suit :

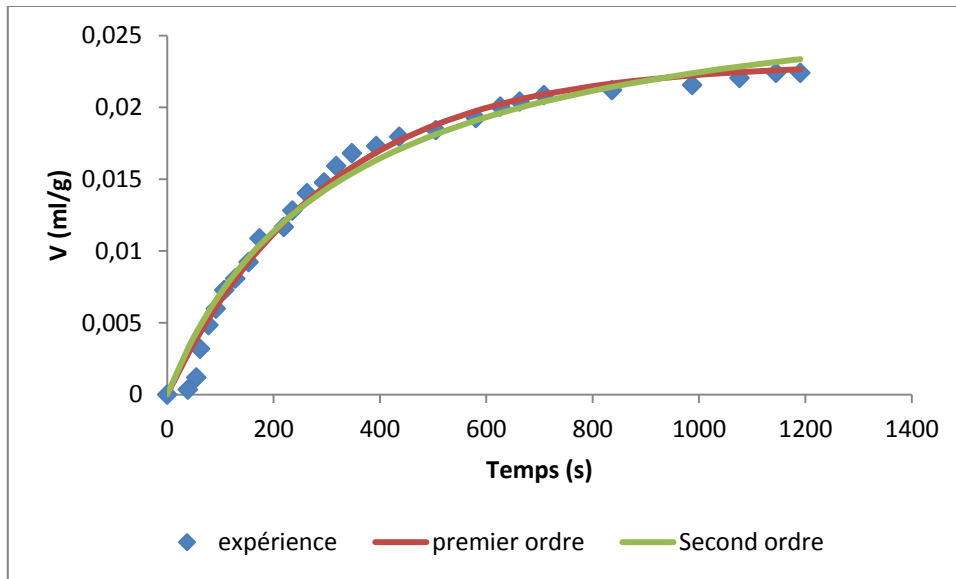


Figure 3. 12 : Simulation de l’hydrodistillation de 25g de graines de fenouil.

Tableau 3. 7 : Paramètres des modèles après simulation par hydrodistillation de 25g de graines de fenouil.

1 ^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(s)^{-1}$	R^2
		0.02309	0.003331
2 nd ordre	y_{∞}	$k_2(s)^{-1}$	R^2
		0.02967	0.1048

Les deux modèles approchent moyennement les points expérimentaux, et ne traduisent pas correctement la cinétique d’extraction, de là on peut dire que l’extraction des graines de fenouil par hydrodistillation ne se fait pas uniquement par désorption mais par la combinaison de deux phénomènes qui sont la diffusion et la désorption.

❖ **Hydrodistillation assistée par micro-ondes**

Pour l’hydrodistillation assistée par microondes, les résultats expérimentaux (Arpad et al., 2011) et les simulations sont donnés dans ce qui suit :

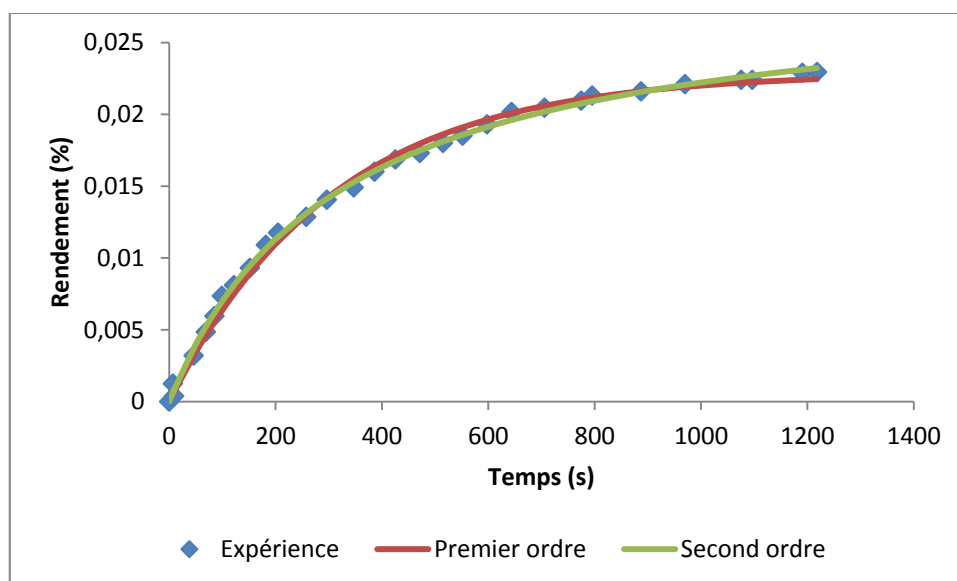


Figure 3. 13 : Simulation de l'hydrodistillation assistée par micro-onde des graines de fenouil.

Tableau 3. 8 : Paramètres des modèles après simulation de l'hydrodistillation assistée par micro-ondes des graines de fenouil.

1^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(s)^{-1}$	R^2
	0.02289	0.00326	0.9964
2nd ordre	y_{∞}	$k_2(s)^{-1}$	R^2
	0.0293	0.1072	0.9985

Pour cette extraction le modèle du second ordre simule correctement les points expérimentaux, ce qui nous mène à dire que l'extraction des graines de fenouils par hydrodistillation assistée par micro-ondes se fait par une désorption qui est régie par une cinétique du second ordre.

D'après les résultats obtenus, nous constatons que l'extraction assistée par micro-ondes favorise les phénomènes de désorption, car le chauffage par micro-ondes conduit à l'explosion de la paroi cellulaire et à la libération de l'huile emmagasinée, qui se déposera sur la surface des particules solides.

Pour ce qui est des dépôts exogènes, nous remarquons une différence entre les résultats de la simulation pour le modèle du premier et second ordre. Et les rendements à l'équilibre donnés par le modèle du second ordre paraissent plus élevés que ceux qui peuvent être atteints expérimentalement. Pour ce qui est des plantes à dépôts endogènes, il ressort de cette étude que l'adoption des modèles premier et second ordre aussi bien dans le cas des procédés

classiques que dans le cas de ceux assistés par micro-ondes les résultats de la simulation concordent parfaitement avec les points expérimentaux.

3.2.5. Ecorces de citron

Bousbia et ses collaborateurs (Bousbia et al., 2009) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de 500g d'écorces de citron avec l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité. La puissance utilisée est de 500W pendant 15 min. Les résultats de la cinétique ont été comparés avec ceux obtenus par l'hydrodistillation classique de la même masse de matière végétale, immergée dans 3l d'eau.

❖ Hydrodistillation

Les résultats expérimentaux (Bousbia et al., 2009) ainsi que la simulation des cinétiques pour l'hydrodistillation sont présentés dans ce qui suit :

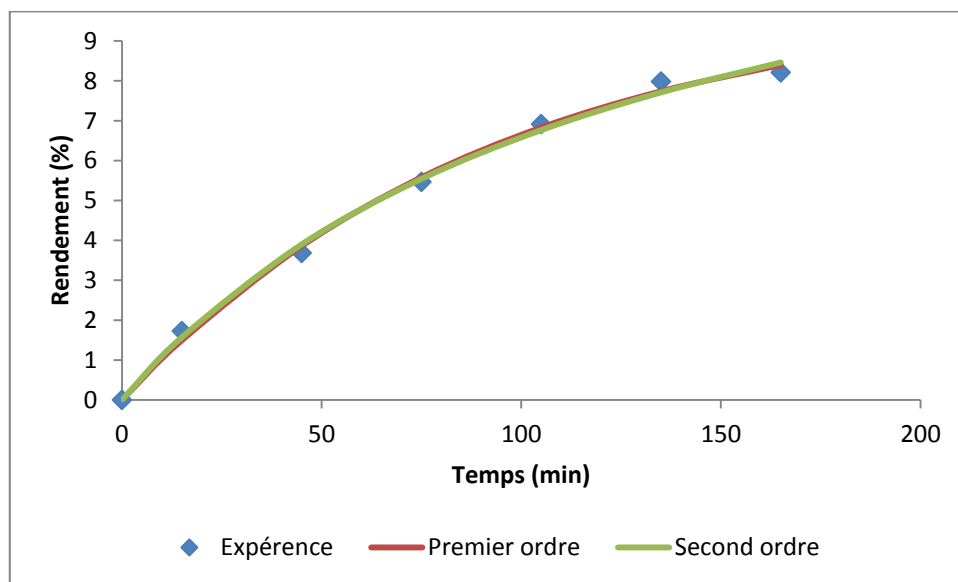


Figure 3. 14 : Simulation de l'hydrodistillation de 500g d'écorces de citron.

Tableau 3. 9 : Paramètres des modèles après simulation de l'hydrodistillation de 500g d'écorces de citron.

1^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(\text{min})^{-1}$	R^2
	10.16	0.01062	0.9967
2nd ordre	y_{∞}	$k_2(\text{min})^{-1}$	R^2
	15.08	0.00051	0.9961

❖ L'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité

Les résultats expérimentaux et la simulation pour cette extraction sont représentés dans le graphe suivant :

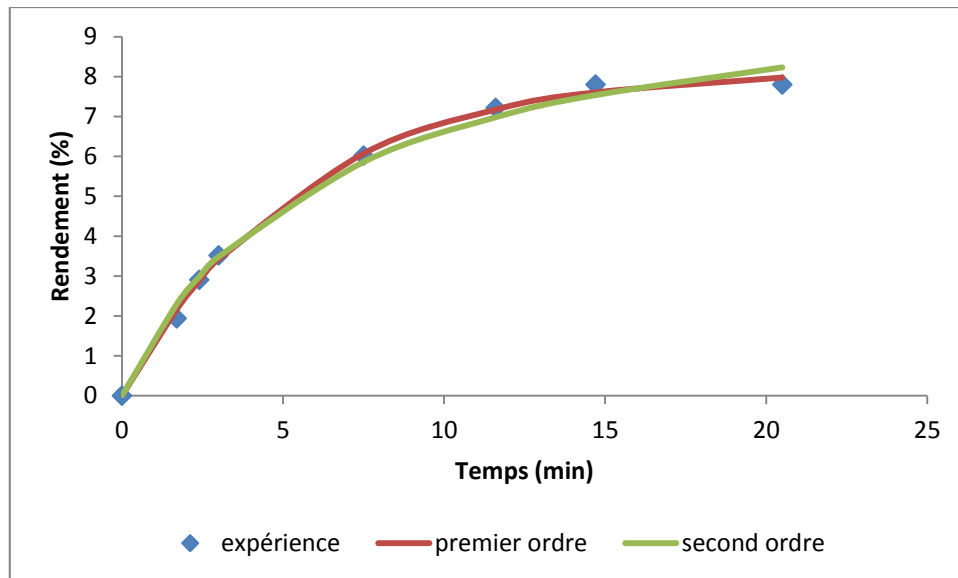


Figure 3. 15 : Simulation de l'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité de 500gd'écorces de citron.

Tableau 3. 10 : Paramètres des modèles après simulation de l'hydrodiffusion assistée par microondes et gravité de 500g d'écorces de citron

1 ^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(\text{min})^{-1}$	R^2
	8.178	0.1808	0.9978
2 nd ordre	y_{∞}	$k_2(\text{min})^{-1}$	R^2
	10.74	0.0149	0.9924

Pour cette extraction, les deux modèles semblent simuler correctement les points expérimentaux, que se soit pour l'hydrodistillation ou l'hydrodiffusion assistée par microondes et gravité. Cependant, les valeurs des rendements à l'équilibre, données par ce modèle paraissent élevées.

3.2.6. Ecorces d'oranges

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

❖ **Entrainement à la vapeur**

Les résultats expérimentaux (Farhat et al., 2011) et la simulation par les deux modèles sont représentés dans le graphe et le tableau suivants :

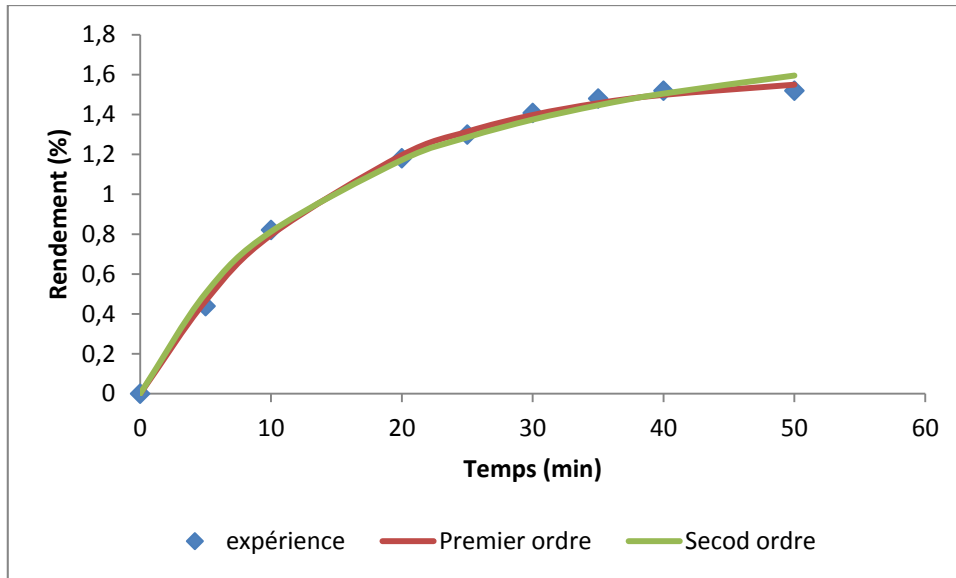


Figure 3. 16 : Simulation de l’entraînement à la vapeur de 250g d’écorces d’orange.

Tableau 3. 11 : Paramètres des modèles après simulation de l’entraînement à la vapeur de 250g d’écorces d’orange.

1 ^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(\text{min})^{-1}$	R^2
		1.601	0.06874
2 nd ordre	y_{∞}	$k_2(\text{min})^{-1}$	R^2
		2.102	0.02997

❖ **Entrainement à la vapeur assistée par micro-ondes**

Les résultats expérimentaux (Farhat et al., 2011) et la simulation sont donnés dans ce qui suit :

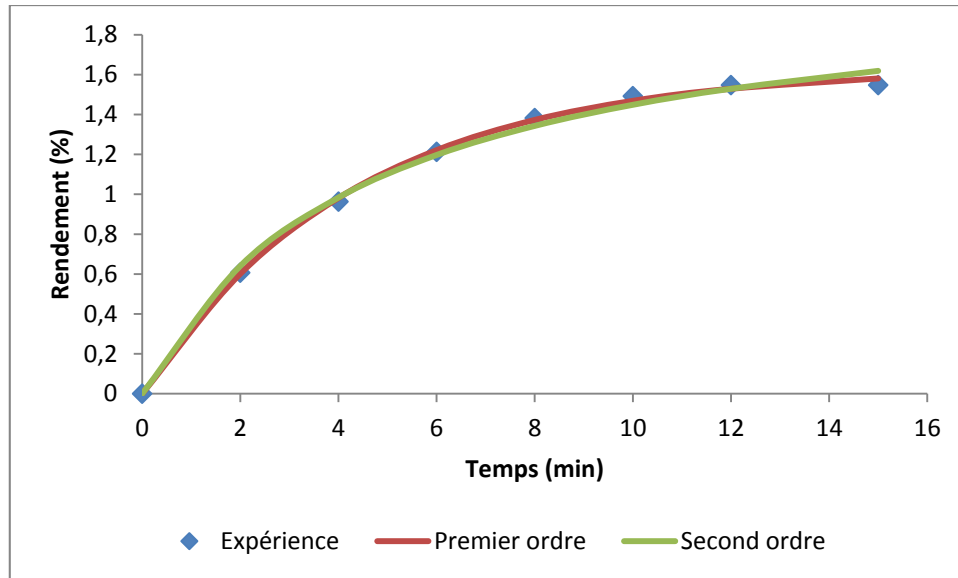


Figure 3.17 : Simulation de l'entraînement à la vapeur assistée par micro-ondes de 250g d'écorces d'orange.

Tableau 3.12 : Paramètres des modèles après simulation de l'entraînement à la vapeur assistée par micro-ondes de 250g d'écorces d'oranges.

1^{er} ordre	y_{∞}	$k_1(\text{min})^{-1}$	R^2
		1.633	0.2296
2nd ordre	y_{∞}	$k_2(\text{min})^{-1}$	R^2
		2.116	0.1026

Pour cette extraction, les deux modèles approchent correctement les points expérimentaux. Cependant, les rendements à l'infini donnés pour les deux cinétiques diffèrent, surtout pour le second ordre ou les rendements paraissent très élevés, cela pourrait être dû au fait que l'extraction n'a pas été menée jusqu'à épuisement de la matière végétale.

Nous remarquons que pour les agrumes (écorces d'oranges et écorces de citron), les cinétiques d'extraction suivent toujours une allure exponentielle négative. Ceci est valable pour tous les procédés d'extraction. De là nous pouvons déduire que l'extraction des agrumes est une désorption qui suit une cinétique du premier ordre.

Conclusion

A la lumière des résultats précédents, nous pouvons conclure que l'extraction des huiles de certaines plantes pourrait être régie par un phénomène de surface, alors que la quasi-totalité des travaux dans le domaine n'évoquent que les phénomènes de diffusion.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous avons appliqué les cinétiques du premier et second ordre pour simuler les rendements en huile en fonction du temps. Cette approche de modélisation est basée sur le fait qu'après l'explosion des cellules sécrétrices, l'huile se dépose à la surface des particules solides et est transférée vers la phase fluide suite à une désorption.

La simulation des cinétiques d'extraction des deux plantes exogènes : lavande et romarin a montré que pour l'hydrodistillation, le modèle du premier ordre simule parfaitement la cinétique, pour l'entraînement à la vapeur sans et avec micro-ondes c'est le second ordre qui simule correctement les cinétiques d'extraction.

Pour l'extraction des graines nous avons pris l'exemple du carvi et des graines de fenouil, l'hydrodistillation du carvi est régie par un phénomène de désorption décrit par une cinétique du premier ordre, contrairement à l'extraction des graines de fenouil qui n'est pas régie par désorption, sauf pour l'extraction assistée par micro-ondes, ce qui nous mène à dire que l'utilisation des micro-ondes favorise les phénomènes de surface.

Dans le cas des agrumes, nous avons choisi d'étudier le cas des écorces d'orange et de citron. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que la cinétique d'extraction des agrumes est mieux décrite par le modèle du premier ordre, et cela est valable quelque soit la technique d'extraction vu qu'il donne des rendements à l'équilibre plus proches de la réalité comparés à ceux obtenus avec le modèle du second ordre.

L'étude des cinétiques d'extraction est une étape importante dans l'étude des procédés, elle permet d'assurer la transposition des résultats de la recherche à l'échelle industrielle.

Ce travail est une première approche dans un nouveau concept de modélisation des cinétiques d'extraction, qui est basée sur des phénomènes de surface. L'étude réalisée, est une initiation pour la suite des travaux dans ce domaine et mérite d'être complétée par les cinétiques d'autres espèces, ce qui peut faire l'objet de travaux futurs.

Bibliographie

-A-

Ach, R.(1837) Nouveaux éléments de botanique et de Physiologie végétale avec le tableau méthodique des familles naturelles. Bruxelles.

Arpad, K., Csaba,A., Tănase D., et Erika,V.(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.K, Singh, B. (2009). Simulation of Eucalyptus cinerea oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production. *Biochemical Engineering Journal 44 226–231.*

Bousbia, N., Vian M.A., Ferhat, M.A., Emmanuel P., Meklati, B.Y., 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.*

Bousbia, N., Vian M.A., Ferhat M.A., Meklati B.Y., et Chemat, F. (2009). A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity. *Journal of Food Engineering 90 409–413.*

-C-

Chemat, F., Vian M., et Visioni, F. (2008) Microwave hydrodiffusion for isolation of natural products. Brevet Européen, EP 1955749.

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. (2010) Vapodiffusion assistée par microonde: Conception, Optimisation et Application. Thèse de doctorat. Université d'Avignon et des pays de Vaucluse & L'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès.

Farhat, A., Ginies C., Romdhane M., et Chemat F. (2009). Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy Experimental and theoretical study. *Journal of Chromatography A, 5077–5085.*

Farhat, A., Anne-Sylvie, F.T., El Maataoui M., Maingonnat J.F., Mehrez, R., et Chemat F. (2011). Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: Kinetic data, extract's global yield and mechanism. *Food Chemistry 125 255–261.*

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.

Fernandez, X., et Cassale, A. (2012) Eaux florales et hydrolats -Obtention, composition, conservation et applications. *Techniques de l'ingénieur*, p2645.

-H-

Hardman, R. (2006). Medicinal and Aromatic plants- Industrial Profiles. Vol. Volume: 7:Caraway. Amsterdam.

Hinz, C. (2001) Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99, 225-243.

-K-

Kimball, D. (1999). Citrus Processing: A complete guide, 2eme édition .(Apsen Publication).

-L-

Limousin, G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., et Krimissa M. (2007) Sorption isotherme: A review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22, 249-275.

Lucchesie, M- E. (2005). Extraction sans solvant assistée par microondes Conception et application à l'extraction des huiles essentielles. Thèse de doctorat (Université de la Réunion).

-M-

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

Moyse, H., et R.R Paris. (1971) Matière médicale Tome II. Paris: Masson.

-N-

NAIB, N. (2006). Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister. Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.

Naik, S.N, Lentz, H., Maheshwari, R.C. (1989). Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid-vapor equilibrium conditions. *Fluid Phase Equilibria*.

-P-

Périno-Issartier, S., Ginies, 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. (2012) Mise au point d'un nouveau procédé d'extraction d'huiles essentielles assisté par microondes: Application à la valorisation des plantes locales et comparaison avec les procédés conventionnels. *Thèse de Doctorat*. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

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

-W-

Weber, W.J, et Morris J.C. (1962) Advances in water pollution research: removal of biologically-resistant pollutants from waste waters by adsorption. Vol. Pergamon press, Oxford, pp. 213-266.