

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique – Alger
Département de Génie Chimique



Mémoire de Master

Thème

Modélisation du transfert de matière dans les procédés
d'extraction des huiles essentielles assistés par
microondes

Dirigé par :

Pr. BENYOUSSEF E-H

Présenté par :

BELBLIDIA Neila Besma

Soutenu devant le jury composé de :

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

Juin 2015

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire 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, sans qui ce travail n'aurait pu se faire.

Tout d'abord, je tiens à remercier monsieur E-H Benyoussef, enseignant et encadreur de m'avoir aidé à accomplir ce travail. Je lui exprime mon immense reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée, sa présence, sa disponibilité ainsi que pour ses judicieux conseils..

J'exprime ma profonde gratitude à madame R.Derriche, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique de me faire l'honneur de présider ce jury et de m'avoir tant appris durant ces années au sein du département.

Mes vifs remerciements vont à madame F.Souahi, professeur, et madame F.Kies, maître de conférences, à l'Ecole Nationale Polytechnique, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je vous remercie également pour vos conseils et votre bienveillance.

Enfin, je clôture ces remerciements en adressant mes respects les plus profonds à tous les professeurs du département du génie chimique sans oublier Radia, qui ont toujours répondu présents ces trois dernières années.

Dédicaces

Ce modeste travail est le fruit de cinq durs mais merveilleuses années d'études.

Je le dédie en tout premier lieu aux personnes sans qui tout cela n'aurait été possible. Les personnes qui ont fait de moi ce qui je suis aujourd'hui, celles qui ont partagé mes joies, mes rires, mes larmes, et qui ont dû supporter mes humeurs. Les personnes qui ont vécu au plus près ces cinq années (et bien plus), celles qui, sans leurs encouragements sans limite, leur confiance, leur amour, leur présence et leur conseils, tout ce que j'aurais accompli dans ma vie n'aurait de sens. A mes modèles dans la vie, Maman et Papa c'est dans votre fierté que je puise ma force.

A ma sœur Nadjet et mon autre sœur Sarah, qui m'ont toujours encouragée et n'ont cessé de croire en moi. A mon frère Nazim, qui a toujours été là pour moi et m'a éclairé de ses conseils avisés. A Léia, qui, sans même le savoir, est ma source de bonheur. A Imène, qui m'a toujours soutenue. A ma « petite sœur » Yasmine, celle qui a toujours répondu présente, même à des milliers de kilomètres. A Hanane, qui m'a toujours redonné le sourire. Enfin à toute ma famille qui a toujours été là pour moi. Vous êtes ma source de motivation.

A Nawel, mon amie, ma confidente, cette belle surprise qui a bouleversé ma vie et sans qui ces cinq années n'auraient, incontestablement pas été les mêmes.

A mon autre famille, ces merveilleuse personnes que j'ai eu la chance de côtoyer durant ces années et qui ont embelli mon quotidien: Ilhem, Amine HB, Nazim, Issam, Mahrez, Amine Bob, Housseem, Anis, Salim, et Ramzi. Merci pour le bonheur que vous m'apportez.

Enfin, comment pourrais-je finir ces dédicaces sans citer la personne qui d'aussi loin que je me souviens a été ma binôme dans la vie. Celle qui a toujours su trouver les mots pour m'encourager, celle qui a toujours été là, mon alliée, la meilleure de tous les binômes, Naila. Merci pour ces merveilleuses 10 années, ou plus !

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

Je ne saurais jamais assez vous remercier pour tout ce que vous faites pour moi.

Neila Bisma Belblidia

ملخص

نمذجة نقل المادة في عمليات إستخلاص الزيوت الاساسية المساندة بالامواج الميكرومترية

هذا العمل يتعلق بنمذجة نقل المادة في عمليات إستخلاص الزيوت الاساسية المساندة بالامواج لميكرومترية. اولاً، وضعت مراجعة للطرق إستخلاص الزيوت الاساسية المساندة بالامواج الميكرومترية و للنماذج الموصفة للإستخلاص الزيوت الاساسية في عمليات الإستخلاص التقليدية. ثانياً، تم نمذجة الإسخلاص في حالة الطرق المساندة بالامواج الميكرومترية ثم تم التحقق من صحتها

الكلمات الإفتتاحية الزيوت الاساسية، إستخلاص الزيوت الاساسية، الطرق المساندة بالامواج الميكرومترية، نمذجة، نقل المادة

Résumé

Modélisation du transfert de matière dans les procédés assistés par microondes

Le travail entrepris consiste en la modélisation du transfert de matière lors des procédés assistés par microondes. Dans un premier temps, une revue des techniques d'extraction d'huiles essentielles assistées par microondes ainsi que des modèles de transfert de matière développés pour les procédés classiques a été faite. En second lieu, des modèles décrivant les cinétiques d'extraction pour les procédés assistés par microondes ont été développés en se basant sur les observations de ces cinétiques. Ces modèles ont été ensuite simulés pour la validation.

Mots clés: Huiles essentielles, extraction des huiles essentielles, procédés assistés par microondes, modélisation du transfert de matière

Abstract

This work aims to study mass transfer modeling in microwave assisted extraction processes. First, a general review of the different microwave assisted extraction techniques is given, as well as a review of the different mass transfer models developed until now. Secondly, based on the observation of the kinetic curves, models describing the extraction process of essential oil during microwave assisted techniques have been developed and verified through simulation.

Key words : Essential oil, Essential oil extraction, mass transfer modeling, microwave assisted techniques.

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I: Extraction assistée par microondes des huiles essentielles

I.1. Techniques d'extraction assistées par microondes.....2

I.1.1 Hydrodistillation assistée par microondes2

I.1.2 Entraînement à la vapeur assisté par microondes.....3

I.1.3 Extraction sans solvant assistée par microondes.....4

I.1.4 Hydrodiffusion assistée par microondes et gravité5

I.1.5 Vapodifusion assistée par microondes.....7

I.1.6 Entraînement à l'air assisté par microondes.....7

I.1.7 L'hydrodistillation assistée par microondes sous pression réduite.....8

I.2. Conclusion.....9

Chapitre II: Modèles de transfert de matière

Liste des symboles.....10

II.1 Modèle du premier ordre de Koul et collaborateurs (Koul & aln 2004).....14

II.2 Modèle de Milojevic et collaborateurs (Milojevic & al, 2008).....15

II.3 Modèle de Sovová & Aleksovski (Sovová & aleksovski, 2006).....15

II.4 Modèle de Milojevic et collaborateurs (Milojevic & al, 2013).....19

II.5 Modèle de Benyoussef et collaborateurs (Benyoussef & al, 2002).....21

II.6 Modèle de Babu et collaborateurs (Babu & al, 2009).....22

II.7 Modèle de Cassel et collaborateurs (Cassel & al, 2009).....23

II.8 Modèle de Benyoussef et collaborateurs (Benyoussef & al, 2013).....24

II.9 Conclusion.....25

Chapitre III: Modélisation du transfert de matière

| | |
|--|-----------|
| Liste des symboles..... | 26 |
| III.1 Premier modèle..... | 28 |
| III.1.1 Présentation du modèle..... | 28 |
| III.1.2 Validation du modèle..... | 30 |
| III.2 Second modèle..... | 33 |
| III.2.1 Présentation du modèle..... | 33 |
| III.2.2 Validation du modèle..... | 34 |
| III.3 Troisième modèle..... | 40 |
| III.3.1 Présentation du modèle..... | 42 |
| III.3.2 Validation du modèle..... | 44 |
| III.4 Conclusion..... | 44 |
| Conclusion générale..... | 45 |
| Bibliographie | |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 Schéma du dispositif d'hydrodistillation assistée par microondes (Rostagno & Prado, 2013)..... | 3 |
| Figure I.2 Schéma du dispositif d'entraînement à la vapeur assisté par microondes (Rostagno & Prado, 2013)..... | 4 |
| Figure I.3 Schéma de la SFME (Lucchesie, 2005)..... | 5 |
| Figure I.4 Schéma de l'hydrodiffusion assistée par microondes et gravité (Rostagno & Prado, 2013)..... | 6 |
| Figure I.5 Dispositif pour la vapodiffusion assistée par microondes (Farhat, 2010)..... | 7 |
| Figure I.6 Schéma du dispositif d'entraînement à l'air assisté par microondes (Lucchesie, 2005)..... | 8 |
| Figure I.7 Schéma du dispositif d'hydrodistillation assistée par microondes sous pression réduite (Lucchesie, 2005)..... | 9 |
| | |
| Figure III.1 Courbe de simulation du 1 ^{er} modèle appliqué à la vapodiffusion des fleurs de lavande, puissance de microondes P=200W..... | 30 |
| Figure III.2 Courbe de simulation du 1 ^{er} modèle appliqué à la vapodiffusion des fleurs de lavande, puissance de microondes P=100W..... | 31 |
| Figure III.3 Courbe de simulation du 1 ^{er} modèle appliqué à la vapodiffusion des fleurs de lavande, puissance de microondes P=50W..... | 32 |
| Figure III.4 Courbe de simulation du 1 ^{er} modèle appliqué à la distillation sèche assistée par microondes des écorce de citron..... | 33 |
| Figure III.5 Courbe de simulation du 2 ^{ème} modèle appliqué à l'extraction assistée par microondes des graines de nigelle..... | 35 |
| Figure III.6 Courbe de simulation du 2 ^{ème} modèle appliqué à la vapodiffusion assistée par microondes des fleurs de lavande pour P=50W et P=100W..... | 36 |
| Figure III.7 Courbe de simulation du 2 ^{ème} modèle appliqué à la vapodiffusion assistée par microondes d'écorces d'orange..... | 37 |
| Figure III.8 Courbe de simulation du 2 ^{ème} modèle appliqué à l'extraction assistée par microondes des écorces de citron..... | 38 |
| Figure III.9 Courbe de simulation du 2 ^{ème} modèle appliqué à l'hydrodistillation assistée par microondes des feuilles de thym..... | 39 |

| | |
|--|----|
| Figure III.10 Courbe de simulation du 2 ^{ème} modèle appliqué à l'hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilles de romarin..... | 40 |
| Figure III.11 Courbe de simulation du 3 ^{ème} modèle appliqué à l'hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilse romarin..... | 43 |
| Figure III.12 Courbe de simulation du 3 ^{ème} modèle appliqué à l'hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilles de romarin..... | 44 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau III.1 paramètres du 1 ^{er} modèle simulé pour la vapodiffusion des fleurs de lavande P=200W..... | 30 |
| Tableau III.2 paramètres du 1 ^{er} modèle simulé pour la vapodiffusion des fleurs de lavande P=100W..... | 31 |
| Tableau III.3 paramètres du 1 ^{er} modèle simulé pour la vapodiffusion des fleurs de lavande P=50W..... | 31 |
| Tableau III.4 paramètres du 1 ^{er} modèle simulé pour la distillation d'écorces de citron assistée par microondes (MAD)..... | 32 |
| Tableau III.5 paramètre du 2 ^{ème} modèle simulé pour l'extraction assistée par microondes des graines de nigelles..... | 34 |
| Tableau III.6 paramètres du 2 ^{ème} modèle simulé pour la vapodiffusion des fleurs de lavande P=50W et P=100W..... | 35 |
| Tableau III.7 paramètres du 2 ^{ème} modèle de la vapodiffusion assisté par microondes des écorces d'orange..... | 36 |
| Tableau III.8 paramètres du 2 ^{ème} modèle simulé pour l'extraction assistée par microondes des écorces de citron..... | 37 |
| Tableau III.9 paramètres du 2 ^{ème} modèle simulé pour l'hydrodistillation assistée par microondes des feuilles de thym..... | 38 |
| Tableau III.10 paramètres du 2 ^{ème} modèle simulé pour l'hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilles de romarin..... | 39 |
| Tableau III.11 paramètres du 3 ^{ème} modèle simulé pour l'hydrodistillation assistée par microondes des feuilles de thym..... | 42 |
| Tableau III.12 paramètres du 3 ^{ème} modèle simulé pour l'hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilles de romarin..... | 43 |

Introduction générale

La modélisation a pour objet la formulation mathématique d'un phénomène physique. Une fois le phénomène modélisé, il peut être étudié sous différentes conditions sans faire appel aux expériences, ce qui offre un gain de temps et une économie de moyens considérables. Elle permet, à travers la prédiction du comportement des systèmes, l'optimisation de ces derniers mais aussi le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote ou industrielle.

Le transfert de matière entre en jeu dans la majorité des procédés de l'industrie chimique, puisqu'il représente la base des opérations unitaires, opérations clés du génie des procédés. Dans l'extraction des huiles essentielles, le transfert de matière entre une phase solide et une phase fluide (vapeur d'eau ou eau en ébullition) est le phénomène principal mis en jeu, il inclut plusieurs mécanismes qui doivent être connus pour permettre une bonne modélisation. Le transfert de matière a longtemps fait l'objet d'études de modélisation, ainsi, plusieurs modèles ont été développés pour traduire ce phénomène. Chaque modèle proposé repose sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices et a soit un fondement théorique (loi de la diffusion de Fick) ou une origine empirique. Les modèles publiés, concernant principalement des cinétiques d'extraction obtenues pour des procédés classiques très répandus, présentent une ou plusieurs constantes de temps, ou encore ont la forme de l'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Ces dernières années, des procédés intensifiés, notamment assistés par microondes, ont fait leur apparition pour remplacer les procédés classiques. Ceci dit, la modélisation du transfert de matière dans ce type de procédé n'a pas encore été beaucoup développée.

Dans ce travail nous étudierons le transfert de matière lors des procédés assistés par microondes. Il s'agira, en premier lieu, de faire un état de l'art des différents modèles existants. Puis en se basant sur l'étude de ces modèles nous avons proposé pour traduire les cinétiques d'extraction dans les procédés assistés par microondes des modèles dont nous avons également testé la validité.

Chapitre I :
Procédés
d'extraction assistés
par microondes

L'intensification des procédés d'extraction des huiles essentielles à travers l'utilisation des microondes a connu un grand essor ces dernières années et tous les procédés classiques d'extraction ont été repensés pour intégrer cette nouvelle technologie. Dans ce qui suit ces différentes techniques sont revues ainsi que les résultats qu'elles ont donnés.

I.1 Techniques d'extractions assistées par microondes

L'extraction assistée par microondes a vu le jour il y a quelques années (1990) et plusieurs techniques ont été développées par la suite et incluent toutes une irradiation de la matière végétale, en contact ou non avec un solvant, via l'utilisation d'un four à microondes. Les tests menés moyennant ces procédés ont prouvé leur efficacité dans la diminution des temps d'extraction ainsi que des quantités de solvants mis en jeu.

Contrairement à l'extraction classique, l'extraction assistée par microondes est le résultat d'un changement de la structure cellulaire de la matière végétale dû à l'exposition aux ondes. Ceci permet de faciliter la libération de l'huile essentielle et son extraction. De plus, le chauffage dans cette technique est très différent du chauffage conventionnel. En effet, alors que le transfert de chaleur conventionnel est le résultat d'une convection et/ou d'une conduction, lors de l'utilisation des microondes c'est l'agitation des dipôles (rotation des dipôles et conduction ionique) présents dans le soluté et le solvant qui est à l'origine du chauffage (Veggi & al, 2013). De ce fait, le transfert de chaleur n'a plus lieu de l'extérieur vers l'intérieur de la matière végétale, mais dans le sens inverse.

Lors de l'extraction des huiles essentielles assistée par microondes, les deux phénomènes de transferts, de chaleur et de matière, ont lieu dans la même direction. Ceci serait à l'origine de l'accélération du procédé et de l'augmentation des rendements (Veggi & al, 2013).

I.1.1 Hydrodistillation assistée par microondes MWHD

L'hydrodistillation assistée par microondes MWHD (Microwave Hydro-distillation), est une technique entièrement basée sur l'hydrodistillation et utilise le même dispositif que celle-ci. La seule différence réside dans le chauffage, puisque dans cette technique le ballon contenant l'eau ainsi que la matière végétale est placée au sein d'un four à microondes (Figure I.1), le réfrigérant et le décanteur sont eux placés à l'extérieur du four.

Les microondes assurent ainsi un chauffage rapide de l'eau et par conséquent un temps d'extraction moins important que celui d'une opération d'hydrodistillation classique avec une même composition de l'huile (Chemat & Lucchesie, 2005)

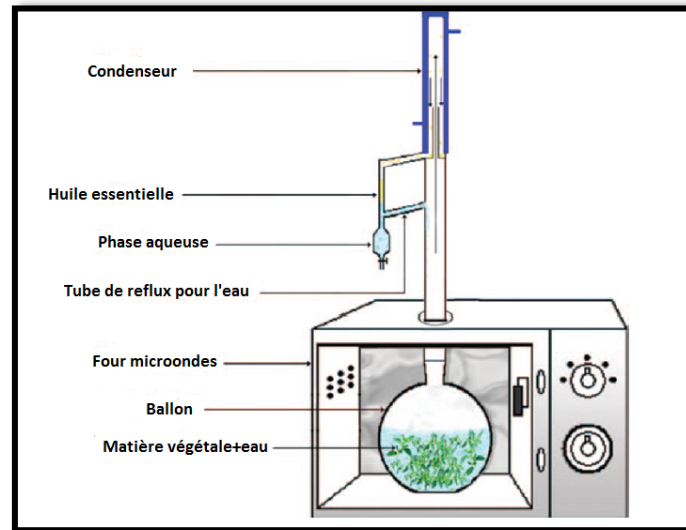


Figure I. 1 Schéma du dispositif d'hydrodistillation assistée par microondes (Rostagno & Prado, 2013)

I.1.2 Entraînement à la vapeur assisté par microondes

L'entraînement à la vapeur assisté par microondes MWSD (Microwave steam distillation) a été développé, mis au point et testé par Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui & al,2008). Cette technique est entièrement basée sur le principe de l'entraînement à la vapeur à la seule différence que la colonne contenant la matière végétale est placée dans un four à microondes. Le reste du dispositif, lui, se trouve à l'extérieur du four (Figure I.2).

L'appareil a été testé pour l'extraction des huiles essentielles à partir des fleurs de Lavande et comparé au procédé classique. Les résultats ont mis en évidence une importante diminution du temps d'extraction passant de 30 mn pour le procédé classique à 6 mn pour le procédé assisté par microondes. L'analyse des produits obtenus a montré que la composition de l'huile essentielle était identique pour les deux techniques. Une analyse de la matière végétale a montré que les glandes contenant l'huile essentielle s'ouvraient plus rapidement dans le cas du traitement par microondes (Sahraoui & al,2008), ce qui justifierait la diminution du temps d'extraction.

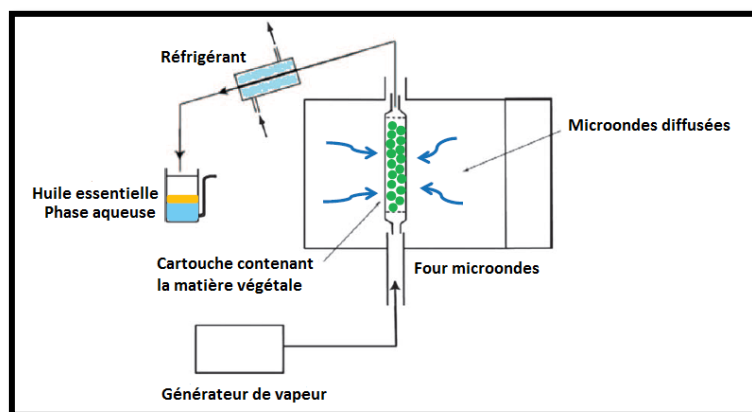


Figure I. 2 Schéma du dispositif d'entraînement à la vapeur assisté par microondes (Rostagno & Prado, 2013)

I.1.3 Extraction sans solvant assisté par microondes

L'extraction sans solvant assistée par microondes SFME (Solvent free microwave extraction), a été élaborée et testée par Lucchesie et ses collaborateurs (Chemat & al, 2004). Elle consiste à mettre la matière végétale fraîche dans un réacteur se trouvant dans un four à microondes, sans solvant ni eau. Les molécules d'eau naturellement contenues dans la matrice végétale absorbent les microondes ce qui provoque leur échauffement et ainsi leur évaporation. La pression régnant dans l'enceinte contenant la matière végétale provoque l'éclatement de la structure cellulaire de la plante, ce qui permet la libération de l'huile essentielle qui est libérée et entraînée par la vapeur produite. Le mélange est ensuite condensé à l'extérieur du four à microonde. La phase aqueuse est réinjectée afin de garder un taux d'humidité constant dans le réacteur et assurer une meilleure efficacité (Lucchesie, 2005). Les concepteurs de la méthode ont mis en place et testé plusieurs prototypes afin de déterminer le plus performant. Leur choix s'est porté sur le dispositif donné en Figure I.3.

Différentes extractions ont été menées moyennant ce procédé pour des plantes aromatiques fraîches et des graines d'épices sèches, puis comparées qualitativement et quantitativement à l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur classiques de ces mêmes végétaux. Les résultats ont montré que d'un point de vue quantitatif, la SFME des plantes aromatiques fraîches était plus efficace que l'hydrodistillation classique puisqu'elle permettait une importante diminution du temps d'extraction pour un même rendement. Concernant les graines sèches, l'étude a montré que l'hydrodistillation permettait d'obtenir un meilleur rendement. Du point de vue qualitatif, la SFME a permis l'obtention d'une huile de meilleure qualité dans tous les cas.

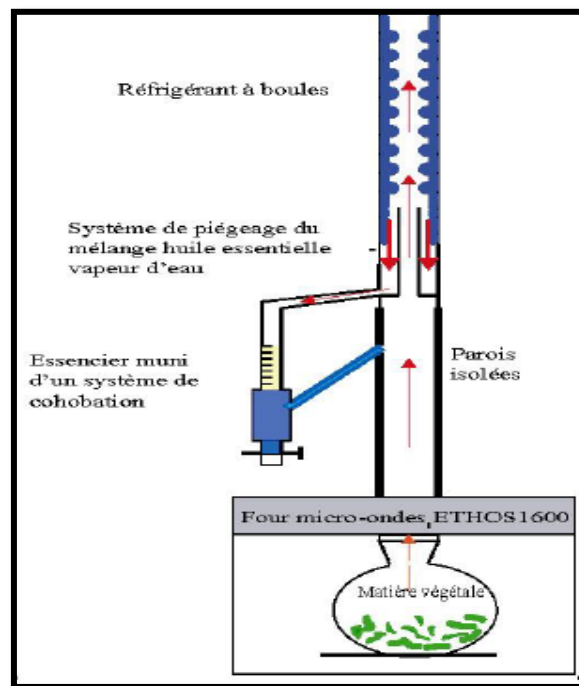


Figure I. 3 Dispositif de la SFME (Lucchesie, 2005)

I.1.4 Hydrodiffusion assistée par microondes et gravité

L'hydrodiffusion assistée par microondes et gravité MHG (Microwave hydrodiffusion and gravity,) est une technique combinant le chauffage microondes et la gravité (Chemat & al,2008) (Aber Vian & al,2008).

Dans cette technique, la matrice végétale est placée dans un réacteur se trouvant dans un four à microonde sans ajout d'eau ni de solvant. Les microondes permettent l'échauffement de l'eau contenue dans la matière végétale et la libération de l'huile essentielle en provoquant la destruction des cellules la contenant. Un phénomène d'hydrodiffusion prend lieu et permet l'extraction de l'huile à l'extérieur de la matière végétale. Sous l'effet de la gravité, le mélange eau-huile tombe à l'extérieur du four à microondes dans un système de refroidissement. L'huile essentielle est ensuite obtenue par simple décantation du mélange.

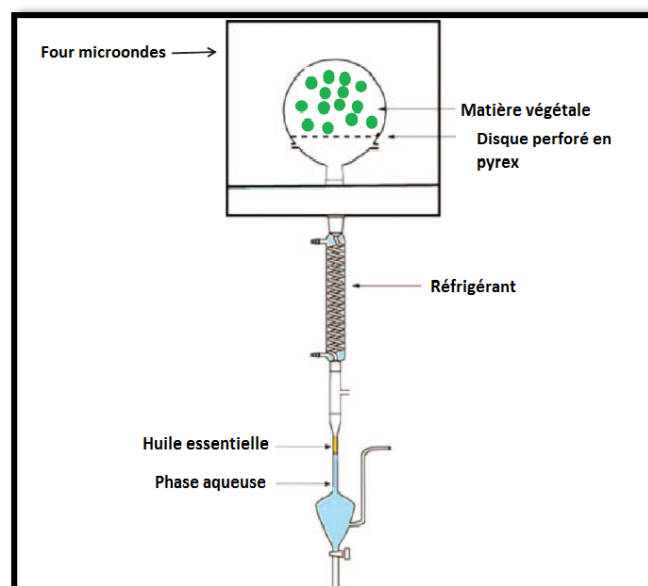


Figure I. 4 Schéma de l'hydrodiffusion assisté par microondes et gravité (Rostagno & Prado, 2013)

Huma Zill-E-Huma (Zill-E-Huma, 2010) a étudié l'extraction de polyphénols à partir de plusieurs variétés d'oignons moyennant le procédé MHG. En faisant la comparaison avec l'extraction par solvant, il a trouvé que le rendement était identique mais que la capacité antioxydante des extraits microondes était supérieure à celle obtenue par technique conventionnelle. A notre avis cette comparaison n'est pas justifiée du fait que ces procédés concernent l'extraction de familles différentes de composés. Certes, l'extrait au solvant peut contenir les constituants de l'huile essentielle mais contient aussi tous les composés solubles mais non entraînés. Il n'est alors pas étonnant que ces procédés conduisent à des rendements différents, des compositions chimiques différentes et propriétés des extraits différentes.

I.1.5 Vapo-diffusion assisté par microondes

La vapo-diffusion assistée par microondes MSDf (Microwave steam diffusion) a été conçue, mise au point, optimisée, et testée par Farhat et ses collaborateurs (Farhat & al,2009) (Farhat & al,2011). Elle consiste à faire passer de la vapeur d'eau descendante à travers un lit la matière végétale se trouvant dans un réacteur placé dans un four à microondes. L'application des rayonnements magnétiques, durant le passage de la vapeur à travers la matrice végétale, a pour conséquence l'éclatement des glandes renfermant l'huile essentielle. Ainsi l'huile

essentielle est libérée et entraînée par la vapeur sous l'action de la chaleur puis véhiculée vers un système de refroidissement se trouvant à l'extérieur du four. (Farhat & al, 2010)

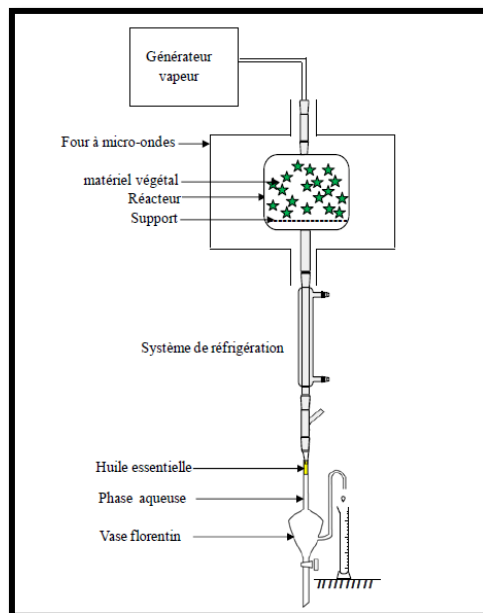


Figure I. 5 Dispositif pour la vapodiffusion assistée par microondes (Farhat & al, 2010)

I.1.6 Entraînement à l'air assisté par microondes, CAMD

L'entraînement à l'air assisté par microonde, CAMD (Compressed air Microwave Distillation), est l'une des premières techniques d'extraction assistées par microondes développées. Elle fut présentée en 1989 par Craveiro (Craveiro & al, 1989) pour l'extraction de l'huile essentielle de *Lippia Solidoides*. Cette technique s'inspire de l'entraînement à la vapeur d'eau classique. La matière végétale est placée dans un ballon chauffé par un four à microondes. Le ballon est alimenté continuellement en air provenant d'un compresseur. La vapeur d'eau saturée en huile essentielle, est ensuite entraînée vers un collecteur plongé dans de la glace pour le refroidissement. La vapeur d'eau contenant l'huile se condense et l'huile est extraite en utilisant du dichlorométhane (Lucchesie, 2005). Le dispositif utilisé (Figure I.6) contient donc 3 parties un compresseur, un four à microondes domestique, et un collecteur équipé d'un système de refroidissement (de la glace). (Lucchesie, 2005).

L'expérience de Calveiro a montré que pour une huile de même qualité que celle obtenue par entraînement à la vapeur classique, l'extraction assistée par microondes a duré 5mn contre 90mn pour l'entraînement à la vapeur classique.

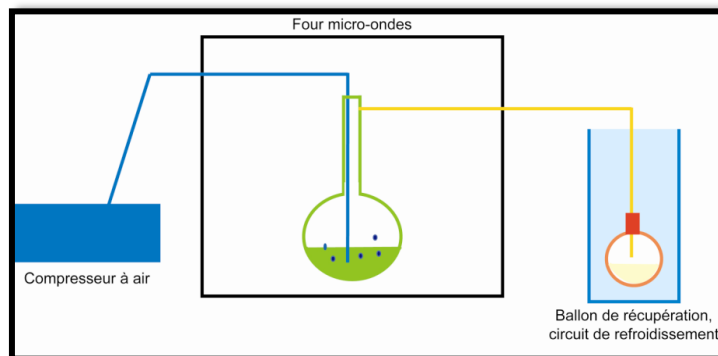


Figure I. 6 Schéma du dispositif d'entraînement à l'air assisté par Microondes (Lucchesie, 2005)

I.1.7 L'hydrodistillation assistée par microondes sous pression réduite

L'hydrodistillation assistée par microondes sous pression réduite VMHD (Vaccum Microwave Hydrodistillation) est une technique brevetée en 1994 par la société Archimex. Elle a pour origine l'hydrodistillation classique et met en jeu les radiations par microondes couplées à un vide pulsé (Mengal & Mompon, 1996).

La matière végétale fraîche ou humide est introduite dans un réacteur sans solvant ni eau, où elle subit des radiations par microondes. Ces radiations permettent d'une part de détruire la structure cellulaire de la matrice végétale, ce qui permet de libérer l'huile essentielle contenue, et d'autre part d'évaporer l'eau naturellement présente dans la matrice de la matière végétale qui entrainera les composés libérés. L'application par intermittence d'une pression réduite au sein du réacteur durant les radiations par microondes aide à améliorer la destruction de la structure cellulaire induite par ces radiations. L'utilisation d'une pression réduite permet également de travailler à des températures inférieures à 100°C.

De plus le réacteur est placé dans une enveloppe chauffante qui servira à le chauffer durant une partie des radiations afin de compenser la chute de température induite par l'évaporation de l'eau contenue dans la matrice végétale. Ces opérations appliquées à la matière végétale permettent l'hydrodistillation de celle-ci moyennant l'eau contenue dans sa matrice et ce grâce à l'entraînement azéotropique des substances volatiles (Lucchesie, 2005). L'extrait est décanté et une partie de l'eau résultante est réinjectée dans le réacteur pour extraire les quantités résiduelles d'huile. D'après les concepteurs de cette technique, l'extraction serait dix

fois plus rapide que l'hydrodistillation classique à iso-rendement et iso-composition (Lucchesie, 2005).

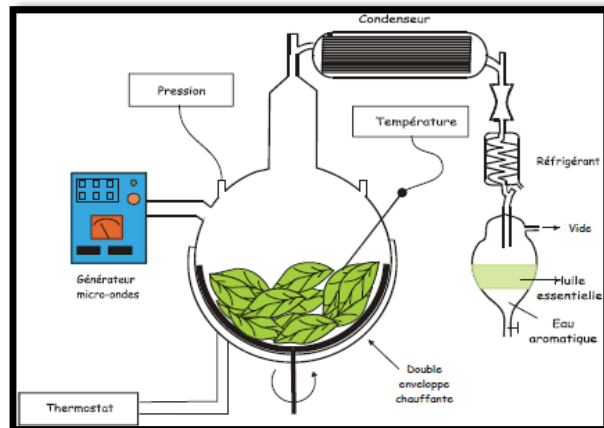


Figure I. 7 Schéma du dispositif d'hydrodistillation assistée par microondes sous pression réduite (Lucchesie, 2005)

I.2 Conclusion

Les différentes techniques développées ont mis en évidence l'efficacité de l'intégration des microondes dans les procédés classiques d'extraction. En effet, toutes les expériences ont montré une nette diminution du temps d'extraction, expliquée par l'accélération du chauffage et la libération de l'huile essentielle provoquées par les microondes. Cette diminution du temps d'extraction est accompagnée nécessairement d'une diminution de la consommation énergétique qui inscrit ces procédés comme une alternative « verte » aux procédés classiques souvent énergivores.

Chapitre II:
Modèles de transfert
de matière

Liste de symboles

| | |
|-----------|---|
| B_1 | Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006) |
| B_2 | Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006) |
| C_A | Concentration en huile essentielle, modèle de Cassel & al. (2009) |
| C_{A0} | Concentration initiale en huile essentielle, modèle de Cassel & al. (2009) |
| D_{eff} | Coefficient de diffusion effectif, modèle de Milojevic & al. (2008) |
| K_c | Pseudo constante cinétique, modèle de Benyoussef & al. (2002) |
| K_p | constante de vitesse du procédé variant selon le phénomène (lavage ou diffusion), Modèle de Milojevic & al. (2013) |
| L | Epaisseur de la feuille, modèle de Cassel & al. (2009) |
| N | Masse de la matière végétale, Modèle de Sovová & al. 2006 |
| Q | Débit de vapeur (kg/m^3), Modèle de Sovová & al. 2006 |
| T_{1M} | Paramètre correspondant à la constante de temps de diffusion modèle de Milojevic & al. (2013) |
| T_1 | Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006) |
| T_2 | Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006) |
| V_C | vitesse de réaction de libération du soluté , modèle de Benyoussef & al. (2002) |
| X_F | la concentration du soluté lié (% de matière végétale sèche), modèle de Benyoussef & al. (2002) |
| X_L | la concentration du soluté libre (% de matière végétale sèche), modèle de Benyoussef & al. (2002) |
| Y | rendement en huile après un temps infini d'extraction (masse d'huile/ masse de matière végétale, modèle de Babu & al. (2009) |

| | |
|----------|---|
| Z | Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006) |
| b_k | Paramètre du modèle de Babu & al. (2009) |
| b_M | paramètre relatif à la condition initiale, modèle de Milojevic & al. (2008) |
| dm_K | Quantité d'huile extraite, modèle de Koul & al. (2004) |
| f | Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006) |
| g | fraction des composés majoritaire, modèle Benyoussef & al. (2013) |
| g_2 | fraction d'un des composés majoritaire dans le cas de 2, modèle Benyoussef & al. (2013) composés majoritaires |
| h | Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006) |
| k_1 | Constante de vitesse du processus de lavage, Modèle de Milojevic & al. (2013) |
| k_2 | Constante de vitesse du processus de diffusion, Modèle de Milojevic & al. (2013) |
| k_B | Coefficient de partage, modèle de Benyoussef & al. (2002) |
| k_K | Constante cinétique (temps ⁻¹), modèle de Koul & al. (2004) |
| k_i | Constante cinétique du composé i (temps ⁻¹), modèle de Benyoussef & al. (2013) |
| k_{mc} | Constante cinétique du composé majoritaire (temps ⁻¹), modèle de Benyoussef & al. (2013) |
| k_{oc} | Constante cinétique des autres composés (temps ⁻¹), modèle de Benyoussef & al. (2013) |
| k_M | Paramètre en fonction du coefficient de diffusion, modèle de Milojevic & al. (2008) |
| k_S | Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006) |
| k_V | le coefficient de partage liquide-vapeur, Modèle de Sovová & al. 2006 |
| k_W | le coefficient de partage entre les cellules cassées et le liquide, Modèle de Sovová & al. 2006 |
| m | Paramètre modèle de Cassel & al. (2009) |
| $m_A(t)$ | masse d'huile essentielle extraite après un instant t , modèle de Cassel & al. (2009) |

| | |
|----------------|---|
| m_{A_0} | masse d'huile essentielle se trouvant initialement dans la matière végétale, modèle de Cassel & al. (2009) |
| m_{A_∞} | masse totale d'huile essentielle extraite en fin de processus, modèle de Cassel & al. (2009) |
| m_K | Quantité d'huile restante dans la matière végétale, modèle de Koul & al. (2004) |
| m_{K_0} | Quantité d'huile initiale se trouvant dans la matière végétale, modèle de Koul & al. (2004) |
| n | Paramètre modèle de Cassel & al. (2009) |
| p_1 | Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006) |
| p_2 | Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006) |
| q | Concentration de l'huile récoltée (g d'huile essentielle / 100 g de matière végétale), modèle de Milojevic & al. (2008) |
| $q(t)$ | représente la concentration massique du soluté dans la phase vapeur, modèle de Benyoussef & al. (2002) |
| q_0 | Concentration initiale moyenne de l'huile essentielle dans la particule (g d'huile essentielle / 100 g de matière végétale), modèle de Milojevic & al. (2008) |
| q_p | concentration moyenne de l'huile essentielle dans la particule (g d'huile essentielle / 100 g de matière végétale), modèle de Milojevic & al. (2013) |
| q_w | Quantité d'huile essentielle se trouvant en début d'extraction, modèle de Milojevic & al. (2013) g d'huile essentielle / 100 g |
| q_∞ | Quantité d'huile essentielle extraite jusqu'à saturation g d'huile essentielle / 100 g de matière végétale), modèle de Milojevic & al. (2013) |
| r | Fraction de l'huile essentielle se trouvant dans les cellules à parois cassées, modèle de Sovová & al. (2006) |
| t_0 | temps pour lequel le rendement est à moitié modèle de Milojevic & al. (2013) |
| x | Direction de variation, modèle de Cassel & al. (2009) |
| x_b | la concentration massique d'huile dans les cellules cassées en (g.kg ⁻¹), Modèle de Sovová & al. 2006 |
| x_i | la concentration moyenne d'huile dans les cellules intactes (g.kg ⁻¹ , Modèle de Sovová & al. 2006) |
| x_s | la concentration de l'huile essentielle dans le courant liquide sortant du décanteur |

- & allant vers l'extracteur (g.kg^{-1}), Modèle de Sovová & al. (2006)
- x_u la concentration moyenne d'huile dans les cellules non traitées (g.kg^{-1}), Modèle de Sovová & al. 2006, Modèle de Sovová & al. 2006
- x_v la concentration massique d'huile dans la phase vapeur en (g.kg^{-1}), Modèle de Sovová & al. 2006
- x_w la concentration massique d'huile dans l'eau bouillante en (g.kg^{-1}), Modèle de Sovová & al. 2006
- y Rendement de l'extraction (masse d'huile essentielle extraite/masse de matière végétale),
- y_∞ Rendement maximal de l'extraction (masse d'huile essentielle extraite/masse de matière végétale),
- $y_{\infty i}$ rendement maximale du composé i, modèle Benyoussef & al. (2013)
- α Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006)
- β Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006)
- γ Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006)
- λ Paramètre du modèle de Sovová & al. (2006)

De nombreuses expériences ont été menées pour les différentes techniques d'extraction, classiques. Ceci a permis aux chercheurs de proposer un certain nombre de modèles essayant ainsi de traduire les phénomènes mis en jeu. Ces modèles ont été élaborés suivant un certain nombre d'hypothèses dont certaines sont communes à tous et d'autres sont au contraire spécifiques. Les hypothèses communes et majoritairement utilisées sont :

- La géométrie des particules est simple et identiques pour chacune d'entre elles
- Coefficient de diffusion constant
- La répartition initiale du soluté au sein du solide est considérée comme étant homogène
- Le soluté est considéré comme étant un composé unique ayant les propriétés physiques moyennes des substances qui composent le mélange et qui restent constantes durant le processus
- L'eau florale et l'huile essentielle sont complètement immiscibles
- A l'équilibre, lorsque plus aucune évolution dans le rendement n'est notée, marquant ainsi la fin de l'opération, toute l'huile essentielle contenue initialement dans la plante est considérée extraite

Une fois les modèles développés, leur validation s'est faite à travers la simulation, qui, dans la plupart des cas étudiés, a conforté les hypothèses avancés. Dans ce qui suit une revue des différents modèles de transfert de matière développés jusqu'à présent.

II.1 Modèle du premier ordre de Koul et collaborateurs (Koul & al, 2004)

Ces chercheurs ont développé un modèle du 1^{er} ordre pour 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. Ceci se traduit par :

$$-\frac{dm_K}{dt} = k_K m_K \quad (\text{II.1})$$

Après intégration entre 0 et t, m_{K0} et m_K , l'expression de la cinétique d'ordre 1 est donnée par l'équation suivante :

$$\ln \frac{m_{K0}}{m_K} = k_K t \quad (\text{II.2})$$

II.2 Modèle de Milojevic et collaborateurs (Milojevic & al, 2008)

Ces chercheurs ont établi un modèle du premier ordre également. Selon eux, la concentration de l'huile essentielle au temps initiale est différente de zéro. Ils considèrent en effet, qu'à l'instant initial, une quantité d'huile est rapidement extraite, elle correspond à l'huile qui se trouvait à la surface des particules. La concentration de l'huile superficielle durant le processus d'extraction est nulle suite à son enlèvement instantané en début d'opération. Ainsi, pour aboutir à ce modèle, Milojevic et ses collaborateurs (Milojevic & al, 2008) ont considéré le phénomène de transfert de matière comme étant une combinaison entre deux processus : un lavage instantané de l'huile superficielle suivi d'un processus de diffusion de l'huile de l'intérieur vers la surface externe, qui est l'étape limitante.

Partant de la seconde loi de Fick,

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 q}{\partial t^2} \quad (\text{II.3})$$

Et utilisant la condition initiale : $t = 0; \quad q = q_w$

La résolution de l'équation de Fick avec cette condition initiale permet d'obtenir le modèle.

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b_M) e^{-k_M t} \quad (\text{II.4})$$

Avec : $b_M = \frac{q_w}{q_0} b = \frac{q_w}{q_0}$

II.3 Modèle de Sovová & aleksovski (Sovová & Aleksovski, 2006)

Sovovà & alekovski ont présenté en 2006 un modèle d'hydrodistillation se basant sur la distinction entre l'huile essentielle se trouvant dans des cellules dites cassées, où elle est facile d'accès, et l'huile se trouvant dans des cellules intactes, où elle était plus difficilement extractible puisqu'elle doit d'abord diffuser dans la matrice végétale avant d'arriver à la surface et être extraite.

Le modèle, premièrement développé pour l'extraction par CO₂ supercritique puis modifié pour l'hydrodistillation, décrit deux types de plantes, les feuilles, où une partie de l'huile essentielle est déposée à la surface dans des cellules fragiles appelées trichomes, et les graines avec une distribution initiale en soluté homogène. La solution analytique d'un tel modèle contient deux constantes de temps dont la plus importante est reliée à la diffusion de l'huile du cœur de la matrice vers la surface. Ce modèle a été appliqué pour la simulation de l'hydrodistillation des feuilles de thym et des graines de coriandre.

Les hypothèses du modèle, en plus des hypothèses communes citées précédemment, les auteurs ont considéré :

- Initialement, une fraction « r » d'huile essentielle se trouve dans des cellules à parois cassées facilement accessible et une fraction « 1-r » dans des cellules à parois intactes
- La masse d'eau se trouvant en phase vapeur dans le ballon, dans le séparateur, le condenseur et les tubes est négligeable devant la masse d'eau contenue dans le ballon
- L'eau bouillante avec les particules solides et les bulles de vapeur est supposée se comporter comme un lit fluidisé parfaitement mélangé
- La résistance au transfert de matière est supposée négligeable dans les cellules de la matière végétale et l'équilibre entre les phases est établi quasi- instantanément, on aura donc :

$$x_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (\text{II.5})$$

- Initialement, on suppose que la concentration dans les cellules intactes est égale à celle dans les cellules non traitées :

$$x_i(t = 0) = x_u \quad (\text{II.6})$$

- En notant x_s la concentration de l'huile essentielle dans le courant liquide sortant du décanteur & allant vers l'extracteur, supposée constante, le rendement en huile essentielle s'écrirait :

$$y = \frac{Q}{N} \int_0^t (x_v - x_s) dt \quad (\text{II.7})$$

Où $t=0$ est le temps où la première goutte atteint le séparateur.

Etablissement du modèle

Le modèle a été établi en posant les équations de vitesse de transfert et les conditions initiales relatives à chaque type de plantes.

L'équation du rendement a été obtenue en résolvant, par la méthode de la transformée de Laplace, les équations de bilan de matière sur l'huile à l'intérieur du ballon pour les deux types de plantes.

L'équation de rendement a été trouvée pour les deux types de la forme :

$$y = y_\infty \left(1 - f \times e^{-\frac{t}{T_1}} - (1 - f) \times e^{-\frac{t}{T_2}} \right) \quad (\text{II.8})$$

Où :

$$y_\infty = [1 - \beta(\gamma k_w + 1)] x_u \quad (\text{II.9})$$

$$f = \frac{Z}{2p_1} \frac{r - \alpha\beta - B_2}{1 - \beta(\gamma k_w + 1)} \quad (\text{II.10})$$

$$T_1 = \frac{\lambda}{k_S p_1} \quad T_2 = \frac{\lambda}{k_S p_2} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

$$\alpha = \gamma + k_w \beta = \frac{x_s}{k_v k_w x_u} Z = \frac{Q k_v k_w \lambda}{N k_S \alpha} \quad (\text{II.12})$$

$$p_1 = \frac{1}{2}(h + \sqrt{h^2 - 4Z}) \quad p_2 = \frac{1}{2}(h - \sqrt{h^2 - 4Z}) \quad (\text{II.13})$$

$$B_1 = \begin{cases} \frac{2(Z+1/\alpha)-h(1+\beta)}{\sqrt{h^2-4Z}} \text{ pour les graines} \\ \frac{2(Z(1-r)+1/\alpha)-h(1-r-\beta)}{\sqrt{h^2-4Z}} \text{ pour les feuilles} \end{cases} ; \quad B_2 = \frac{2(1+\alpha\beta Z)-h(r+\alpha\beta)}{\sqrt{h^2-4Z}} \quad (\text{II.14})$$

$$h = \begin{cases} 1 + \frac{1-r}{\alpha} + Z \text{ pour les graines} \\ 1 + \frac{1}{\alpha} + Z \text{ pour les feuilles} \end{cases} \quad (\text{II.15})$$

La vérification des modèles s'est faite à travers la simulation de l'hydrodistillation des feuilles de thym et des graines de Coriandre (Benyoussef & al, 2002).

II.4 Modèles de Milojevic et collaborateurs (Milojevic & al, 2103)

Milojevic et ses collaborateurs ont développé un modèle qui décrirait le phénomène de transfert de matière comme étant une combinaison de deux processus simultanés : le lavage de l'huile essentielle suivi de sa diffusion.

Les hypothèses énoncées pour l'élaboration de ce modèle sont en plus des hypothèses communes à tous les modèles:

- La phase vapeur, quel que soit le procédé (hydrodistillation ou entraînement à la vapeur d'eau), est en écoulement piston et à débit constant.
 - Les particules sont isotropes
 - Le coefficient de diffusion effectif à travers les particules est constant
 - Pas de résistance au transfert de matière à la surface du solide
 - Une fraction « f » de l'huile essentielle réside à la surface de la plante, et le reste « 1-f » est uniformément réparti à l'intérieur des particules
 - L'extraction de l'huile se fait suivant deux mécanismes simultanés :
 - Lavage de l'huile superficielle
 - Diffusion de l'huile interne de l'intérieur de la particule vers sa surface externe
- Les cinétiques des deux processus sont régies par des lois du 1^{er} ordre (équation II.16).

$$-\frac{dq_p}{dt} = K_p q_p \quad (\text{II.16})$$

Après intégration de l'équation précédente pour les étapes de lavage et de diffusion, l'équation générale du rendement, auquel les auteurs ont abouti est :

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - f e^{-k_1 t} - (1 - f) e^{-k_2 t} \quad (\text{II.17})$$

m, la concentration de l'huile récoltée : $q = q_\infty - q_p$.

Partant d'une approche différente, l'équation trouvée est similaire au modèle développé par Sovová & Alekovski (Sovová & Alekovski, 2006). De ce modèle, il est possible de retrouver deux équations connues :

1- Cas d'un lavage instantané suivi d'une diffusion $k_1 \rightarrow \infty$

Dans ce cas, le modèle est réduit à une équation du premier ordre développée auparavant par Milojevic lui-même (Milojevic & al, 2008).

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - (1 - f)e^{-k_2 t} \quad (\text{II.18})$$

2- Cas d'absence de lavage de l'huile superficielle mais seulement de diffusion :

Dans ce cas, le terme représentant le lavage de l'huile superficielle est nul ($f = 0$) et l'équation obtenue est celle d'un pseudo premier ordre :

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - e^{-k_2 t} \quad (\text{II.19})$$

Un troisième modèle mis en place par ces chercheurs est un modèle « Sigmoidal » appliqué à certaines plantes dont la cinétique ne suivait pas les modèles précédents mais plutôt possédant une allure sigmoïde.

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{t-t_0}{T_{1M}}\right)}} \quad (\text{II.20})$$

Avec :

- t_0 : temps pour lequel le rendement est à moitié
- T_{1M} : constante de temps

Milojevic et ses collaborateurs ont testé les trois modèles et sont arrivés aux conclusions suivantes :

- Le modèle basé sur un lavage de l'huile superficielle suivi d'une diffusion de l'huile interne semble être celui qui décrit le mieux l'extraction par hydrodistillation
- Le modèle du pseudo premier ordre simule le mieux l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau alors que le modèle « lavage – diffusion » n'est pas applicable hormis pour certaines plantes.
- L'extraction de certaines plantes n'est bien simulée que par le modèle sigmoïde

II.5 Modèle de Benyoussef et collaborateurs (Benyoussef & al,2002)

En 2002, Benyoussef & al. ont mis en évidence l'influence de la libération du soluté représenté par un terme de réaction chimique, dans l'expression du bilan de matière, et qui décrirait la cinétique de dissolution de l'huile de la phase solide vers le fluide. Sur cette base, ils ont développé un nouveau 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 de dérivées partielles résolues numériquement.

Ils ont également établi un autre modèle, dit « diffusionnel » ne considérant que la diffusion interne du soluté à travers les pores de la particule.

Ces deux modèles ont été appliqués à l'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre par hydrodistillation. La comparaison des données expérimentales et simulées a montré que le modèle le plus complexe, celui considérant l'étape de libération du soluté et l'étape diffusionnelle, était celui qui approchait le mieux la cinétique d'extraction donnée par l'expérience.

Les hypothèses émises par les auteurs spécifiquement pour ce modèle sont:

- Il s'agit d'un transfert de matière entre phases : solide et fluide
- Dans le cas de l'hydrodistillation, la matrice végétale est assimilée à un lit fluidisé et 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 est considéré variable
- La diffusion du solvant est négligeable et la vitesse de réaction s'exprime par la relation suivante

$$V_c = K_c \times X_F \quad (\text{II.21})$$

- A l'interface, le soluté est évaporé suivant un équilibre liquide – vapeur qui est atteint quasi instantanément :

$$q(t) = k_B \times X_L \quad (\text{II.22})$$

II.6 Modèle de Babu et collaborateurs (Babu & al,2009)

Les auteurs (Babu & al,2009) ont proposé un modèle cinétique d'ordre 1 ainsi qu'un modèle de type Langmuir ont été testé pour la simulation de la cinétique de l'hydrodistillation des feuilles séchées et fraîches d'eucalyptus.

Le modèle du type premier ordre a été testé et n'a pas donné de bons résultats. Les auteurs ont expliqué cela par l'éventuelle présence d'une résistance au transfert de matière due au film de cire se trouvant sur la surface des feuilles d'Eucalyptus et qui ne peut être négligée.

Le modèle de type Langmuir a également été testé et a donné de très bonnes simulations des points expérimentaux. Le choix de ce modèle a été inspiré par les travaux de Naik et ses collaborateurs (Naik & al, 1989) qui a traité l'extraction de parfums avec du CO₂ liquide, dans lesquels, 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 ». Ces variations, ont poussé Naik et ses collaborateurs à s'inspirer de l'équation de Langmuir comme type d'équation générale (II.23)

$$y = \frac{Yt}{t + b_K} \quad (\text{II.23})$$

Où :

- b : paramètre de l'équation II.23 n'ayant pas de relation directe avec le mécanisme d'extraction ni les propriétés de transport du solvant.

Malgré les bons résultats obtenus par ce modèle pour l'extraction de l'Eucalyptus, il présente un important point faible. En effet ce modèle n'est pas basé sur une des équations fondamentales de la modélisation du transfert de matière mais uniquement sur des observations, ce qui limite clairement son utilisation dans d'autres conditions opératoires ou pour d'autres types de plantes.

II.7 Modèle de Cassel et collaborateurs (Cassel & al,2009)

Ce modèle a été développé pour l'entraînement à la vapeur des feuilles fraîches de romarin, de basilic et de lavande.

Pour la modélisation, la diffusion de l'huile à l'intérieur de la particule a été considérée comme étape limitante. Le modèle est basé sur la seconde loi de Fick en régime non-stationnaire et avec une variation unidirectionnelle (direction x) dans un rectangle. Les hypothèses du modèle sont :

- Pour les temps courts, la concentration en huile essentielle est homogène et constante pour toutes les particules (C_{A0}).
- A la limite en contact avec la vapeur ($x=L$), la concentration en huile essentielle est négligeable car la vapeur entraine toute l'huile se trouvant en surface à son contact.

Ce qui peut être formulé comme suit :

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{1}{D_{eff}} \frac{\partial C_A}{\partial t} ; 0 \leq x \leq L \quad (II.24)$$

Avec : à $t=0$, $C_A=C_{A0}$

à $x=0$, $C_A=0$

à $x=L$ $C_A=0$

Où L est l'épaisseur de la feuille, et D_{eff} le coefficient de diffusion effectif.

La masse d'huile essentielle extraite après un instant t , est donnée par l'expression :

$$m_A(t) = \frac{8m_{A0}}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - e^{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{eff} t / L^2})}{(2n+1)^2} \quad (II.25)$$

Ce qui conduit à l'expression finale du rendement défini par $m_A/m_{A\infty}$, soit :

$$m_A(t) = \frac{8m_{A0}}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - e^{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{eff} t / L^2})}{(2n+1)^2} \quad (II.26)$$

Les simulations pour les différents types de plantes ont donné d'excellents résultats.

II.8 Modèle de Benyoussef et collaborateurs (Benyoussef & al,2013)

L'article présenté par Benyoussef & al en 2013 traitait de l'influence de la composition de l'huile essentielle sur les cinétiques d'hydrodistillation. En effet tous les modèles, du premier ou second ordre, antérieurs à celui-ci démarraient de l'hypothèse que l'huile était un pseudo-composé dont les propriétés ne changent pas avec les temps. Cette hypothèse ne peut être justifiée que si les changements de la composition de l'huile essentielle ou des constantes cinétiques de ces composés sont insignifiants durant le procédé.

Si l'une ou aucune des conditions ne sont vérifiées, il est impératif de prendre en considération la composition dans les modèles cinétiques.

Modèle général de contribution des composés GMCC:

Il se traduit par l'équation (III.27) et dérive de l'application d'une cinétique du premier ordre à chacun des composés de l'huile.

$$y = \sum_i y_{\infty i} (1 - e^{-k_i t}) \quad (\text{II.27})$$

Modèle simplifié SMCC1 :

Si l'huile contient un seul composé majoritaire, le modèle GMMC se simplifie.

$$y = y_{\infty} (1 - g \times e^{-k_{mc} t} - (1 - g) \times e^{-k_{oc} t}) \quad (\text{II.28})$$

Où « mc » : composés majoritaires et

g: fraction des composés majoritaire

« oc » autres composés.

Dans le cas d'une huile composée de 2 composés majoritaires l'équation deviendrait :

$$y = y_{\infty} (1 - g_1 \times e^{-k_{mc1} t} - g_2 \times e^{-k_{mc2} t} - (1 - g_1 - g_2) \times e^{-k_{oc} t}) \quad (\text{II.29})$$

Notée SMCC2.

La validation de ces modèles a été faite à travers la simulation de l'hydrodistillation des graines d'anis et de coriandre et de l'eucalyptus. Pour les graines d'anis il a été trouvé que l'hypothèse considérant l'huile comme un pseudo-composé était justifiée. En revanche, pour l'Eucalyptus E-Cinerea une importante variation de la composition de l'huile essentielle a été trouvée.

II.9 Conclusion

L'état de l'art des modèles présents dans la bibliographie nous a permis de déduire les avantages et les inconvénients de chacun de ces modèles mais aussi de connaître leurs limites. En effet, il a été montré dans ce chapitre que malgré l'utilité de certaines hypothèses et donc leur large utilisation, celles-ci n'étaient pas toujours vérifiées. De plus ces modèles ont été posés pour des procédés classiques et encore peu de modèles ont été développés pour les procédés assistés par microondes. C'est ce que nous tenterons de faire dans le chapitre suivant.

Chapitre III:
Modélisation du
transfert de matière

Liste des symboles

| | |
|------------|---|
| C_s | la concentration de l'huile essentielle à la surface du solide (masse d'huile/masse de matière végétale) |
| C_f | la concentration de l'huile essentielle dans la phase fluide (masse d'huile/masse de phase fluide) |
| C_{s0} | la concentration de l'huile essentielle à la surface du solide à l'instant $t=0$ (masse d'huile/masse de matière végétale) |
| D | débit massique de la phase vapeur (masse de phase vapeur/unité de temps) |
| K | coefficient de partage |
| M_{mv} | masse de matière végétale |
| R^2 | facteur de corrélation de la simulation |
| a | Paramètre du premier modèle, équation (III.6) |
| b | Paramètre du 3 ^{ème} modèle, équation (III.19) |
| f_d | fraction d'huile essentielle extraite par désorption (équation III.19) |
| f_i | fraction d'huile essentielle contenue dans les cellules intacte (équation III.13) |
| k | constante cinétique (temps-1) |
| m_∞ | masse adsorbée à un temps infini |
| m_e | masse d'huile essentielle extraite (1 ^{er} modèle) |
| m_t | masse adsorbée à un instant t |
| t_{op} | temps opératoire défini pour le 1 ^{er} modèle (III.8) |

| | |
|---------------|--|
| y | rendement de l'extraction de l'huile essentielle (masse d'huile/masse de matière végétale) |
| y_{∞} | rendement de l'extraction de l'huile essentielle à un temps infini (fin du processus) (masse d'huile/masse de matière végétale) |
| y_e | rendement de l'extraction en huile essentielle externe à un temps t (masse d'huile/masse de matière végétale) |
| $y_{e\infty}$ | rendement de l'extraction en huile essentielle externe à un temps infini (masse d'huile/masse de matière végétale) |
| y_d | rendement de l'extraction de l'huile essentielle extraite par désorption (masse d'huile/masse de matière végétale) |
| $y_{d\infty}$ | rendement de l'extraction de l'huile essentielle extraite par désorption à un temps infini (masse d'huile/masse de matière végétale) |
| y_{it} | rendement de l'extraction de l'huile essentielle se trouvant dans des cellules non totalement modifiées par les radiations (masse d'huile/masse de matière végétale) |
| $y_{i\infty}$ | rendement de l'extraction de l'huile essentielle se trouvant dans des cellules non totalement modifiées par les radiations à un temps infini (masse d'huile/masse de matière végétale) |
| α | Paramètre pour la simulation équation (III.21) |

La modélisation d'un phénomène physique permet une meilleure compréhension de celui-ci dans la mesure où le modèle est validé. Les procédés classiques d'extraction des huiles essentielles ont fait l'objet de plusieurs études de modélisation. Les procédés intensifiés, plus récents, n'ont pas connu un tel développement. Dans ce chapitre nous avons tenté, en se basant sur l'observation des courbes cinétiques d'extractions assistées par microondes, de proposer des modèles de transfert de matière qui pourraient expliquer les allures obtenues. Ces modèles ont été validés pour différentes études grâce à la simulation.

III.1 Premier modèle

III.1.1 Présentation du modèle

Ce modèle a été inspiré des cinétiques que présentent certaines extractions assistées par microondes (Benkaci & al, 2006), (Ferhat & al, 2007), (Farhat & al, 2009), (Sahraoui & al, 2008), (Lucchesie & al, 2006). En effet, dans ces travaux les cinétiques présentent une augmentation linéaire du rendement, pour les temps courts, suivie d'un palier en fin de processus.

L'étude microscopique de la matière végétale par certains auteurs (Farhat & al, 2009) a montré qu'après traitement par microondes, les parois des cellules contenant l'huile essentielle éclataient. L'huile est donc libérée et se retrouve à la surface en contact avec la phase fluide. En considérant l'hypothèse d'une résistance au transfert de matière en phase fluide négligeable, et que l'huile essentielle une fois au niveau de la surface n'est pas liée au solide mais uniquement « déposée » à la surface de celui-ci, nous pouvons penser que le transfert de cette huile est uniquement régi par l'équilibre entre la surface de la matière végétale et la phase fluide.

L'équilibre se traduit par l'équation :

$$C_f = kC_s \quad \text{(III.1)}$$

D'autre part, si la phase fluide au contact du solide extrait une quantité dm_e d'huile essentielle pendant un intervalle de temps dt à un débit de vapeur D constant, la variation de la quantité d'huile essentielle récupérée pendant cet intervalle de temps est :

$$\frac{dm_e}{dt} = C_f(t) \times D \quad (\text{III.2})$$

En exprimant l'équation précédente en fonction du rendement, y , défini comme la quantité d'huile extraite/ masse de matière végétale, nous obtenons :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{C_f(t) \times D}{M_{mv}} \quad (\text{III.3})$$

De cette équation il apparaît clairement qu'une variation linéaire du rendement, traduite par une pente $\frac{dy}{dt}$ constante, implique une concentration du soluté en phase fluide constante, puisque tous les autres paramètres de l'équation (III.3) sont constants. Il en découle alors que:

$$C_f = K C_{s0} \quad (\text{III.4})$$

Où C_{s0} est la concentration du soluté en phase solide à l'instant $t=0$

L'intégration de l'équation (III.3) entre 0 et t , 0 et y nous donne l'expression du rendement pour la partie linéaire.

$$y(t) = \frac{K C_{s0} \times D}{M_{mv}} t \quad (\text{III.5})$$

Soit :

$$y = at \quad (\text{III.6})$$

Où

$$a = \frac{K C_{s0} \times D}{M_{mv}} \quad (\text{III.7})$$

L'équation (III.6) décrit l'évolution du processus tant que le rendement varie avec le temps, en fin de processus le rendement atteint un palier et cette équation (III.7) ne décrit plus cette évolution. Il est donc important de définir un temps, que nous appellerons temps opératoire, et

qui délimiterait, dans le domaine du temps, la zone de la courbe cinétique variant linéairement (temps courts) et la zone où l'extraction atteint un palier.

Le modèle final s'écrira alors :

$$y = \begin{cases} at & ; t < t_{op} \\ at_{op} & ; t > t_{op} \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

III.1.2 Validation du modèle

La validation de ce modèle s'est faite grâce à la simulation.

1. Vapodiffusion assistée par microondes des fleurs de lavande (Farhat & al, 2009).

L'extraction a été menée sur 30g de fleurs de lavande, un débit de vapeur de 25g/mn et une puissance de microondes de 200W. la même expérience a été menée au même débit de vapeur mais à des puissances différentes de microondes (50, 100, 300 et 400W). Les résultats de la simulation pour 200, 100 et 50W sont donnés dans ce qui suit.

- P=200W

Tableau III. 1 paramètres du 1^{er} modèle simulé pour la vapodiffusion des fleurs de lavande P=200W

| $t_{op}(\text{mn})$ | a | y_{∞} | R2(1 ^{ère} partie) |
|---------------------|-------|--------------|------------------------------|
| 1,59 | 2,784 | 4,42656 | 0,982 |

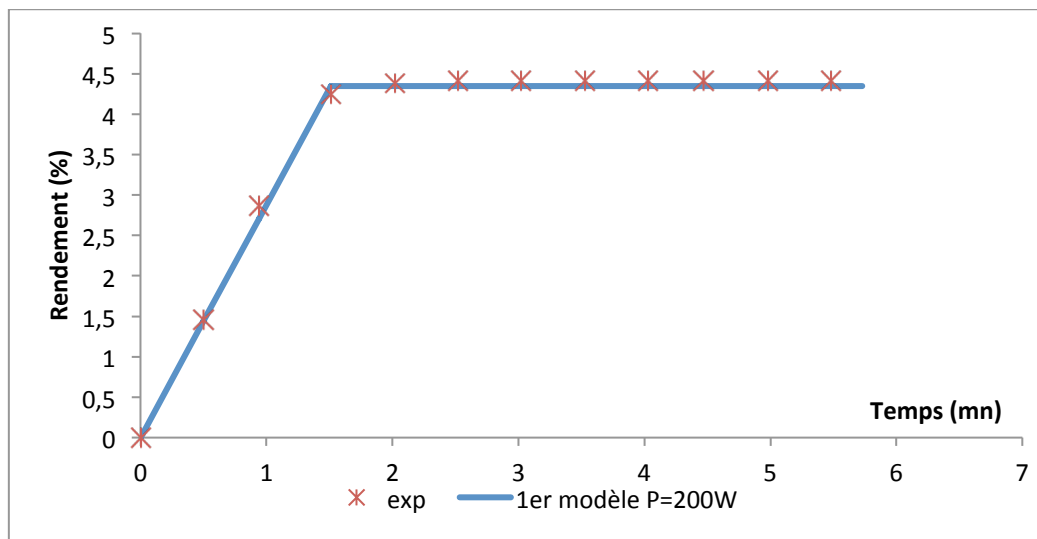


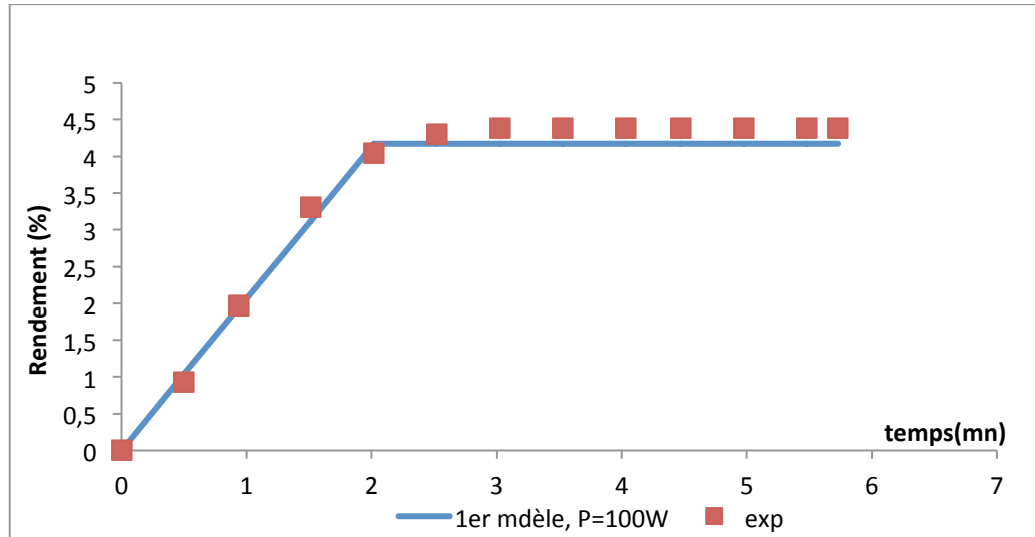
Figure III. 1 Courbe de simulation du 1^{er} modèle appliqué à la vapodiffusion des fleurs de lavande, puissance de microondes P=200W

Dans ce cas, nous pouvons voir que le modèle approche correctement tous les points.

- P=100W

Tableau III. 2 paramètres du 1^{er} modèle simulé pour la vapodiffusion des fleurs de lavande P=100W

| $t_{op}(mn)$ | a | y_{∞} | R2 |
|--------------|-------|--------------|-------|
| 2,02 | 2,043 | 4,17 | 0,994 |

**Figure III. 2** Courbe de simulation du 1^{er} modèle appliqué à la vapodiffusion des fleurs de lavande, puissance de microondes P=100W

Dans ce cas aussi, le modèle semble approcher tous les points. La simulation est meilleure pour des temps inférieurs à 2,02mn et la valeur finale atteinte par le modèle est légèrement inférieur à celle trouvée expérimentalement.

- P=50W

Tableau III. 3 paramètres du 1^{er} modèle simulé pour la vapodiffusion des fleurs de lavande P=50W

| $t_{op}(mn)$ | a | y_{∞} | R2 |
|--------------|-------|--------------|-------|
| 2,522 | 1,754 | 4,42 | 0,960 |

La courbe obtenue après simulation (Figure III.3) approche moyennement les points expérimentaux, la simulation est correcte pour quelques valeurs du rendement aux temps courts. Pour des temps plus long la courbe semble présentée une allure exponentielle négative, ce qui expliquerait la surestimation du rendement final par le modèle.

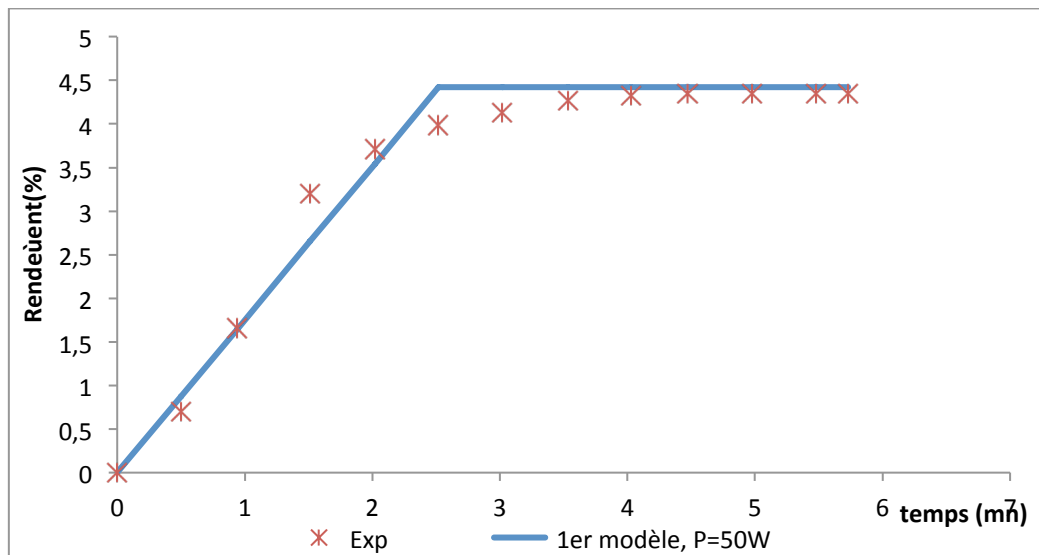


Figure III. 3 Courbe de simulation du 1^{er} modèle appliqué à la vapodiffusion des fleurs de lavande, puissance de microondes P=50W

2. Distillation sèche assistée par microondes (MAD) d'écorce de citron (Ferhat & al, 2007)

Cette extraction a été menée sur 200g d'écorces fraîches à une densité de puissance d'1W/g, les résultats de la simulation sont donnés dans ce qui suit.

Tableau III. 4 paramètres du 1^{er} modèle simulé pour la distillation d'écorces de citron assistée par microondes (MAD)

| $t_{op}(mn)$ | a | y_{∞} | R2 (1 ^{ère} partie) |
|--------------|-------|--------------|------------------------------|
| 10,39 | 0,029 | 0,3013 | 0,925 |

La courbe obtenue après simulation (Figure III. 4) montre là aussi que le modèle approche moyennement les courbes. En effet, les points expérimentaux ne présentent une variation linéaire que pour les temps de début d'extraction, pour les temps plus long c'est plutôt une allure exponentielle négative qui est prépondérante.

Les figures III.3 et III.4 ainsi que les résultats de simulation montrent que les cinétiques d'extraction seraient plutôt une combinaison de deux cinétiques dont l'une suivrait une allure linéaire et l'autre aurait une allure exponentielle négative.

A la lumière de ces résultats une question nous vient à l'esprit, il est vrai que l'huile essentielle se trouve à la surface du solide après traitement par microondes mais son extraction est-elle

uniquement régie par un équilibre entre phases ? N'y aurait-il un autre phénomène, parallèle à celui de l'équilibre qui entrerait en jeu ?

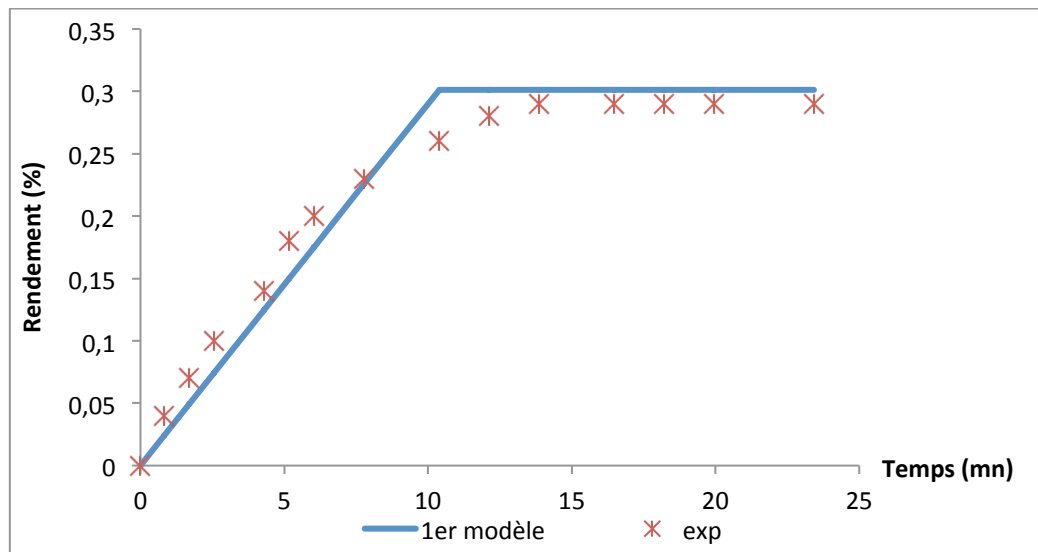


Figure III. 4 Courbe de simulation du 1^{er} modèle appliqué à la distillation sèche assistée par microondes des écorces de citron

Ceci nous a permis de penser à un autre modèle développé dans le paragraphe suivant

III.2 Second modèle

III.2.1 Présentation du modèle

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, ce modèle a également été inspiré des courbes des cinétiques d'extractions assistés par microondes qui présentaient une partie linéaire en début d'extraction puis une allure d'exponentielle négative pour les temps plus longs (Bousbia & al, 2009), (Farhat & al, 2011), ceci pourrait traduire l'existence de deux cinétiques parallèles pour l'extraction régies par deux phénomènes de surfaces différents.

Pour expliquer ces allures, nous considérons que toute l'huile essentielle se trouve à la surface du solide et que les phénomènes régissant son extraction sont des phénomènes de surface, puisqu'au départ nous supposons que toutes les cellules touchées par les radiations voient leurs parois éclatées. Nous imaginons qu'une partie de l'huile se trouvant à la surface est rapidement extraite et son extraction n'est contrôlée que par l'équilibre entre la phase fluide et la phase solide. L'autre partie se trouve également à la surface, mais son extraction est régie par un phénomène de désorption, que nous considérons, suivant une cinétique du premier ordre (équation III.9).

$$y_d(t) = y_{d\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (\text{III.9})$$

Où l'indice d est utilisé pour l'huile essentielle extraite par désorption.

Si nous considérons qu'une fraction f d'huile est extraite suivant une désorption et qu'une fraction (1-f) est extraite rapidement, le modèle s'écrirait selon l'équation III.10.

L'extraction démarrerait au même moment pour ces deux fractions. Pour les temps courts c'est la partie linéaire qui sera prépondérante, pour les temps longs ça sera la partie exponentielle.

$$y = at + f_d y_{\infty}(1 - \exp(-kt)) \quad (\text{III.10})$$

Et

$$y_{\infty} = y_{d\infty} + C_{s0} \quad (\text{III.11})$$

$$f_d = \frac{y_{d\infty}}{y_{\infty}} \quad (\text{III.12})$$

III.2.2 Validation du modèle

1. Extraction assistée par microondes des graines de nigelle (Benkaci & al, 2006)

L'extraction a été menée par Benkaci & al (Benkaci & al, 2006) sur 150g de graines de nigelles avec une puissance de microondes de 850W.

Les résultats de la simulation sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III. 5 paramètres du 2^{ème} modèle simulé pour l'extraction assistée par microondes des graines de nigelle

| f_d | a | k | y_{∞} | R^2 |
|--------|----------|--------|--------------|--------|
| 0,9678 | 4,86E-03 | 0,3257 | 0,53 | 0,9879 |

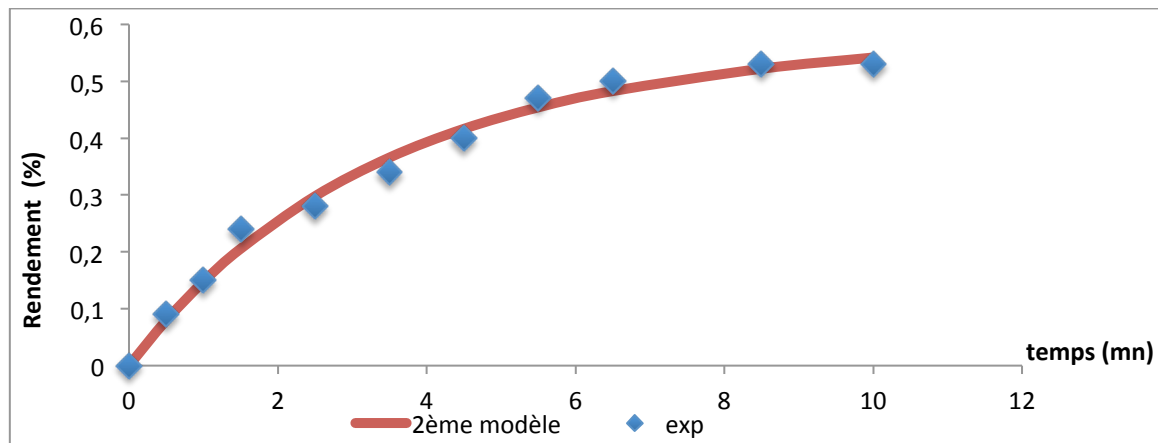


Figure III. 5 Courbe de simulation du 2^{ème} modèle appliqué à l'extraction assistée par microondes des graines de nigelle

Ce modèle semble bien simuler cette extraction. Nous remarquons que la variation linéaire ne concerne que les rendements atteints pour des temps très courts. Très vite, la variation exponentielle devient prépondérante. Ceci est en accord avec la valeur de f , pour la fraction extraite par désorption, trouvée lors de la simulation proche de 1 (Tableau III.5).

2. Vapodiffusion assistée par microondes des fleurs de lavande (Farhat & al, 2009).

L'extraction a été menée sur 30g de fleurs de lavande, un débit de vapeur de 25g/mn à plusieurs puissances de microondes. Nous avons simulé par le modèle développé les résultats obtenus pour une puissance de 50W et 100W (tableau III.6, Figure III.6).

Tableau III. 6 paramètres du 2^{ème} modèle simulé pour la vapodiffusion des fleurs de P=50W et 100W des fleurs de lavande

| Puissance de microondes | f_d | a | k | y_∞ | R2 |
|-------------------------|-------|---------|---------|------------|--------|
| 50 W | 1 | 0,04099 | 0,7126 | 4,35 | 0,9621 |
| 100W | 1 | 0,03483 | 0,88308 | 4,38 | 0,9613 |

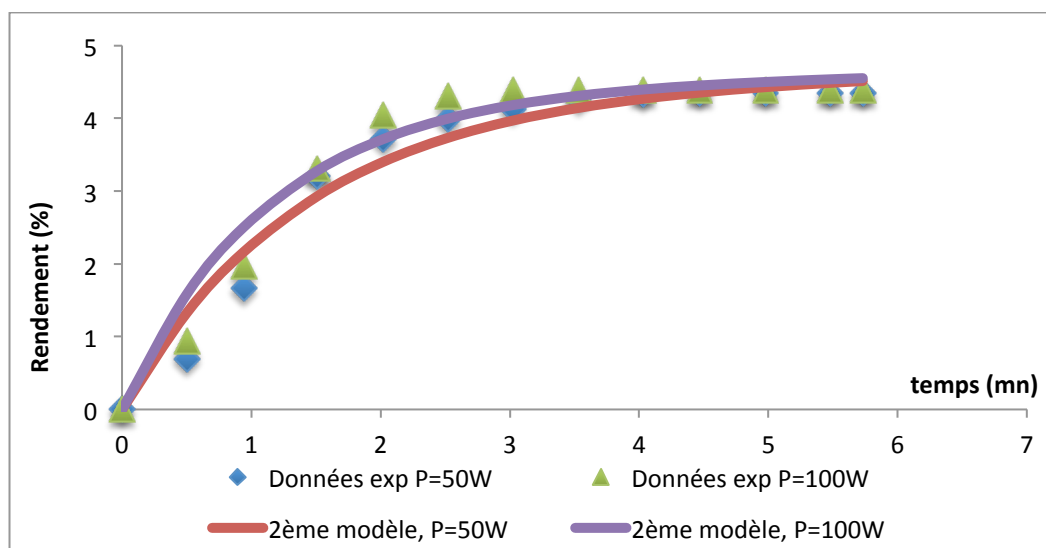


Figure III. 6 Courbe de simulation du 2^{ème} modèle appliqué à la Vapodiffusion assistée par microondes des fleurs de lavande pour P=50W et P=100W

Dans ce cas aussi, le modèle approche correctement les points expérimentaux. Les valeurs de f_d , des fractions extraites par désorption, ont été trouvées égales à 1. Les valeurs du paramètre « a » devraient donc être nulles, cependant les valeurs trouvées par simulation ne le sont pas. Cette valeur du paramètre « a » n'a donc pas de sens physique et est uniquement le résultat de la simulation mathématique.

Les valeurs de f_d égales à 1 nous laisseraient croire que toute l'huile essentielle se trouvant à la surface serait uniquement extraite par une désorption suivant une cinétique d'ordre 1.

3. Vapodiffusion assistée par microondes des écorces d'oranges (Farhat & al, 2009).

L'extraction a été menée sur 250g d'écorces fraîches d'écorces d'oranges pour des conditions optimales de 25 g/mn et 200W. Les résultats de la simulation sont donnés dans ce qui suit.

Tableau III. 7 paramètres du 2^{ème} modèle simulé pour la vapodiffusion d'écorces d'orange

| f_d | a | k | y_∞ | R2 |
|-------|----------|--------|------------|--------|
| 1 | 0,004494 | 0,2503 | 1,54 | 0,9964 |

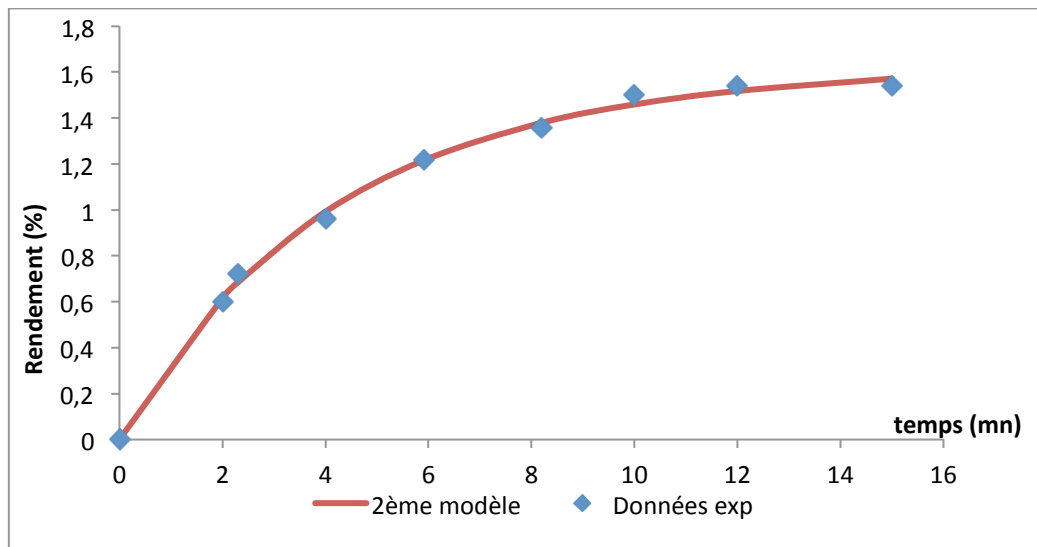


Figure III. 7 Courbe de simulation du 2^{ème} modèle appliqué à la Vapodiffusion assistée par microondes d'écorces d'orange

Dans ce cas également, le modèle semble bien approcher les points expérimentaux. La valeur de f obtenue étant proche de 1, nous pouvons penser que cette extraction serait uniquement régie par une désorption suivant une cinétique du premier ordre.

4. Extraction assistée par microondes des écorces de citron (MAD) (Ferhat & al, 2007)

L'extraction a été conduite par Ferhat et ses collaborateurs (Ferhat & al, 2007) pour 200g d'écorces fraîches de citron avec une densité de puissance de 1W/g.

Tableau III. 8 paramètres du 2^{ème} modèle simulé pour l'extraction assistée par microondes des écorces de citron

| f_d | a | k | y_∞ | R^2 |
|-------|----------|--------|------------|--------|
| 1 | 5,73E-04 | 0,1824 | 0,29 | 0,9909 |

Comparés à ceux obtenus pour le premier modèle, les résultats de la simulation de ce modèle (Figure III.8) sont assez satisfaisants puisque la courbe approche tous les points expérimentaux. La valeur de f trouvée égale 1 laisserait penser que l'extraction suivrait uniquement la cinétique du premier ordre.

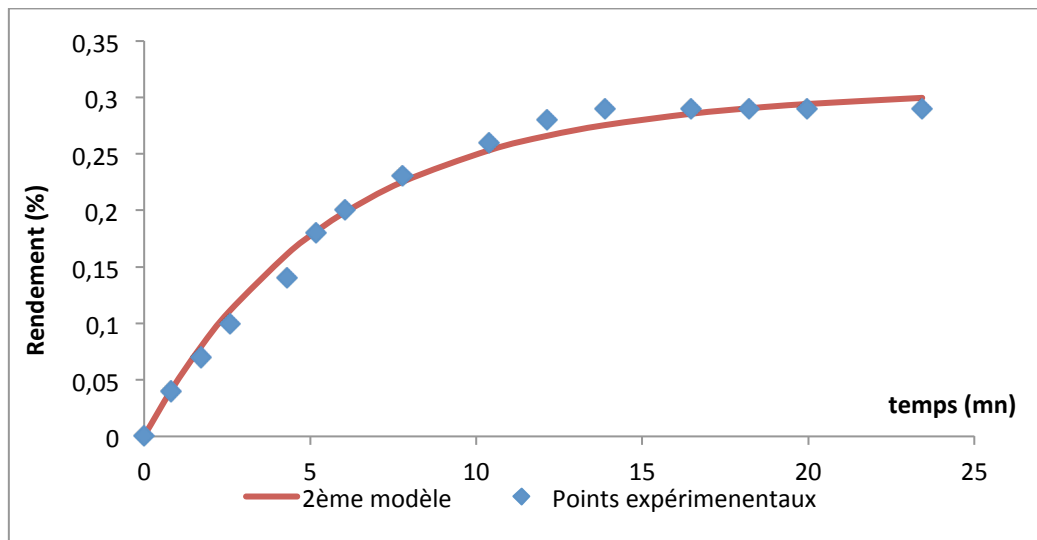


Figure III. 8 Courbe de simulation du 2ème modèle appliqué à l'extraction assistée par microondes des écorces de citron

5. Hydrodistillation assistée par microondes des feuilles de thym (Golmakani & Rezaei, 2008)

Cette extraction a été menée par Golmakani & Rezaei sur 60 grammes de feuilles de thym à 990W. Les résultats de la simulation sont donnés dans ce qui suit.

Tableau III. 9 paramètres du 2^{ème} modèle simulé pour hydrodistillation assistée par microondes des feuilles de thym

| f_d | a | k | y_∞ | R^2 |
|--------|-----------|---------|------------|--------|
| 0,9686 | 0,0008741 | 0,06699 | 2,6355 | 0,9987 |

Les résultats obtenus pour cette simulation (Figure III.9) sont satisfaisants. Ils montrent que la majorité de l'huile essentielle serait extraite par désorption, puisque la valeur de f obtenue est proche de 1.

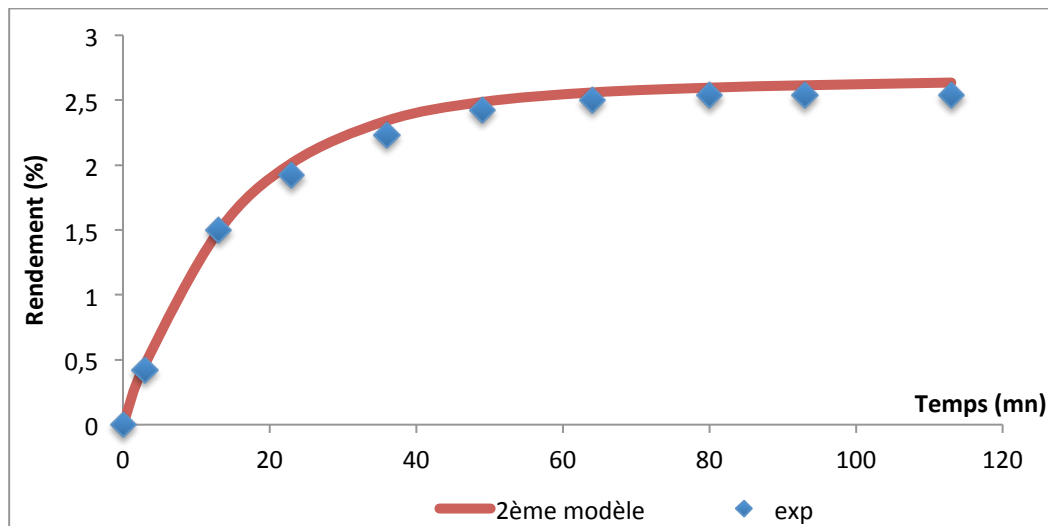


Figure III. 9 Courbe de simulation du 2ème modèle appliqué à l'hydrodistillation assistée par microondes des feuilles de thym

6. Hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilles de romarin (Bousbia & al, 2009)

Cette extraction a été menée par Bousbia & al pour 500g de feuilles de romarin fraîches à une densité de puissance d'1W/g.

Tableau III. 10 paramètres du 2^{ème} modèle simulé pour hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilles de romarin

| f_d | a | k | y_∞ | R^2 |
|-------|----------|--------|------------|--------|
| 1 | 0,001064 | 0,3682 | 0,3519 | 0,9762 |

Les résultats de cette simulation (Figure III.10) sont également satisfaisants puisque la courbe approche correctement tous les points expérimentaux. Là aussi, une valeur de f égale à l'unité est obtenue ce qui laisserait supposer que toutes l'huile à la surface serait extraite suivant une désorption décrite par une cinétique du premier ordre.

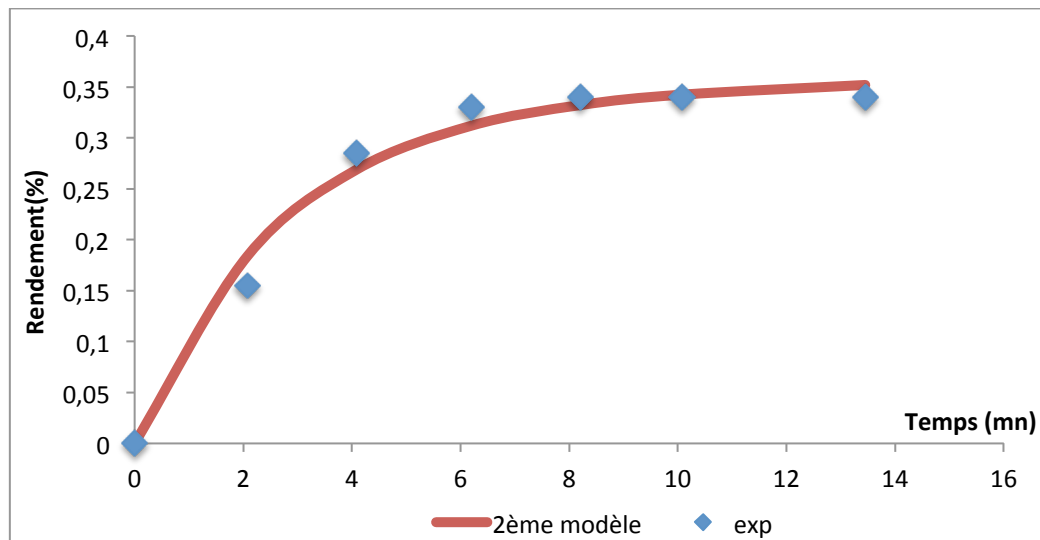


Figure III. 10 Courbe de simulation du 2ème modèle appliqué à l'hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilles de romarin

III.3 Troisième modèle

III.3.1 Présentation du modèle

Ce modèle a été inspiré des travaux de Ruthven (Ruthven, 1984), qui a étudié la sorption des systèmes en Batch et a mis en évidence l'influence de la diffusion sur un phénomène d'adsorption dans des micropores et qui peut s'avérer en être l'étape limitante. Nous avons donc pensé que ce phénomène pouvait avoir lieu pour des extractions par hydrodistillation assistée par microondes. En effet, lors de l'hydrodistillation la matière végétale est immergée dans l'eau ce qui peut être considéré comme un système en batch. De plus, comme présenté précédemment, les microondes permettent la libération de l'huile essentielle à la surface du solide ce qui nous amène à considérer son extraction comme étant régie par un phénomène de désorption à la surface.

Le développement mathématique du modèle a été inspiré par les travaux de Crank (Crank, 1975) qui a déduit que pour les temps courts, la quantité de matière qui diffuse dans un milieu par unité de surface variait comme la racine carrée du temps.

Ruthven, a également établi que pour les temps courts et un rapport entre la masse adsorbée à un instant t et à un temps infini inférieur à 0,3, $\frac{m_t}{m_\infty} < 0,3$, le rendement de l'adsorption peut s'écrire selon la forme suivante (III. 13).

$$\frac{m_t}{m_\infty} \approx a'\sqrt{t} \quad (\text{III.1})$$

Où :

a' : paramètre du modèle faisant intervenir le coefficient de diffusion, et le rayon de la particule d'adsorbant

L'équation (III.14) pourrait traduire l'extraction de l'huile essentielle se trouvant dans quelques sites où la paroi cellulaire n'a pas totalement été modifiée par les radiations et dont la désorption serait alors régie par la diffusion. Nous pouvons donc proposer une équation analogue en introduisant le rendement d'extraction y , nous obtenons l'équation (III.14)

$$\frac{y_{it}}{y_{i\infty}} \approx a' \sqrt{t} \quad (\text{III.14})$$

Cette équation (III.14) ne traduit que l'extraction d'une partie, peut être minoritaire, de l'huile essentielle puisque nous supposons que les radiations ont modifié la structure d'une grande partie des cellules. L'extraction de cette huile, comme expliquée précédemment est régie par un phénomène de désorption que nous considérons suivant une cinétique de premier ordre (équation III.15)

$$y_e(t) = y_{e\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (\text{III.15})$$

y_e : le rendement en huile externe (masse d'huile essentielle extraite/ masse de matière végétale)

$y_{e\infty}$: le rendement en huile externe à un temps infini (masse d'huile essentielle extraite/ masse de matière végétale), considéré comme la quantité initialement présente dans les cellules cassées

Le modèle proposé est une combinaison de ces deux derniers phénomènes et qui auraient lieu parallèlement.

Si nous considérons qu'une fraction f de l'huile essentielle se trouve à la surface et serait extraite selon une cinétique de premier ordre et qu'une fraction $(1-f)$ se trouve dans les cellules non entièrement modifiées par les radiations. Le rendement total de l'extraction peut être traduit par l'équation III.16.

$$y(t) = y_{e\infty}((1 - f) \times b \times \sqrt{t} + f \times (1 - e^{-kt})) \quad (\text{III.16})$$

Où

$$f = \frac{y_{e\infty}}{y_{e\infty}} \quad (\text{III.17})$$

Pour alléger la simulation, le modèle introduit est celui donné par l'équation III.18.

$$y(t) = y_{\infty} (a \times \sqrt{t} + f \times (1 - e^{-kt})) \quad (\text{III.18})$$

III.3.2 Validation du modèle

Dans ce qui suit, des simulations du modèle sont menées afin de vérifier sa validité.

1. Hydrodistillation assistée par microondes des feuilles de thym (Golmakani & Rezaei, 2008)

Cette extraction a été menée par Golmakani & Rezaei sur 60 grammes de feuilles de thym à 990W.

Tableau III. 11 paramètres du 3^{ème} modèle simulé pour hydrodistillation assistée par microondes des feuilles de thym

| f | a | k | y_{∞} | R2 |
|--------|----------|---------|--------------|--------|
| 0,9501 | 0,005286 | 0,06618 | 0,26354 | 0,9989 |

Les résultats de cette simulation (Figure III.11) montrent que la courbe approche correctement tous les points expérimentaux. La valeur de f proche de 1 pourrait indiquer que l'extraction de la majeure partie de l'huile serait régie par une cinétique du premier ordre. Ceci va dans le sens des résultats de simulation trouvés pour le second modèle que la valeur de f obtenue était proche de 1 également.

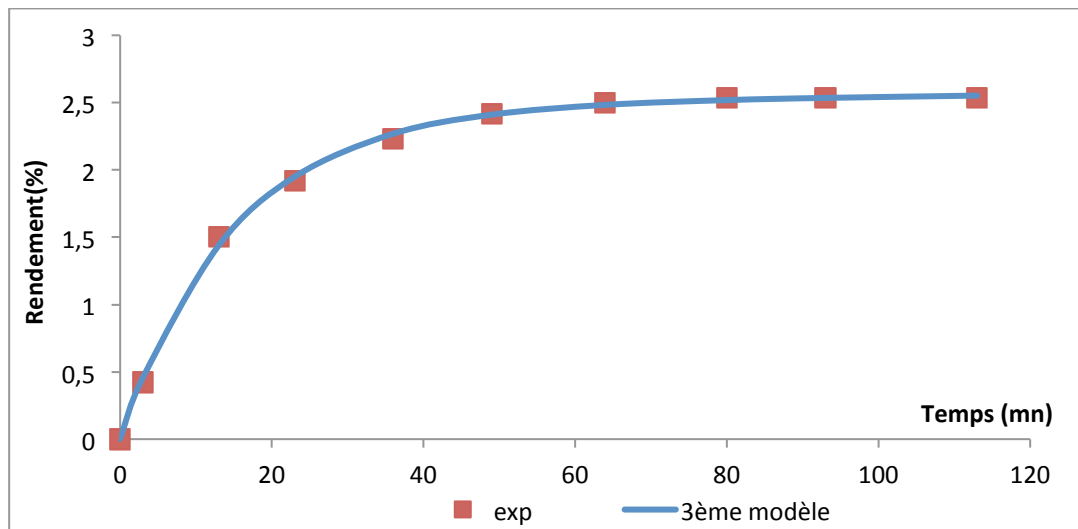


Figure III. 11 Courbe de simulation du 3ème modèle appliqué à l'hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilles de thym

2. Hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilles de romarin (Bousbia & al, 2009)

Cette extraction a été menée par Bousbia & al pour 500g de feuilles de romarin fraîches à une densité de puissance d'1W/g.

Figure III. 12 paramètres du 3^{ème} modèle simulé pour hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilles de romarin

| f | a | k | y_{∞} | R2 |
|---|---------|--------|--------------|-------|
| 1 | 0.01185 | 0.3563 | 0,3519 | 0,977 |

Le modèle développé semble bien approcher tous les points expérimentaux (Figure III.12). La valeur de f égale à 1 laisserait croire que l'extraction de l'huile suivrait uniquement une cinétique de premier ordre.

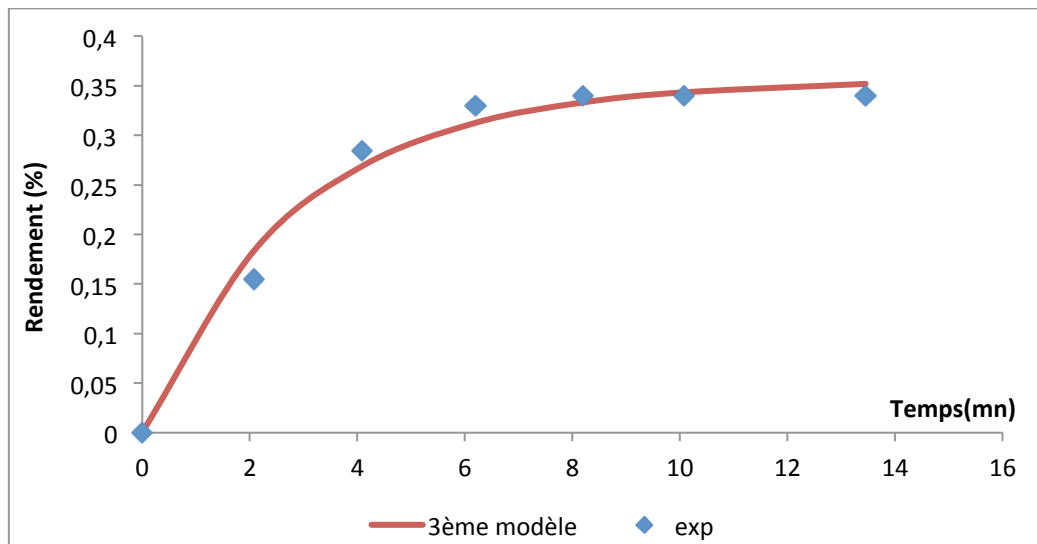


Figure III. 12 Courbe de simulation du 3ème modèle appliqué à l'hydrodistillation assistée par microondes et gravité des feuilles de romarin

III.4 Conclusion

Les modèles proposés semblent correctement simuler les résultats expérimentaux. Quelques uns présentent cependant des limites (modèle linéaire) qui nous ont permis d'une part de penser à d'autres modèles et qui ont également mis en évidence les limites de validité de nos propositions même si ceux-ci sont inspirés de bases fondamentales.

Conclusion générale

Les procédés d'extraction intensifiés intégrant les microondes comme source de chauffage sont de plus en plus répandus depuis quelques années. Ces procédés apparaissent comme une réelle alternative aux procédés classiques énergivores, puisqu'ils offrent une diminution considérable du temps d'extraction et donc de la quantité d'énergie consommée. Une grande partie des procédés classiques les plus utilisés ont été repensés et des dispositifs de leurs procédés analogues intensifiés ont été mis en place à l'échelle laboratoire. Ces dispositifs ont été utilisés pour mener différentes extractions ayant pour but premier de prouver l'efficacité énergétique de ces procédés. En effet, tous les résultats mettent en évidence la diminution du temps d'extraction et donc de la consommation énergétique de ces procédés. Cependant, peu de travaux portent sur la modélisation du transfert de matière lors de ces procédés. C'est dans ce cadre que nous avons tenté à travers ce travail de proposer des modèles pouvant traduire correctement le transfert de matière dans les procédés assistés par microondes.

Dans un premier lieu, un état de l'art passant en revue les procédés d'extraction assistés par microondes a été établi. Ensuite, les modèles de transfert de matière développés ont été revus et nous ont permis de proposer trois modèles : un premier modèle se basant sur l'équilibre entre phase pour décrire l'extraction de l'huile essentielle, un second modèle se basant sur la combinaison de deux phénomènes lors de l'extraction de l'huile essentielle se trouvant en surface, un équilibre et une désorption d'ordre 1. Enfin, un troisième modèle combinant diffusion et désorption en batch.

Ces modèles ont été testés par simulation des différentes cinétiques étudiées pour plusieurs dispositifs assistés par microondes. La simulation nous a montré les limites du premier modèle car certaines courbes montraient plutôt des allures exponentielles négatives pour les temps longs. Ce résultat a mis en évidence l'existence de deux phénomènes parallèles régissant l'extraction de l'huile essentielle ce qui nous a permis de penser à développer le second modèle. Ces phénomènes pourraient traduire le fait qu'une fraction de l'huile essentielle se trouvant à la surface y est uniquement « déposée » et son extraction n'est régie que par l'équilibre entre la phase solide et la phase fluide. L'autre fraction se trouverait à la surface mais serait extraite plus lentement selon un phénomène de désorption.

Le troisième modèle a été inspiré des études des cinétiques d'adsorption contrôlées par la diffusion dans les micropores, qui présentent un rendement proportionnel à la racine carrée du temps pour des temps courts. En supposant que dans ce cas les radiations modifieraient totalement la structure d'une partie des cellules tandis qu'elle modifierait partiellement l'autre partie des cellules, une fraction de l'huile essentielle serait libérée à la surface et serait extraite

Conclusion générale

suivant une cinétique de désorption de premier ordre. L'extraction de l'autre partie de l'huile ne se trouvant pas à la surface serait régie par la diffusion dans les micropores (traduit par l'équation en racine de t). La simulation de ce modèle a également montré de bons résultats. Les résultats des simulations confortent donc les hypothèses et montrent également les limites de validité des modèles.

Bibliographie

- Abert Vian, M; Fernandez, X; Visinoni, F; Chemat, F; (2008) Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. *Journal of Chromatography A*, 1190, 14–17.
- 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.
- Benkaci-Ali, F., al, Baaliouamer, A., & Meklati, B. Y. (2006). Kinetic Study of Microwave Extraction of Essential Oil of *Nigella sativa* L. Seeds. *Chromatographia* (64), 227-231.
- Benyoussef, E. H., Hasni, S, Belabbes, R., Bessiere, J.M.. (2002). Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction. *Chemical Engineering Journal* 85, 1-5.
- Benyoussef, E.H., Saibi, S. (2013). Influence of essential oil composition on water distillation kinetics. *flavour and fragrance Journal* (28), 300-308.
- Bousbia, N., Vian, M. A., Ferhat, M. A., E. P., Meklati, B. Y., & 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.
- Cassel, E., Vargas, R., Martinez, N., D. L., & Dellacassa, E. (2009) Steam distillation modeling for essential oil extraction process. *Industrial crops and products* (29), 171-176.
- Chemat, F., Lucchesie, M.E. (2005). Extraction assistée par micro-ondes des huiles essentielles et des extraits aromatiques. *Soc. Ouest-af.chim* (20, 77-99).
- Chemat, F., Lucchesi, M., Smadja, J., Favretto, L., Colnaghi, G., & Visinoni, F. (2006). Microwave accelerated steam distillation of essential oil from lavender: A rapid, clean and environmentally friendly approach. *Analytica Chimica Acta* (555), 157-160.
- Chemat, F., Smadja, J., Lucchesie, M.E., Solvent Free Micro-wave extraction of volatile natural compound. Brevet Européen, EP 1 439218 B1, 2004.
- Chemat, F., Smadja, J., Lucchesie, M.E., Solvent Free Microwave Extraction of volatile natural substances. Brevet Américain, US 0187340 A1. 2004.
- Chemat, F., Vian, M., Visinoni, F. Microwave hydrodiffusion for isolation of natural products. Brevet Européen, EP 1 955 749 A1. 2008.
- Crank. (1975). *Mathematics of diffusion, secon edition*. Oxford.
- Craveiro, A.A., Matos, F.J.A., Alencar, J.W., Plumel, M.M., Microwave oven extraction of an essential oil. *Flavour and Fragrance Journal*, 1989, 4, 43-44.

Farhat, A. (2010). *Vapo-Diffusion assistée par Micro-ondes : Conception, Optimisation et Application*. Thèse de doctorat. L'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & L'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès.

Farhat, A., Fabiano-Tixier, A.-S., Maataoui, M. E., Maingonnat, J.-F., Romdhane, M., & 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., Ginies, C., Romdhane, M., & Chemat, F. (2009). Eco-friendly and cleaner process for isolation of essential oil using microwave energy Experimental and theoretical study. *Journal of Chromatography A (1216)*, 5077-5085.

Ferhat, M. A., Meklati, B. Y., Chemat, F. (2007). Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry' distillation. *Flavour and fragrance Journal(22)*, 494-504 .

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

Lucchesi, M.-E. (2005). *Extraction Sans Solvant Assistée par microondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles*, Thèse de doctorat. Université de de la Réunion.

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

Mengal,P. Mompon,B. Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes **Brevet Européen**, EP 698 076 B1, 1996. Référence du brevet patent)

Milojevic, S. Z., Stojanovic, T.D., Palic, R., Lazic, M.L., Veljkovic, V.B. (2008). Kinetics of distillation of essential oil from comminuted. *Biochemical Engineering Journal 39*, 547–553.

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

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*.

Rostagno, M. A. & M.Prado, J. (2013). *Natural products, eextraction principles and applications*. RCS publishing.

Ruhtven, D. (1984). *principles of adsorption and adsorption processes*.

Sahraoui, N., Vian, M. A., Bornard, I., Boutekdjiret, C., & Chemat, F. (2008). Improved microwave steam distillation apparatus for isolation of essential oils Comparison with conventional steam distillation. *Journal of Chromatography A (1210)*, 229-233.

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

Veggi, P., Martinez, J., Angela, M., Meireles, A.. (2013). Fundamentals of microwave extraction . In F. C. Chemat, *Microwave assisted extraction for bioactive compounds* (pp. 15-52). Springer.

Zill-E-Huma. (2010). *Microwave hydro-diffusion and gravity: a novel technique for antioxidant extraction*, Thèse de doctorat. Université d'Avignon , France.