

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Chimique

Mémoire de Master

Thème

Modélisation du transfert de matière dans les procédés d'extraction traditionnels

Dirigé par
Pr. E.H BENYOUSSEF

Etudié par
Naila BALI

Soutenu le 13 juin 2015 devant le jury composé de :

Président :
Examineurs :

R. DERRICHE
F. KIES
F. SOUABI
E.H. BENYOUSSEF

Professeur à l'ENP
Maitre de conférences à l'ENP
Professeur à l'ENP
Professeur à l'ENP

Rapporteur :

Promotion 2015

Dédicaces

Aux personnes formidables que sont mes chers parents, je leur dédie ce travail en témoignage de ma reconnaissance pour tous leurs sacrifices et leurs encouragements durant mes études. Pour avoir cru en moi.

J'espère être à la hauteur de ce que vous attendez de moi.

A ma petite sœur Lina, notre petit rayon de soleil, pour m'avoir apporté la joie et la bonne humeur après mes dures journées d'études.

A mon frère Amine, qui m'a soutenue durant toute ma vie et avec qui j'ai tout partagé.

A ma grande famille, oncles et tantes, cousins et cousines qui ont toujours su répondre présents et qui font que j'ai une famille formidable.

A mes grands-mères pour leur soutien continu et leur amour.

A mes amis : Nawel, Nazim, Issam, Mahrez, Lotfi, Salim, Lyes, Amine (et ses expressions légendaires !), Karim, Sabrina, Anis, Housseem, Amine BOB, Said, Ghiless (et ses blagues), Mehdi, Anouar, Samy, Hamza et Amine HB, pour tous les moments passés ensemble et tous les fous rires inoubliables, ces années en votre compagnie étaient magnifiques, que d'agréables souvenirs.

A mes amis de longue date : Mehdi, Wissem, Youssef, Soraya, Walid, Wissem et Samy

A Ilhem et Narimane, mes chères amies grâce à qui j'ai passé d'excellents moments au sein et en dehors du département.

Et enfin, à ma binôme, mon amie, celle qui est toujours souriante, qui diffuse la joie et la bonne humeur où elle soit, la meilleure de toutes, Neila, mon autre jumelle avec qui j'ai partagé et que je partagerai des moments formidables.

A tous ceux qui me sont chers

Naila

Remerciement

Ce mémoire de Master a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, 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.

Mes plus vifs remerciements vont tout d'abord au Professeur E.H. Benyoussef pour son aide précieuse, ses encouragements et ses conseils tout au long de mes années au sein de l'école et sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir. Je le remercie également de m'avoir écouté et de m'avoir fait confiance.

Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier madame F. Souahi et madame F. Kies, respectivement Professeur et Maître de conférences à l'E.N.P. pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail ainsi que pour leurs remarques et commentaires constructifs.

Je tiens aussi à remercier madame R. Derriche, Professeur à l'E.N.P. pour m'avoir fait honneur d'accepter la présidence du jury.

Qu'ils trouvent ici également l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens à remercier l'ensemble du département du Génie Chimique.

Que tous les enseignants, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Merci pour votre aide et tous vos précieux conseils mais aussi pour votre disponibilité.

Amis, Camarades, merci pour votre bonne humeur, la bonne ambiance et le soutien que vous m'avez apporté.

Enfin, je tiens à remercier mon père, ma mère, ma sœur Lina et mon frère Amine pour leur amour et leur soutien renouvelé.

.

نمذجة نقل المادة خلال استخراج الزيوت الأساسية بالطرق التقليدية

يركز هذا العمل على نمذجة نقل المادة خلال استخراج الزيوت الأساسية بالطرق التقليدية. في البداية، نماذج اقترحت لفهم آلية الانتشار خلال عملية استخلاص الزيت. هذه النماذج تعتبر ان الاستخلاص يتم في مرحلتين مختلفتين تترجم حركيتين متزامنتين، الأولى تتعلق بالمركبات القابلة للإزالة بسهولة والثانية، بطيئة، تترجم صعوبة في استخلاص المادة. أخيراً، تم تطبيق هذه النماذج على عدة حركيات استخلاص الزيت للتحقق من صحتها ومقارنتها مع النماذج الموجودة في المراجع..

الكلمات المفتاحية: الزيوت الأساسية، طرق إستخراج التقليدية، النمذجة، الإنتشار، حركيات إستخراج

Résumé

Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles par les procédés traditionnels

Le présent travail s'intéresse à la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles par les procédés traditionnels. Dans un premier temps, des modèles, considérant deux étapes distinctes, sont proposés afin de décrire et de comprendre au mieux le mécanisme de diffusion lors de l'extraction de l'huile. Ils sont définis par la combinaison de deux cinétiques parallèles, l'une rapide concerne les composés facilement extractibles et la seconde, lente, traduit une difficulté au transfert. Ces modèles sont ensuite appliqués sur plusieurs cinétiques d'extractions pour leur validation et sont comparés aux modèles existants dans la littérature.

Mots clés : Huiles essentielles, procédés d'extraction traditionnels, modélisation, diffusion, cinétiques d'extractions.

Abstract

Mass transfer modeling during essential oil extraction by means traditional techniques

This study deals with mass transfer modeling during the extraction of essential oil by traditional methods. Initially, models considering two distinct steps are proposed to best describe and understand the diffusion mechanism during oil extraction process. They are defined by the combination of two parallel kinetics, the first, fast, involves compounds removable easily and the second, slow, refer to difficulty to the mass transfer. These models are then applied to several kinetic extractions for validation and compared with existing models in the literature.

Keywords: Essential oil, traditional extraction techniques, modeling, diffusion, kinetics.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Procédés d'extraction des huiles essentielles

I.1. Huiles essentielles	2
I.2. Entraînement à la vapeur d'eau	2
I.3. Hydrodiffusion	3
I.4. Hydrodistillation.....	4
I.4.1. Turbodistillation.....	4
I.4.2. Hydrodistillation sous vide	5
I.5. Distillation sèche	5
I.6. Expression à froid.....	6
I.7. Autres techniques d'obtention des substances naturelles.....	7
I.7.1. Extraction par solvant volatil	7
I.1.7.1. L'extraction par Soxhlet	7
I.2.7.1. Hydrodistillation – extraction simultanée (SDE).....	8
I.8. Conclusion.....	9

Chapitre II : Modèles de transfert de matière

II.1. Modèle du pseudo-premier ordre	13
II.2. Modèle de Milojević et al.....	13
II.3. Modèle de Benyoussef et al.....	14
II.4. Modèle de Sovova et Aleksovski	15
II.5. Autres Modèles de Milojević et al.....	16
II.6. Modèle empirique de Babu et Singh	18
II.7. Modèle de Benyoussef & Saibi	19
II.8. Modèle de Cerpa et al.....	20
II.9. Conclusion.....	20

Chapitre III : Développement et application des modèles de transfert de matière

III.1. Développement de modèles	23
III.1.1. Premier modèle	23
III.1.2. Second modèle	26
III.2. Application et comparaison des modèles	30
III.3. Conclusion	43

Conclusion générale	44
----------------------------------	----

Bibliographie

Liste des figures

Figure I. 1: Schéma d'une installation d'entraînement à la vapeur (Lucchesie, 2005).....	3
Figure I. 2: Montage de l'hydrodiffusion (Lucchesie, 2005).....	3
Figure I. 3 : Schéma d'une installation d'hydrodistillation (Farhat, 2010).....	4
Figure I. 4 : installation de distillation sèche de rose- Herzégovine (Lucchesie, 2005).....	5
Figure I. 5 : Appareil d'expression à froid à froid (Ferhat, 2007)	6
Figure I. 6 : Schéma de l'appareil de Soxhlet (Lucchesie, 2005)	8
Figure I. 7 : Schéma de l'appareil Lickens- Nickerson (Lucchesie, 2005).....	8
Figure III. 1 : Simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de 50g de lavande	30
Figure III. 2 : Simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de 20g de lavande	32
Figure III. 3 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de thym	33
Figure III. 4 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 0,13 ml/min et un ratio de 1:3 w/w	35
Figure III. 5 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 3,6 ml/min et un ratio de 1:3 w/w	36
Figure III. 6 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 10 ml/min et un ratio de 1:3 w/w	37
Figure III. 7 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 11, 7 ml/min et un ratio de 1:3 w/w	38
Figure III. 8 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 10 ml/min et un ratio de 1:10 w/w	39
Figure III. 9 : Simulation de la cinétique d'extraction de la citronnelle	40
Figure III. 10 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de romarin	41

Liste des tableaux

Tableau III. 1 : Paramètres des modèles après simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de 50g de lavande	31
Tableau III. 2 : Paramètres des modèles après simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de 20g de lavande	32
Tableau III. 3 : Paramètres des modèles après simulation d'extraction de l'huile de thym.....	34
Tableau III. 4 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 0,13 ml/min et un ratio de 1 :3	35
Tableau III. 5 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 3,6 ml/min et un ratio de 1 :3	36
Tableau III. 6 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 10 ml/min et un ratio de 1 :3	37
Tableau III. 7 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 11,7 ml/min et un ratio de 1 :3	38
Tableau III. 8 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 10 ml/min et un ratio de 1 :10	39
Tableau III. 9 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de la citronnelle.....	41
Tableau III. 10 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de romarin	42

Introduction générale

Introduction générale

La consommation des huiles essentielles vit un essor important depuis quelques années. Les nombreux avantages qu'elles offrent, tant en qualité qu'en impact environnemental, en font un produit très demandé dans le secteur pharmaceutique et cosmétique où la demande en produit naturel augmente.

L'extraction de ces huiles essentielles est gouvernée par des phénomènes de diffusion et de transfert de matière qui sont régis par des équations complexes. Dans le but d'une meilleure compréhension et contrôle du procédé, mais aussi améliorer son efficacité, plusieurs chercheurs se sont intéressés à ces phénomènes. Partant de plusieurs théories susceptibles de décrire le mécanisme de transfert de matière et d'hypothèses simplificatrices du problème, plusieurs modèles ont été proposés et rapportés dans la littérature.

L'objectif de ce travail est de rappeler certains modèles et d'en proposer d'autres afin de simuler et de comprendre au mieux les phénomènes de transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles moyennant les procédés classiques notamment l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur d'eau. Enfin, nous terminerons par une comparaison entre les modèles développés et quelques modèles existants afin de juger sur l'approche de modélisation qui simule le mieux les cinétiques d'extraction.

Chapitre I :

Procédés traditionnels d'extraction des huiles essentielles

Plusieurs procédés ont été mis en œuvre afin de produire les huiles essentielles. Même si de nouvelles techniques plus efficaces existent, les procédés traditionnels restent très utilisés dans les industries. Ce chapitre est un rappel sur ces techniques.

I.1. Huiles essentielles

Les huiles essentielles se définissent comme étant des liquides hydrophobes de composés odoriférants sécrétés par une plante. Elles constituent des mélanges complexes de composés organiques volatils possédant des structures et des fonctions chimiques très diverses (Garnero, 1996). Elles se trouvent généralement à de très faibles concentrations dans les plantes. Pour les extraire des matrices végétales, plusieurs techniques ont été mises au point.

Selon la norme française AFNOR NF T 75 – 006 : Les huiles essentielles sont des produits obtenus à partir de matières premières végétales, soit par distillation à l'eau ou à la vapeur d'eau, distillation à sec, ou bien à partir de l'épicarpe des Citrus par des procédés mécaniques (AFNOR, 1989).

I.2. Entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'un des plus anciens procédés officiels permettant l'obtention d'une huile essentielle. Il consiste en l'envoi d'une vapeur d'eau, générée par un bouilleur, ascendante qui traverse une substance végétale, se trouvant dans un alambic, sans qu'il y ait au préalable un contact direct entre l'eau et la matière végétale. Sous l'action de la chaleur et de la vapeur d'eau, l'huile essentielle diffuse à travers les tissus des cellules les contenant (Lucchesie, 2005). Le mélange « eau – huile » traverse un condenseur pour être séparé ensuite par décantation en phase aqueuse et en phase organique qui est récupérée dans un essencier.

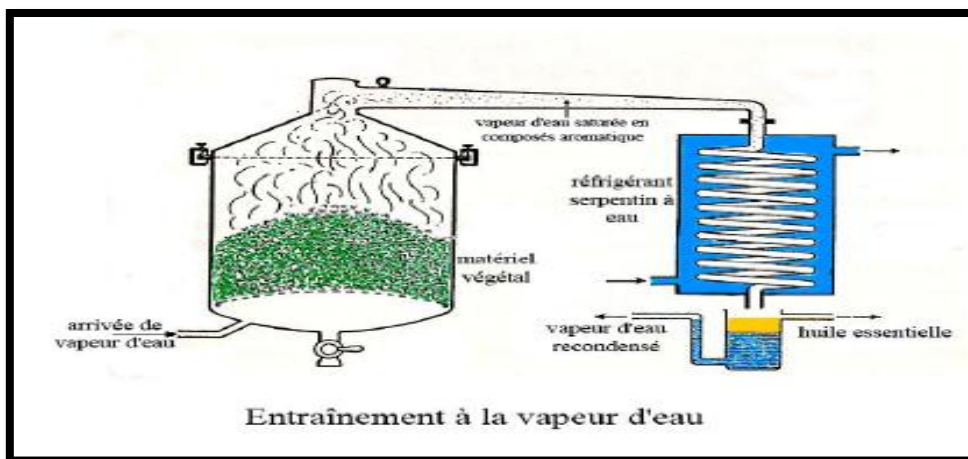


Figure I. 1: Schéma d'une installation d'entraînement à la vapeur (Lucchesie, 2005)

I.3. Hydrodiffusion

Ce procédé a été breveté par SCHMIDT SA (SCHMIDT, 1981). Le principe de l'hydrodiffusion est similaire à celui de l'entraînement à la vapeur à la différence que la vapeur envoyée n'est pas ascendante mais descendante, c'est par le haut qu'elle est introduite pour passer à travers la matière végétale. La condensation du mélange « eau – huile » se produit sous la grille retenant la matière végétale. Cette technique présente l'avantage d'effectuer des économies dans la quantité de vapeur d'eau utilisée, un temps d'extraction plus court et un meilleur rendement.

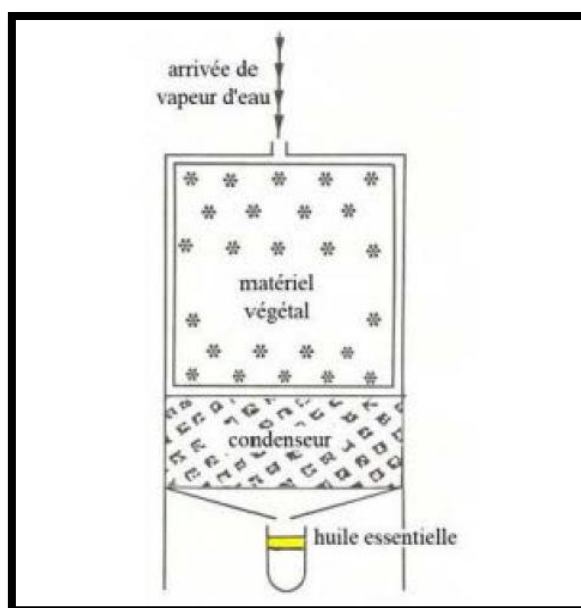


Figure I. 2: Montage de l'hydrodiffusion (Lucchesie, 2005)

I.4. Hydrodistillation

L'hydrodistillation consiste à immerger la matière végétale dans un alambic contenant de l'eau pour éviter des réactions de dégradations de la plante. Le mélange est porté à ébullition. Sous l'effet de la chaleur, de la vapeur d'eau se forme et le mélange « eau – huile » distille selon le principe de distillation azéotropique (Fernandez & Casale, 2015). Ainsi, à pression atmosphérique, le mélange « eau – huile » distille à 100 °C.

Le mélange vapeur est ensuite refroidit et condensé moyennant un condenseur et récupéré dans un vase florentin par simple décantation où deux phases se distinguent : la phase aqueuse appelé hydrolat et la phase organique contenant l'essentiel de l'huile (Fernandez & Casale, 2015).

Un système de recyclage de la phase aqueuse peut être mis en place afin d'améliorer le rendement de l'extraction, cette opération est appelé « cohobage » (Farhat, 2010).

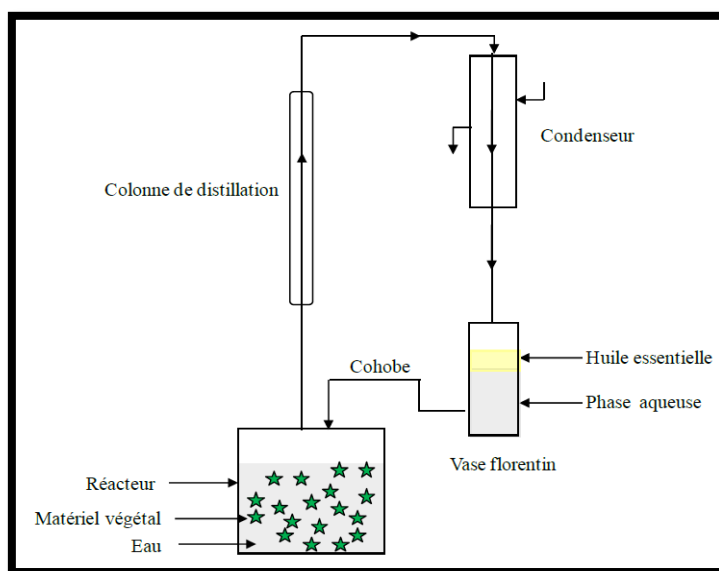


Figure I. 3 : Schéma d'une installation d'hydrodistillation (Farhat, 2010)

I.4.1. Turbodistillation

Bien que reconnu pour son efficacité, l'hydrodistillation nécessite une consommation énergétique importante au niveau de la chaudière, et une consommation d'eau pour la distillation et la condensation. Une des méthodes d'optimisation de l'hydrodistillation consiste en l'augmentation de l'agitation et l'amélioration du mélange, c'est le principe de la

turbodistillation. Cette technique permet une réduction dans la consommation énergétique. L'agitation combinée aux effets de cisaillement et de la déstructuration de la matière végétale permet une réduction du temps d'extraction d'un facteur de 2 ou 3, ainsi une réduction de la consommation de vapeur et donc de la consommation énergétique (Chemat & Sawamura, 2010).

I.4.2. Hydrodistillation sous vide

Il arrive que certaines substances ne supportent pas les températures élevées de l'hydrodistillation classique. L'hydrodistillation sous vide, est une technique qui vise essentiellement à opérer la distillation à une température inférieure à 100 °C, de façon à préserver la qualité des huiles essentielles (Fernandez & Chemat, 2012).

I.5. Distillation sèche

La distillation sèche ou distillation destructive, consiste à chauffer de manière modérée de la matière végétale sans ajout d'eau ou de solvant puis condenser les substances volatiles. Grâce aux faibles températures atteintes lors de l'opération, cette technique ne détruit pas les substances thermosensibles, c'est pourquoi elle est utilisée pour l'extraction des huiles essentielles des pétales de roses. Cependant, les rendements obtenus par cette technique sont faibles (Lucchesie, 2005).

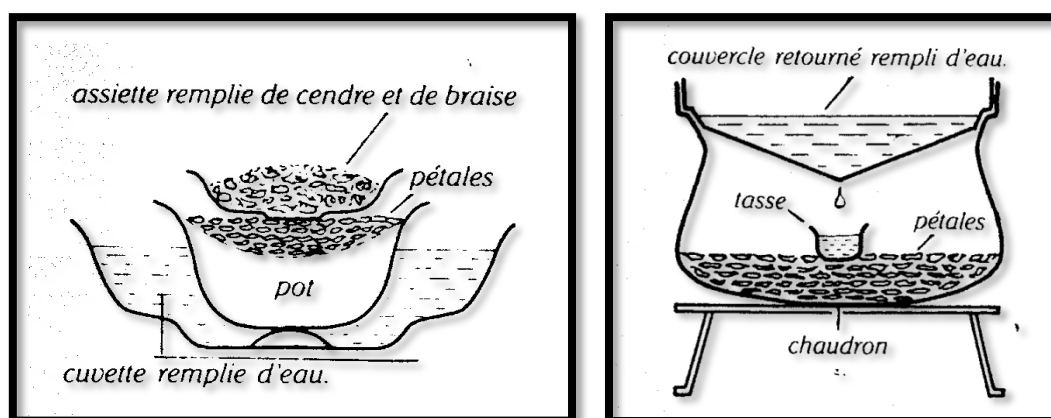


Figure I. 4 : installation de distillation sèche de rose- Herzégovine (Lucchesie, 2005)

Il est important de noter que les procédés de distillation ne permettent pas l'extraction de la totalité des principes actifs lourds d'un végétal mais uniquement les composés volatils entraînés. En outre, bien que très utilisés comme techniques d'obtention des substances végétales, ces procédés présentent certains inconvénients, ils peuvent être la cause de la dégradation de certains composés insaturés par effet thermique ou par hydrolise (Fernandez & Chemat, 2012). D'ailleurs certains organes de végétaux, en particulier les fleurs, sont très fragiles et ne supportent pas les traitements par entraînement à la vapeur d'eau ni l'hydrodistillation, comme les fleurs de jasmin et d'œillet. Ces substances nécessitent d'autres types de traitement comme par exemple l'enfleurage ou l'extraction par solvant (Garnero, 1996).

I.6. Expression à froid

L'expression à froid est un procédé mécanique sans chauffage, généralement appliqué aux agrumes. Une pression est exercée sur l'agrumes et fait éclater les cellules libérant l'huile essentielle qui se trouve dans la peau ou zeste. L'huile essentielle libérée est entraînée par un courant d'eau formant une émulsion. L'isolation de l'essence se fait par simple décantation (Dugo & Di Giacomo, 2002) ; (Kimball, 1999).

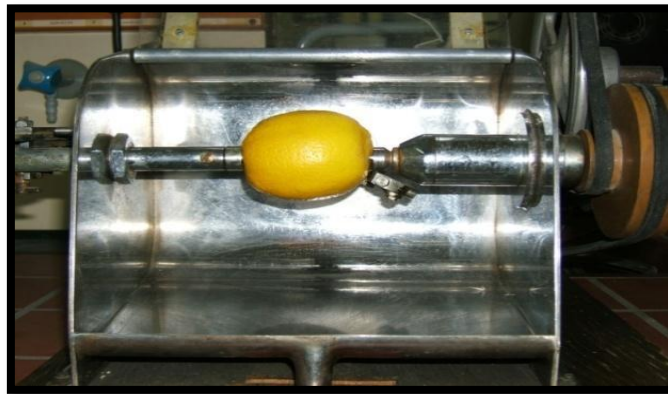


Figure I. 5 : Appareil d'expression à froid (Ferhat, 2007)

I.7. Autres techniques d'obtention des substances naturelles

I.7.1. Extraction par solvant volatil

L'extraction par solvant, dans le sens classique du terme, consiste à mettre de la matière végétale en contact avec un solvant, généralement volatil et ayant une affinité avec l'huile essentielle, dans un extracteur. La matière végétale, chargée dans l'extracteur, est épuisée par lavages successifs par le solvant approprié pendant une durée déterminée (Beneteaud, 2011). Le solvant riche en soluté est ensuite récupéré puis distillé afin de le séparer de l'extrait.

Le produit de l'extraction par solvant volatil est appelé concrète ou résinoïde selon l'état de la matière végétale et la nature du solvant.

Le solvant, selon la difficulté d'extraction et de la fragilité de la matière traitée, peut être chaud ou froid, et à de très basses températures pour les solvants gazeux (Fernandez & Chemat, 2012).

Cette technique offre l'avantage d'éviter l'action hydrolysante de l'eau ou de la vapeur puisqu'elle n'en utilise pas (Lucchesie, 2005) et d'obtenir de meilleurs rendements que la distillation. Néanmoins, comme toutes techniques elle présente quelques inconvénients reliés principalement au solvant. Effectivement, les produits extraits étant utilisés dans l'industrie agroalimentaire ou cosmétique, le choix du solvant est soumis à une réglementation drastique, en plus des contraintes imposées par le phénomène de transfert. Le solvant choisit doit donc :

- Etre non toxique
- Avoir une grande affinité avec le produit à extraire
- Etre inerte chimiquement vis à vis du soluté à extraire
- Etre volatil (basse température d'ébullition)
- Etre stable par rapport à la lumière, la chaleur ou l'oxygène

I.1.7.1.L'extraction par Soxhlet

Cette technique se fait moyennant un dispositif nommé le Soxhlet (Figure I .6). Elle consiste à faire passer un flux descendant de solvant frais. Le solvant touchant la matière végétale, reste frais car celui-ci est distillé dans le ballon chauffé où il est collecté riche en matière végétale après l'extraction. En remontant et en passant par le réfrigérant, le solvant se condense et tombe ainsi sur le lit de matière végétale (Lucchesie, 2005).



Figure I. 6 : Schéma de l'appareil de Soxhlet (Lucchesie, 2005)

I.2.7.1. Hydrodistillation – extraction simultanée (SDE)

Cette technique est une combinaison de l'hydrodistillation et de l'extraction par solvant. Elle a été décrite pour la première fois en 1964 par Lickens et Nickerson, nom que portera par la suite l'appareil créé pour cette technique (Figure I.7). Elle consiste principalement en une hydrodiffusion à l'issue de laquelle, la vapeur enrichie en composés aromatiques rencontre le solvant évaporé au préalable. Ainsi, ces composés seront extraits de la phase aqueuse et solubilisés dans le solvant. Les deux vapeurs passent ensuite par un réfrigérant dans lequel elles sont condensées, enfin elles sont séparées dans la partie en U de l'appareil. Cette technique est très utilisée pour l'extraction des molécules aromatiques d'origine végétale (Lucchesie, 2005). Elle permet l'épuisement total de tous les composés extractibles de la matière végétale.

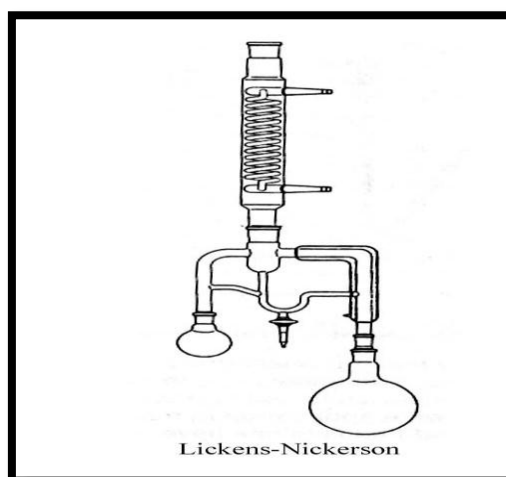


Figure I. 7 : Schéma de l'appareil Lickens- Nickerson (Lucchesie, 2005)

I.8. Conclusion

Plusieurs techniques d'extractions d'huiles essentielles existent, cependant chacune a ses avantages et inconvénients, mais toutes ont un inconvénient en commun qui est la consommation de quantités importantes d'eau, utilisée aussi bien pour la distillation que la condensation, et d'énergie (pour la production de vapeur). Afin de réduire les impacts environnementaux dont elles en sont l'origine, chaque technique doit faire l'objet d'une étude minutieuse dans le but d'une optimisation de ses performances, ou bien utiliser des techniques innovantes moins énergivores ayant déjà fait leur preuve comme les procédés assistés par microondes.

Chapitre II :
Modèles de transfert
de matière

SYMBOLES ET NOTATIONS

D_{eff}	Coefficient de diffusivité [m^2/s]
HE	Huile essentielle
F	Fraction de l'huile superficielle (Milojević & al, 2013)
MV	Masse végétale
N	Masse de la matière végétale [kg]
Q	Débit massique de la vapeur d'eau [kg/s]
T_0	Constante de temps du modèle sigmoïde de Milojević & al, 2013
T_1, T_2	paramètres du modèle de Sovová & Aleksovski
V_C	Vitesse de libération de l'huile
b	Paramètre du modèle de Milojević & al, 2008
c	Paramètre du modèle empirique de Babu
f	Paramètre fonction des fractions de l'huile dans les cellules cassées du modèle de Sovová & Aleksovski
k	Paramètre fonction de D_{eff}
k_c	Pseudo-constante de réaction [s^{-1}] (Modèle de Benyoussef & al)
k_{eq}	Coefficient d'équilibre liquide – vapeur
k_v	Coefficient de partage eau bouillante – vapeur
k_w	Coefficient de partage solide (cellule cassée) – eau bouillante
k_1, k_2	Paramètres d'un des modèles de Milojević & al, 2013
q	Masse de l'huile extraite à l'instant t [g]
q_0	Masse initiale de l'huile essentielle dans le solide [g]
q_p	Masse de l'huile résiduelle dans le solide [g]
q_w	Masse de l'huile libérée instantanément après lavage [g]
q_∞	Masse totale du soluté extrait [g]
r	Fraction de l'huile dans les cellules cassées
z	Distance le long de la direction de diffusion [m]
t	Temps d'extraction [min]
t_0	Temps correspondant pour la moitié du rendement (modèle Milojević & al, 2013)
x	Concentration de l'huile en phase vapeur, % de matière végétale sèche

(modèle de Benyoussef & al)

x_b	Concentration d'huile dans les cellules cassées [g d'huile/ kg de matière végétale]
x_F	Concentration de l'huile liée chimiquement, % de matière végétale sèche
x_i	Concentration moyenne de l'huile dans les cellules intactes [g d'huile/ kg de matière végétale]
x_L	Concentration de l'huile libre, % de matière végétale sèche
x_s	Concentration de l'huile recyclée [g d'huile/ kg d'eau]
x_u	Concentration de l'huile avant traitement [g d'huile/ kg de matière végétale]
x_v	Concentration du soluté en phase vapeur [g d'huile/ kg de vapeur d'eau]
x_w	Concentration d'huile dans l'eau bouillante [g d'huile/ kg d'eau]
y	Rendement en huile essentielle, masse d'huile récoltée par rapport à 100 g de matière végétale
y_∞	Valeur asymptotique du rendement pour les temps lents

La modélisation des cinétiques d'extraction est une étape importante dans l'étude du procédé. Elle permet de simplifier les problèmes de transfert de matières qui sont généralement complexes. Ainsi, elle permet une meilleure compréhension du phénomène, une meilleure description de l'évolution du rendement d'extraction mais aussi l'optimisation des techniques utilisées. Nombreux sont ceux qui se sont penchés sur ce sujet.

Dans ce chapitre nous passons en revue quelques modèles importants existant dans la littérature.

Lors de l'élaboration des modèles relatifs aux cinétiques d'extraction, en plus d'avoir émis les hypothèses telles que :

- toutes les particules ont une géométrie simple et identique,
- un coefficient de diffusion constant,
- initialement, le soluté est réparti uniformément dans le solide,
- le soluté est considéré comme étant un composé unique, ayant des propriétés physiques moyennes des substances qui composent le mélange et qui varient peu
- l'eau florale et l'huile essentielle sont complètement immiscibles,

la majorité des chercheurs ont émis une autre hypothèse qui est la négligence de la résistance au transfert de matière en phase fluide et que toute la résistance est localisée en phase solide.

II.1. Modèle du pseudo-premier ordre

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

$$-\frac{dq_p}{dt} = kq_p \quad (\text{II.1})$$

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

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

$$q(t) = q_0(1 - e^{-kt}) \quad (\text{II.2})$$

II.2. Modèle de Milojević et al

Ces chercheurs (Milojević & al, 2008) ont établi un modèle à deux paramètres, du pseudo-premier ordre également. Selon eux, la condition initiale n'est pas nulle. A l'instant initial de l'extraction, une quantité d'huile est rapidement extraite, elle correspond à l'huile qui se trouvait à la surface des particules. La concentration de cette huile superficielle durant le processus d'extraction est nulle suite à son enlèvement instantané en début d'opération. Ainsi, pour aboutir à ce modèle, ils ont considéré le phénomène de transfert de matière comme étant une combinaison de deux processus consécutifs : un lavage instantané de l'huile superficiel suivi d'un processus de diffusion, constituant l'étape limitante, de l'huile interne du cœur du solide vers sa surface

Partant de la seconde loi de Fick,

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

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

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b)e^{-kt} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

$$q_p = q_0 - q \text{ et } b = \frac{q_w}{q_0} \quad (\text{II.5})$$

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

II.3. Modèle de Benyoussef et al

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

Ils ont également établi un autre modèle, dit diffusionnel puisqu'il ne considère que la diffusion interne du soluté à travers les pores de la particule.

Les hypothèses émises par les auteurs afin d'établir les modèles sont :

- L'entraînement des constituants volatils, d'un substrat végétal, par la vapeur d'eau est un processus de transfert entre la particule solide et la phase fluide.
- Dans le cas de l'hydrodistillation, la matrice végétale est assimilée à un lit fluidisé où les particules ne sont pas en contact.
- Pour des raisons de symétrie. la concentration du soluté ne dépend que de la variable caractéristique r et du temps t .
- Le coefficient de diffusion du soluté dans le solide est pris variable et non constant comme la majorité des modèles.

- la diffusion de la vapeur est négligeable et la vitesse de réaction s'exprime par la relation suivante :

$$V_c = k_c \times x_F \quad (\text{II.6})$$

où : x_F représente la concentration du soluté toujours lié au solide

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

$$x_v = k_{eq} \times x_L \quad (\text{II.7})$$

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

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

II.4. Modèle de Sovova et Aleksovski

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

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

- Initialement, une fraction « r » d'huile essentielle se trouve dans les cellules cassées et une fraction « 1 – r » dans les cellules intactes.
- La masse d'eau se trouvant en phase vapeur dans le ballon, le séparateur, le condenseur et les tubes, est négligeable devant la masse d'eau liquide contenue dans le ballon.
- Le mélange : eau bouillante, particules solides et bulles de vapeur, est supposé se comporter comme un lit fluidisé parfaitement mélangé.

- La résistance au transfert de matière au-delà de la surface de la matière végétale est négligeable ainsi, l'équilibre entre les phases est établi quasi- instantanément. On aura donc :

$$x_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (\text{II.8})$$

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

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

$$x_i(t = 0) = x_u \quad (\text{II.9})$$

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

$$y = \frac{Q}{N} \int_0^t (x_v - x_s) dt \quad (\text{II.10})$$

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

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

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

$$y = y_\infty \left(1 - f \times e^{-\frac{t}{T_1}} - (1 - f) \times e^{-\frac{t}{T_2}} \right) \quad (\text{II.11})$$

II.5. Autres Modèles de Milojević et al

Milojević et ses collaborateurs (Milojević & al, 2013) 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 suivie de sa diffusion. Contrairement au modèle proposé en 2008, celui-ci ne considère pas le lavage de l'huile comme une étape instantanée.

Les hypothèses énoncées pour l'élaboration de ce modèle sont, en plus des hypothèses citées au début :

- 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.
- 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 :

$$-\frac{dq_p}{dt} = kq_p \quad (\text{II.12})$$

Avec :

- q_p : masse de l'huile résiduelle dans la particule / 100 g de matière végétale
- k : constante variant selon le phénomène (lavage ou diffusion)

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 :

$$\frac{q}{q_\infty} = 1 - Fe^{-k_1 t} - (1 - F)e^{-k_2 t} \quad (\text{II.13})$$

k_1 et k_2 deux constantes relatives au processus de lavage et de diffusion respectivement et q , la concentration de l'huile récoltée :

$$q = q_0 - q_p \quad (\text{II.14})$$

Parant d'une approche différente, l'équation trouvée est similaire au modèle développé par Sovova et 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 $k_1 \rightarrow \infty$

Ainsi le modèle est réduit à une équation du premier ordre développé auparavant par Milojević lui-même (paragraphe II.2) :

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - (1 - F)e^{-k_2 t} \quad (\text{II.15})$$

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 n'est autre que celle d'un pseudo-premier ordre :

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - e^{-k_2 t} \quad (\text{II.16})$$

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

$$\frac{q}{q_{\infty}} = 1 - \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{t-t_0}{T_0}\right)}} \quad (\text{II.17})$$

Milojević et ses collaborateurs ont testé les trois modèles et en sont arrivés à la conclusion suivante :

- 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.6. Modèle empirique de Babu et Singh

Ces chercheurs (Babu & Singh, 2009) ont simulé l'hydrodistillation de feuilles fraîches et séchées d'une variété peu connue de l'Eucalyptus (*Eucalyptus. cinerea*) dans le but

d'optimiser la production d'un composé spécifique de l'huile : 1,8 Cinéole, composé susceptible d'être un remplaçant vert des CFC. Pour ce faire, ils ont appliqué un modèle empirique inspiré par Naik et ses collaborateurs (Naik & al, 1989) qui ont traité l'extraction de parfums avec du CO₂ liquide. Dans cette étude, les résultats expérimentaux montraient une variation linéaire du rendement en fonction du temps pour les temps courts et une stabilisation de celui-ci vers un palier pour les temps « infinis ». L'allure de la cinétique rappelait l'allure de l'isotherme de Langmuir, ce qui poussa Naik à choisir une équation similaire pour modéliser le rendement d'extraction à la différence qu'elle ne s'exprime pas en fonction de concentrations d'équilibre dans chaque phase mais du temps d'extraction :

$$y = \frac{y_{\infty}t}{t + c} \quad (\text{II.18})$$

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

II.7. Modèle de Benyoussef & Saïbi

Benyoussef et Saïbi (Benyoussef & Saïbi, 2013) ont étudié l'influence de la composition de l'huile essentielle sur les cinétiques d'extraction pour le cas de l'hydrodistillation. Le modèle développé, contrairement aux modèles cités précédemment, ne considère pas que l'huile soit un pseudo-composé mais prend en considération toute la composition de celle-ci. Ainsi, le rendement total en huile essentielle serait exprimé par la somme des rendements relatifs à chaque composé, soit :

$$y = \sum_i y_{\infty i} (1 - e^{-kt}) \quad (\text{II.19})$$

Où : i désigne l'indice du composé.

Ce modèle complexe appelé modèle général de contribution des constituants GMCC a été appliqué à l'hydrodistillation de l'huile essentielle d'eucalyptus, graines d'anis et de coriandre. Les résultats ont montré qu'une simplification pouvait être faite tout en gardant une bonne précision en ne considérant que les composés principaux.

L'avantage d'une telle approche est de développer des modèles traduisant aussi bien l'aspect qualitatif que quantitatif.

II.8. Modèle de Cerpa et al

En comparaison avec les travaux effectués précédemment, Cerpa et al (Cerpa & al, 2008) ont énoncé une nouvelle théorie quant au transfert de l'huile essentielle vers la phase vapeur en introduisant une résistance au transfert de matière en phase fluide et en appliquant la théorie du double film. Selon eux le processus d'extraction se fait suivant trois étapes :

- 1- L'huile contenue dans les glandes cellulaires est chauffée par de la vapeur d'eau qui pénètre les pores de la plante. Une fois à l'intérieur du solide, la vapeur d'eau se condense et pousse l'huile vers l'extérieur. Ainsi le mélange constitué d'huile et d'eau diffuse à travers la couche cellulaire et cette étape peut être décrite par une loi du 1^{er} ordre.
- 2- Le mélange « eau condensée – huile » quittant la cellule forme un film, contenant deux phases, à la surface du solide en contact avec le courant de vapeur. Au niveau de l'interface, un équilibre entre l'huile et la phase vapeur s'effectue suite auquel l'huile s'évapore.
- 3- La troisième étape est un transfert de matière de l'huile essentielle évaporée vers la phase vapeur à travers un film de vapeur formé à l'interface liquide – vapeur (mélange d'eau condensé et huile – vapeur d'eau) où une résistance au transfert de matière existe.

Le modèle développé, est un système de trois équations aux dérivés partielles intégrables numériquement.

II.9. Conclusion

Devant le besoin d'équations plus simples décrivant le transfert de matière, plusieurs chercheurs se sont penchés sur la question et chacun a apporté sa théorie sur les phénomènes. Partant de plusieurs hypothèses, des modèles faciles à utiliser ont vu le jour dans le domaine d'extraction des huiles essentielles, ouvrant ainsi la porte à d'autres études visant à améliorer et optimiser les procédés.

Chapitre III :

Développement et application de modèles de transfert de matière

SYMBOLES ET NOTATIONS

HE	Huile essentielle
N	Masse de la matière végétale [g]
Q	Débit massique de vapeur [g/min]
f	Fraction en huile externe
k	Paramètre du modèle du 1 ^{er} ordre
k_e	Coefficient de partage solide – vapeur
k_{eq}	Coefficient de partage
k_v	Coefficient de partage eau bouillante – vapeur
k_w	Coefficient de partage solide – eau bouillante
q	Masse d'huile essentielle extraite [g]
t	Temps d'extraction [min]
t^*	Temps de fin de linéarité de la courbe [min]
x	Concentration de l'huile [masse huile / masse matière végétale]
x_c	Concentration de l'huile résiduelle dans le solide [masse huile / masse matière végétale]
x_{c0}	Concentration initiale de l'huile dans le solide [masse huile / masse matière végétale]
x_e	Concentration de l'huile dans l'eau bouillante [masse huile / masse matière eau]
x_v	Concentration massique de l'huile totale dans la phase vapeur [masse huile / masse vapeur]
x_{ve}	Concentration massique de l'huile superficielle dans la phase vapeur [masse huile / masse vapeur]
y	Rendement en huile essentielle à l'instant t , masse huile / masse matière végétale [%]
y_0	Concentration massique initiale en huile [%]
y_∞	Rendement final en huile essentielle [%]
y_e	Rendement en huile externe à l'instant t [%]
y_{e0}	Concentration massique initiale en huile externe [%]
$y_{e\infty}$	Rendement final en huile externe [%]
y_i	Rendement en huile interne à l'instant t [%]

y_{i0}	Concentration massique initiale en huile interne [%]
$y_{i\infty}$	Rendement de fin d'extraction en huile interne [%]

Plusieurs modèles ont vu le jour pour décrire la cinétique d'extraction des huiles essentielles, dans le chapitre précédent quelques-uns sont cités, dans le suivant, une simulation de plusieurs cinétiques d'extraction des procédés classiques, entraînement à la vapeur d'eau, hydrodistillation et hydrodiffusion, est effectuée. L'existence d'au moins deux étapes distinctes dans la quasi-totalité des courbes cinétiques est un indicateur sur le fait que ce n'est pas un phénomène unique ou prépondérant qui régit le processus. Notre approche consiste à tenir compte de deux cinétiques parallèles, l'une rapide concernant les composés facilement extractibles et la seconde plus lente traduisant une difficulté relative de l'extraction. Pratiquement cette approche se traduit par une combinaison linéaire des modèles considérant un phénomène unique.

Les modèles ainsi développés permettent de rendre compte sur la contribution de chacun des deux phénomènes considérés dans le processus global.

III.1. Développement de modèles

Lors du développement des modèles, l'huile est considérée comme étant un pseudo – composé, le coefficient de diffusion est constant, la résistance en phase fluide est nulle et en fin d'extraction, toute l'huile aura été extraite, autrement : $y_0 = y_\infty$

III.1.1. Premier modèle

Ce modèle est la combinaison de deux expressions, linéaire et exponentielle. Il a été développé en se basant sur l'allure des courbes obtenues pour les extractions par les procédés traditionnels qui présentent un premier temps, une partie linéaire puis une allure exponentielle vers la fin. A partir de ce constat, nous avons pensé à l'existence de deux étapes dans le mécanisme de transfert de matière exprimés par deux cinétiques différentes :

- La première, rapide, ne serait pas gouvernée par un phénomène de diffusion puisqu'elle concerne l'extraction des dépôts endogènes. Négligeant la résistance au transfert de matière dans la vapeur d'eau, l'évaporation de l'huile se fait sur la base d'un équilibre établi quasi – instantanément et cette étape est représentée par une loi linéaire.
- La seconde, est associée au transfert de l'huile interne localisée dans les dépôts endogènes régi par une loi diffusionnelle et décrite par une cinétique du pseudo-premier ordre. Cette étape est relativement lente.

Ainsi le modèle s'exprime en fonction de deux cinétiques, la première, linéaire traduirait l'extraction d'une fraction f d'huile essentielle se trouvant initialement à la surface et la seconde, concerne la diffusion d'une fraction $1 - f$ localisée dans les structures internes de la plante

a) Etude de la partie linéaire

Pendant un temps court d'extraction, la courbe est linéaire :

$$\frac{dy}{dt} = Cste = a \quad (III.1)$$

où a représente la pente de la partie linéaire de la cinétique d'extraction.

D'autre part :

$$\frac{dq}{dt} = x_v \times Q \quad (\text{III.2})$$

Avec : x_v la concentration d'huile dans la phase vapeur, Q débit de vapeur envoyée et q la quantité collectée en huile essentielle au niveau de l'essencier.

$$x_v = \frac{1}{Q} \frac{dq}{dt} \quad (\text{III.3})$$

Si y représente le rendement en huile essentielle par rapport à la masse végétale utilisée :

$$y(t) = \frac{q}{N} \quad (\text{III.4})$$

L'expression de la concentration peut s'exprimer ainsi :

$$x_v = \frac{N}{Q} \frac{dy}{dt} = \frac{N}{Q} a = \text{Cste} \quad (\text{III.5})$$

Cette dernière expression montre que la concentration en huile essentielle extraite à tout instant est constante dans cette région de la courbe, c'est-à-dire, pour les temps courts.

De l'équation (III.5) :

$$a = \frac{x_v \times Q}{N} \quad (\text{III.6})$$

Après intégration des équations (III.5) ou (III.1) et en remplaçant a par son expression (III.6), on obtient l'expression du rendement pour les temps courts :

$$y(t) = \frac{x_v \times Q}{N} t \quad (\text{III.7})$$

Si la concentration de l'huile superficielle évaporée pendant cette période est notée à x_{ve} et est égale à

$$x_{ve} = f x_v \quad (\text{III.8})$$

alors le rendement en huile superficielle y_e en début d'extraction est donné par l'équation (III.9) :

$$y_e(t) = \frac{f x_v \times Q}{N} t \quad (\text{III.9})$$

et

$$y_e(t) = f a t \quad (\text{III.10})$$

Cette expression décrivant la cinétique d'extraction des temps courts, correspond à la libération de l'huile se trouvant initialement à la surface des particules, suite à un prétraitement comme le broyage qui détruirait certaines cellules sécrétrices libérant ainsi l'huile vers la surface du solide. Cette huile superficielle, est facilement extractible. Etant directement en contact avec la phase vapeur, le phénomène régissant le transfert de cette fraction d'huile, du solide vers la vapeur d'eau, n'est pas un phénomène de diffusion mais un équilibre entre les deux phases. Ceci expliquerait la concentration constante en phase vapeur, il s'agirait en fait d'une concentration d'équilibre :

$$x_{ve} = k_{eq} x_c \quad (\text{III.11})$$

où x_c représente la concentration de l'huile dans la phase solide qui est en équilibre avec la vapeur.

b) Simulation totale

Pour la simulation des cinétiques d'extraction, rappelons que nous avons considéré que le processus est une combinaison de deux cinétiques parallèles : diffusion d'une fraction de l'huile qui se trouverait dans les structures internes de la plante et la libération de l'huile initialement à la surface du solide. La diffusion de l'huile interne constitue l'étape la plus lente et suit une loi du pseudo-premier ordre, alors que la seconde cinétique est rapide, suit une loi linéaire et ne dure que quelques instants.

Le rendement en huile essentielle interne est décrit par l'équation suivante :

$$y_i(t) = y_{i\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (\text{III.12})$$

et celui de l'huile superficielle par l'équation :

$$y_e(t) = f a t \quad (\text{III.13})$$

En posant

$$f = \frac{y_{e\infty}}{y_{\infty}} \text{ et } 1 - f = \frac{y_{i\infty}}{y_{\infty}} \quad (\text{III.14})$$

et en remplaçant $y_{i\infty}$ obtenu de l'équation (III.14) dans l'expression (III.12), le rendement devient :

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

Si t^* , est le temps nécessaire au transfert de l'huile superficielle, alors :

$$y(t) = aft + y_{\infty}(1 - f)(1 - e^{-kt}) ; \text{ pour } t < t^* \quad (\text{III.16})$$

$$y(t) = y_{\infty}(1 - f)(1 - e^{-kt}) + B ; \text{ pour } t > t^* \quad (\text{III.17})$$

$$\text{Avec :} \quad B = aft^* \quad (\text{III.18})$$

Au-delà, de t^* , l'huile superficielle est supposée être totalement extraite, seule l'huile interne résiduelle poursuit l'extraction.

c) Détermination de t^*

La détermination de t^* peut se faire graphiquement à partir des points expérimentaux. Puisque t^* représente la fin d'extraction de l'huile superficielle, il correspondrait alors à la fin de la partie linéaire de la cinétique d'extraction. Sa détermination se fait donc en traçant la droite de début d'extraction en la faisant passer par le maximum de points.

Remarque :

Bien que le modèle ait montré de bons résultats lors des simulations (paragraphe III.2), il n'est pas simple à l'usage. En effet, il est relativement compliqué à appliquer car il est constitué de deux équations définies dans des domaines de temps différents. Son application se fait en trois étapes : D'abord déterminer t^* , ensuite simuler le rendement total à $t > t^*$ en appliquant l'équation (III.17), ce qui permettra d'obtenir les paramètres du modèle, enfin appliquer l'équation (III.16) sur les premiers points, pour $t < t^*$. Ainsi toute la cinétique sera simulée.

III.1.2. Second modèle

Ce modèle est une combinaison de l'expression empirique de Babu et Singh (Babu & Singh, 2009) et d'une cinétique du pseudo – premier ordre.

Bouzegzi et Hammoudi (Bouzegzi & Hammoudi, 2012) ont proposé ce modèle pour l'hydrodistillation. Comme le modèle précédent, son développement est basé sur l'hypothèse selon laquelle le mécanisme de transfert serait une combinaison de deux cinétiques :

- Extraction de l'huile se trouvant à la surface du solide. Son transfert vers la phase vapeur n'est pas régi par une loi de diffusion mais plutôt un équilibre entre phase : huile essentielle – eau bouillante – vapeur.
- Extraction de l'huile interne. Plus lente, sa diffusion se fait suivant une cinétique du pseudo-premier ordre.

Les hypothèses à partir desquelles le modèle a été établi sont :

- L'huile essentielle est considérée comme un pseudo-composé unique.
- La concentration initiale en huile essentielle est uniformément répartie entre toutes les particules qui sont de même forme et même taille.
- Initialement une fraction d'huile se trouve à la surface du substrat végétal et une fraction se situe à l'intérieur
- Le système, constitué de trois phases (solide, liquide et vapeur) se comporte comme un lit fluidisé (les particules ne se touchent pas et sont en suspension dans le liquide). Les phases liquides et solides sont parfaitement mélangées, et la phase gazeuse est supposée en écoulement piston
- La résistance au transfert de matière est supposée négligeable dans l'eau bouillante et la phase vapeur, ainsi l'équilibre est établi quasi-instantanément entre les phases.

$$x_v = k_v x_e = k_v k_e x_c \quad (\text{III.19})$$

Le rendement en huile essentielle collectée dans le séparateur sans cohobage est alors donné par l'expression suivante :

$$y(t) = \frac{Q}{N} \int_0^t x_v dt \quad (\text{III.20})$$

Partant du même raisonnement que dans le paragraphe (III.1.1) on retrouve l'expression du rendement en huile superficielle similaire :

$$y_e(t) = \frac{Q}{N} x_v t \quad (\text{III.21})$$

En posant :

$$x_c = x_{c0} - y_e \quad (\text{III.22})$$

et en remplaçant successivement y_e et x_c par leur expression (III.21) et (III.22) respectivement dans l'équation d'équilibre (III.19), l'expression du rendement en huile superficielle devient :

$$y_e(t) = \frac{x_{c0} t}{t + b} \quad (\text{III.23})$$

Avec :

$$b = \frac{N}{kQ} \quad (\text{III.24})$$

L'équation (III.23) est similaire à celle proposée auparavant par Babu et Sigh (Babu & Singh, 2009).

Remarque :

Il y'a une contradiction dans le fait de considérer, pour les temps courts, une concentration au sein du solide variable alors que l'équation d'équilibre (III.19) considère que la concentration au sein du solide est constante puisque k et x_v sont constants. D'autre part si x_c représente la concentration de l'huile au sein du solide, il est normal qu'elle diminue pendant l'extraction et est égale à (III.22). Afin de lever cette contradiction, il aurait fallu parler, dans ce cas, de la formation d'un film liquide à la surface du solide au niveau duquel réside une résistance au transfert de matière que rencontrerait le soluté avant d'être vaporisé dans la phase fluide, comme l'avait soulevé Cerpa et ses collaborateurs dans leurs travaux (Cerpa & al, 2008), et c'est la concentration dans ce film qui serait constante et qui serait en équilibre avec la phase vapeur.

Cependant le développement effectué peut être justifié par les faibles variations de la concentration du soluté au sein du solide puisqu'initialement, ce sont de faibles quantités qui sont mises en jeu. Ainsi sa variation peut être considérée comme insignifiante pendant des temps courts (puisque'il s'agit de l'extraction de l'huile superficielle qui est rapide).

Concernant l'huile interne, sa diffusion suit une cinétique d'ordre 1, ainsi le rendement s'écrit alors :

$$y_i(t) = y_{i\infty}(1 - \exp(-kt)) \quad (\text{III.25})$$

Rappelons que f est la fraction d'huile essentielle superficielle ainsi :

$$f = \frac{x_{c0}}{y_0} \quad ; \quad 1 - f = \frac{y_{i0}}{y_0} \quad (\text{III.26})$$

Puisqu'en fin d'extraction toute l'huile contenue dans la matière végétale est supposée extraite, il est possible d'exprimer les fractions comme tel :

$$f = \frac{y_{e\infty}}{y_\infty} \quad ; \quad 1 - f = \frac{y_{i\infty}}{y_\infty} \quad (\text{III.27})$$

Ainsi, la combinaison des deux cinétiques permet d'atteindre l'expression du rendement totale en huile essentielle :

$$y(t) = y_e(t) + y_i(t) \quad (\text{III.28})$$

$$y(t) = y_\infty \left(\frac{ft}{t+b} + (1-f)(1 - \exp(-kt)) \right) \quad (\text{III.29})$$

III.2. Application et comparaison des modèles

Pour la validation des modèles développés, nous les avons appliqués à diverses cinétiques d'extraction. Les résultats de la simulation ont été comparés à ceux obtenus par les modèles existants dans la littérature :

- Modèle empirique de Babu
- Modèle à deux constantes de temps
- Modèle du pseudo-premier ordre

Les graphes et tableaux représentent et résument les résultats des simulations pour l'hydrodistillation, l'entraînement à la vapeur d'eau et pour l'hydrodiffusion.

❖ Extraction de l'huile essentielle de la lavande par entraînement à la vapeur d'eau

Chemat et ses collaborateurs (Chemat & al, 2006) ont étudié l'extraction de 50 g de fleurs de lavande avec 200 ml d'eau. Trois expériences, à pression atmosphérique et à 100 °C, ont été effectuées et les valeurs moyennes des rendements ont été rapportées. Ces chercheurs ont donné le pourcentage d'huile extraite par rapport à 100 g de matière végétale traitée.

Nous avons simulé la cinétique obtenue par les modèles cités auparavant.

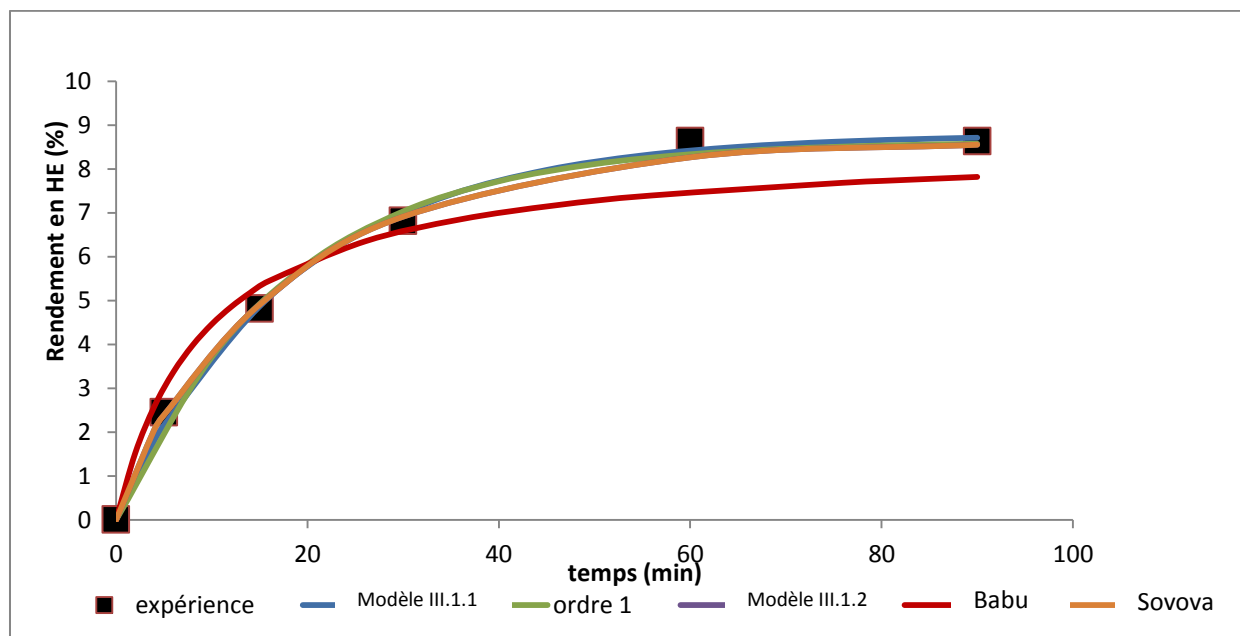


Figure III. 1 : Simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de 50g de lavande

Tableau III. 1 : Paramètres des modèles après simulation de l'entraînement à la vapeur d'eau de 50g de lavande

Modèles	Paramètres				
Modèle (III.1.1)	<i>a</i>	<i>f</i>	<i>k</i>	<i>y</i>_∞	<i>R</i>²
	36,8	0,001141	0,05252	8,63	0,9966
Modèle (III.1.2)	<i>b</i>	<i>f</i>	<i>k</i>	<i>y</i>_∞	<i>R</i>²
	2,481e-007	0,0639	0,05159	8,63	0,9973
Modèle de 1 ^{er} ordre	-	-	<i>k</i>	<i>y</i>_∞	<i>R</i>²
	-	-	0,0562	8,63	0,9957
Modèle de Sovova	<i>T</i>₁	<i>f</i>	<i>T</i>₂	<i>y</i>_∞	<i>R</i>²
	19,38	0,9361	0,06765	8,63	0,9973
Modèle de Babu	<i>c</i>	-	-	<i>y</i>_∞	<i>R</i>²
	9,347	-	-	8,63	0,9567

Remarque : La fraction d'huile superficielle *f* varie d'un modèle à un autre : 0,001141 pour le modèle (III.1.1), 0,0639 pour le modèle (III.1.2) et 0,9361 pour le modèle de Sovova. Pour une même plante, la simulation a donné des valeurs différentes de *f* alors qu'elles devraient être identiques puisque *c*'est une caractéristique liée à la structure de la plante. Cependant, il y a cohérence entre les deux premiers modèles, mêmes si elles sont différentes, les valeurs obtenues dans les deux cas sont proches de zéro ce qui correspond à la structure de la lavande qui est connu pour ne présenter aucun dépôt exogène (Baser & Buchbauer, 2010) (Evert, 2006). À l'inverse, le modèle de Sovova, bien qu'il simule bien les données expérimentales, la valeur de la fraction est en contradiction avec la réalité.

Une autre extraction par entraînement à la vapeur sur la lavande a été effectuée par Sahraoui et ses collaborateurs (Sahraoui & al, 2008). Ces chercheurs ont utilisé 20 g de lavande séchée. Trois essais ont été menés et ce sont les valeurs moyennes qui ont été reportées dans le graphe ci-dessous.

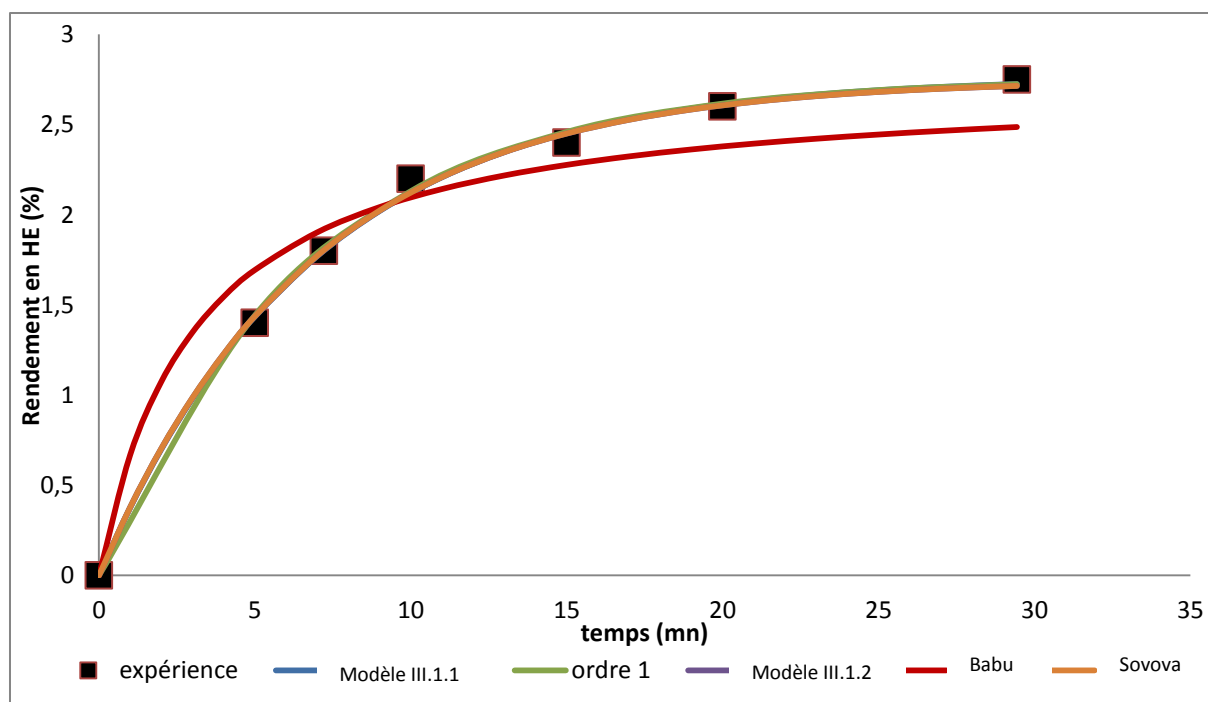


Figure III. 2 : Simulation de l’entraînement à la vapeur d’eau de 20g de lavande

Sur la base de ces résultats, on remarque que pour les deux extractions, la simulation a donné de bons résultats en utilisant les modèles du pseudo-premier ordre, le premier et le second modèle. Le modèle empirique de Babu quant à lui semble présenter des écarts relativement importants dans le cas des temps lents.

Tableau III. 2 : Paramètres des modèles après simulation de l’entraînement à la vapeur d’eau de 20g de lavande

Modèles	Paramètres				
	a	f	k	y_{∞}	R^2
Modèle (III.1.1)	10,85	9,839e-005	0,147	2,75	0,998
Modèle (III.1.2)	b	f	k	y_{∞}	R^2
	4,01	0,001154	0,1478	2,75	0,9897
Modèle de 1 ^{er} ordre	-	-	k	y_{∞}	R^2
	-	-	0,1478	2,75	0,9914
Modèle de Sovova	T_1	f	T_2	y_{∞}	R^2
	6,764	1	0,06765	2,75	0,9914
Modèle de Babu	c	-	-	y_{∞}	R^2
	3,118	-	-	2,75	0,8123

De même que pour la première simulation, les valeurs de f diffèrent d'un modèle à un autre et encore une fois, les deux premiers modèles sont en accord avec la réalité alors que le modèle de Sovova ne l'est pas, f est égale à 1. En réalité, pour cette valeur de f , le modèle converge vers un modèle du pseudo – premier ordre et ainsi en perd tout son sens.

❖ Extraction de l'huile essentielle du thym par hydrodistillation

Golmakani et Rezaei (Golmakani & Rezaei, 2008) ont étudié l'extraction par hydrodistillation de 60 g de thym séché à température ambiante (30°C – 40°C) et ayant une humidité de 7,3 % dans un volume de 1200 ml d'eau. L'expérience a duré pas moins de quatre heures et la quantité d'huile essentielle (masse) obtenue a été rapportée à 100 g de matière végétale.

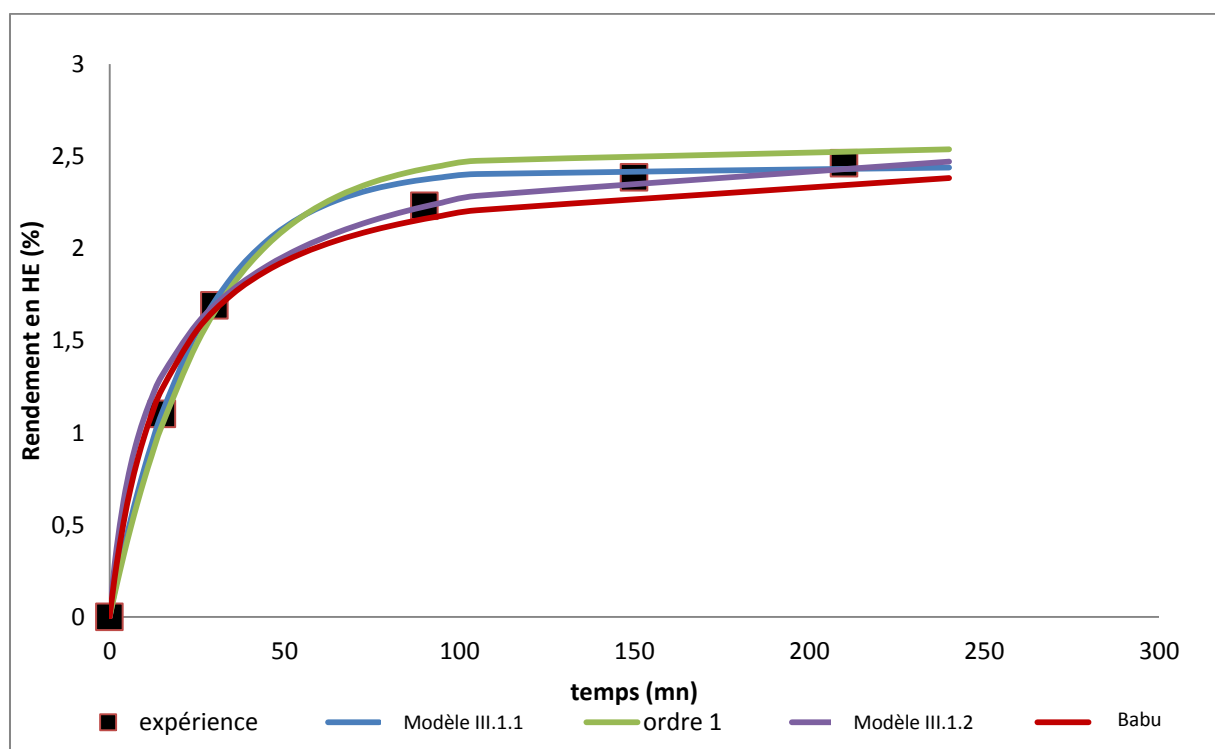


Figure III. 3 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de thym

Tableau III. 3 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de thym

Modèles	Paramètres				
Modèle (III.1.1)	<i>a</i>	<i>f</i>	<i>k</i>	y_{∞}	R^2
	0,06622	0,06281	0,0403	2,538	0,9968
Modèle (III.1.2)	<i>b</i>	<i>f</i>	<i>k</i>	y_{∞}	R^2
	7,883	0,6739	0,01736	2,538	1
Modèle de 1 ^{er} ordre	-	-	<i>k</i>	y_{∞}	R^2
	-	-	0,03521	2,538	0,9844
Modèle de Sovova	T_1	<i>f</i>	T_2	y_{∞}	R^2
	Pas de convergence du modèle				
Modèle de Babu	<i>c</i>	-	-	y_{∞}	R^2
	15,76	-	-	2,538	0,9888

❖ Extraction de l'huile essentielle de genévrier par hydrodistillation

Milojević et al (Milojević & al, 2008) ont étudié l'extraction de l'huile de genévrier possédant une humidité de 14% et contenant un total d'1,43 g/100 g de matière végétale d'huile essentielle. Deux types d'expériences ont été faites, la première pour un ratio genévrier – eau de 1:3 et la seconde pour 1:10 w/w. Dans le premier cas, l'hydrodistillation a été conduite pour différents débits de vapeur : 0,13 – 3,6 – 10 et 11,7 ml/min.

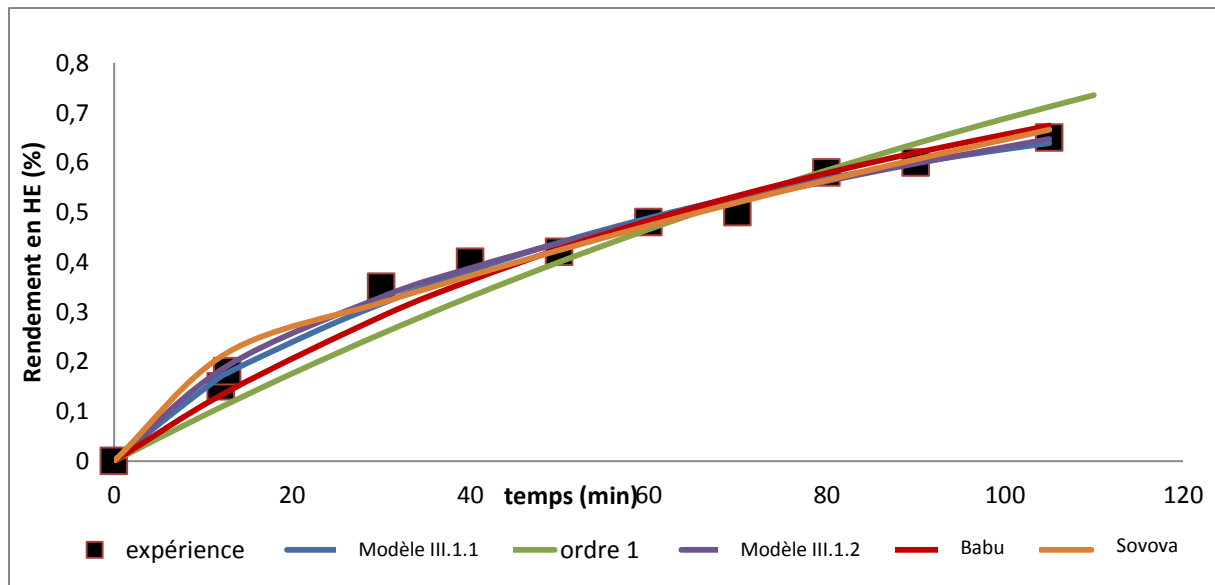


Figure III. 4 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 0,13 ml/min et un ratio de 1:3 w/w

Tableau III. 4 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 0,13 ml/min et un ratio de 1 :3 w/w

Modèles	Paramètres				
Modèle (III.1.1)	<i>a</i>	<i>f</i>	<i>k</i>	<i>y_∞</i>	<i>R²</i>
	0,002539	0,4918	0,01794	1,43	0,9899
Modèle (III.1.2)	<i>b</i>	<i>f</i>	<i>k</i>	<i>y_∞</i>	<i>R²</i>
	18,66	0,2429	0,003751	1,43	0,9884
Modèle de 1 ^{er} ordre	-	-	<i>k</i>	<i>y_∞</i>	<i>R²</i>
	-	-	0,006564	1,43	0,8527
Modèle de Sovova	<i>T₁</i>	<i>f</i>	<i>T₂</i>	<i>y_∞</i>	<i>R²</i>
	0,574	0,09666	200	1,43	0,9749
Modèle de Babu	<i>c</i>	-	-	<i>y_∞</i>	<i>R²</i>
	117,7	-	-	1,43	0,9481

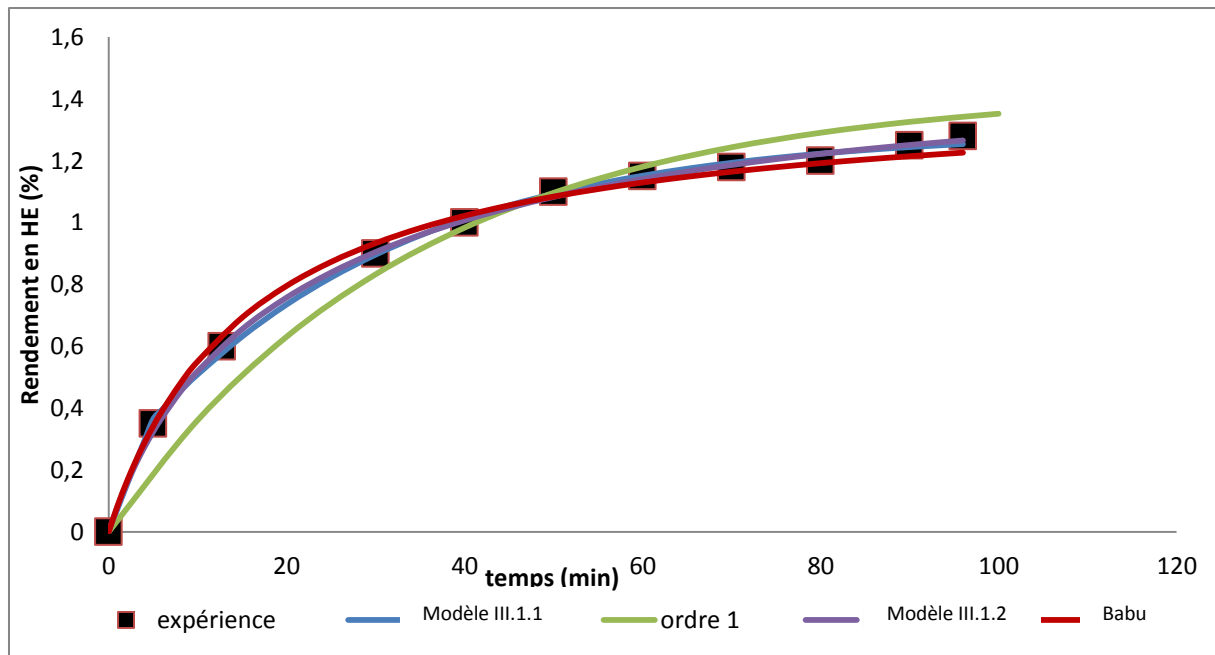


Figure III. 5 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 3,6 ml/min et un ratio de 1:3 w/w

Tableau III. 5 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 3,6 ml/min et un ratio de 1:3 w/w

Modèles	Paramètres				
	a	f	k	y_{∞}	R^2
Modèle (III.1.1)	a	f	k	y_{∞}	R^2
	0,02975	0,1639	0,04266	1,43	0,992
Modèle (III.1.2)	b	f	k	y_{∞}	R^2
	12,17	0,652	0,02215	1,43	0,9968
Modèle de 1 ^{er} ordre	-	-	k	y_{∞}	R^2
	-	-	0,02911	1,43	0,8572
Modèle de Sovova	T_1	f	T_2	y_{∞}	R^2
	Pas de convergence du modèle				
Modèle de Babu	c	-	-	y_{∞}	R^2
	15,95	-	-	1,43	0,9785

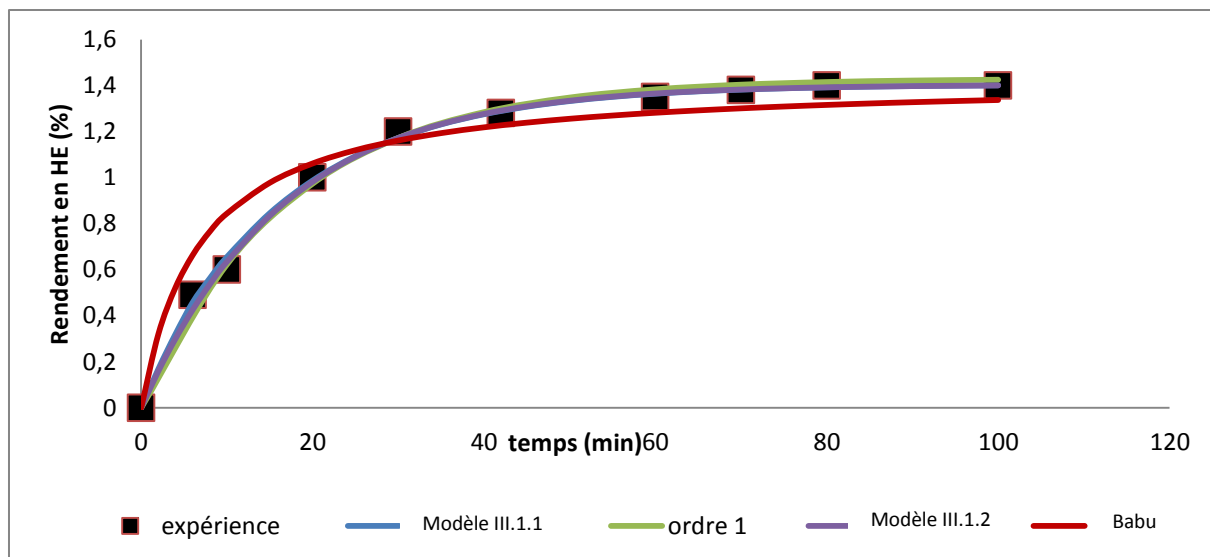


Figure III. 6 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 10 ml/min et un ratio de 1:3 w/w

Tableau III. 6 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 10 ml/min et un ratio de 1:3 w/w

Modèles	Paramètres				
Modèle (III.1.1)	a	f	k	y_∞	R²
	0,03059	0,02941	0,06169	1,43	0,9972
Modèle (III.1.2)	b	f	k	y_∞	R²
	6928	0,01862	0,06011	1,43	0,9985
Modèle de 1 ^{er} ordre	-	-	k	y_∞	R²
	-	-	0,05706	1,43	0,9968
Modèle de Sovova	T₁	f	T₂	y_∞	R²
	Pas de convergence du modèle				
Modèle de Babu	c	-	-	y_∞	R²
	6,946	-	-	1,43	0,9599

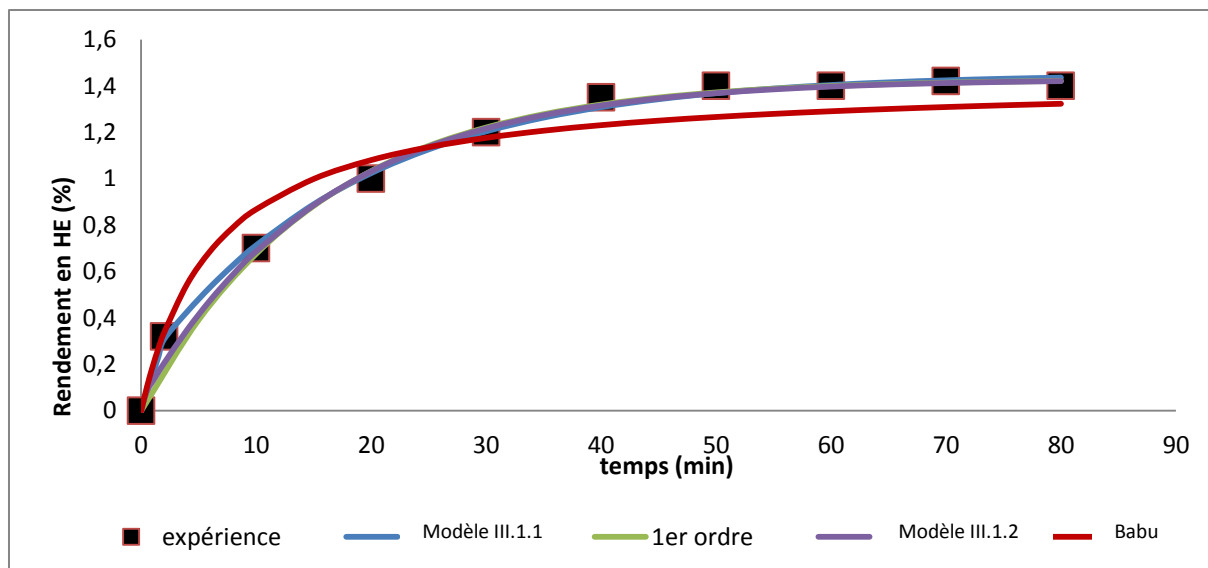


Figure III. 7 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 11, 7 ml/min et un ratio de 1:3 w/w

Tableau III. 7 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 11,7 ml/min et un ratio de 1:3 w/w

Modèles	Paramètres				
	Modèle (III.1.1)	a	f	k	y_{∞}
	0,1263	0,04628	0,06187	1,43	0,9926
Modèle (III.1.2)	b	f	k	y_{∞}	R^2
	3,477e-006	0,03004	0,06235	1,43	0,9978
Modèle de 1 ^{er} ordre	-	-	k	y_{∞}	R^2
	-	-	0,06403	1,43	0,9977
Modèle de Sovova	T_1	f	T_2	y_{∞}	R^2
	Pas de convergence du modèle				
Modèle de Babu	c	-	-	y_{∞}	R^2
	6,475	-	-	1,43	0,9465

Remarque : Les modèles, hormis celui à deux constantes de temps, ont globalement bien simulé les cinétiques des différents débits. Cependant, les fractions obtenues pour les deux derniers débits sont différentes et sont de telle sorte que les deux premiers modèles peuvent

être simplifiés en équation du pseudo – premier ordre ($r \rightarrow 1$ et $f \rightarrow 0$), d'ailleurs c'est le modèle qui simule le mieux ces cinétiques.

Dans le cas d'un débit de 0,13 ml/min, le modèle du pseudo – premier ordre était celui qui avait le moins bien simulé la cinétique d'extraction. Les deux premiers modèles ont donné de meilleurs résultats.

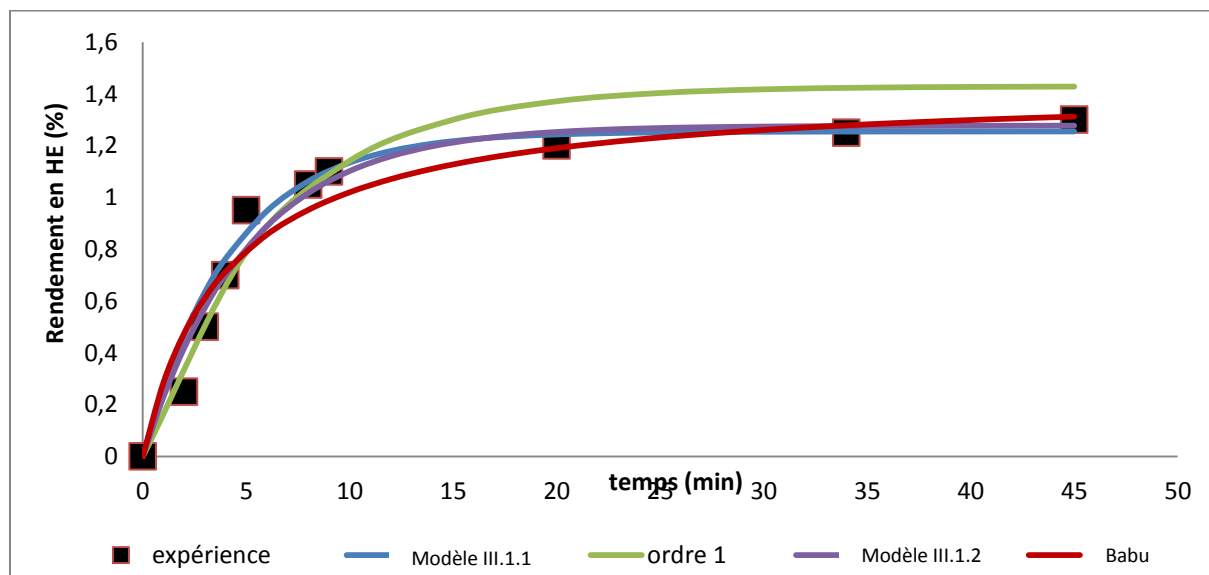


Figure III. 8 : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 10 ml/min et un ratio de 1:10 w/w

Tableau III. 8 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de genévrier pour un débit de 10 ml/min et un ratio de 1:10 w/w

Modèles	Paramètres				
Modèle (III.1.1)	<i>a</i>	<i>f</i>	<i>k</i>	y_{∞}	R^2
	3,42e-010	0,1064	0,1989	1,43	0,9662
Modèle (III.1.2)	<i>b</i>	<i>f</i>	<i>k</i>	y_{∞}	R^2
	5041	0,1071	0,1991	1,43	0,9416
Modèle de 1 ^{er} ordre	-	-	<i>k</i>	y_{∞}	R^2
	-	-	0,1604	1,43	0,8808
Modèle de Sovova	T_1	<i>f</i>	T_2	y_{∞}	R^2
	6,234	1	0,06765	1,43	0,8808
Modèle de Babu	<i>c</i>	-	-	y_{∞}	R^2
	4,008	-	-	1,43	0,8948

❖ Extraction de l'huile essentielle de la citronnelle par hydrodistillation ohmique

Muhammad et ses collaborateurs (Muhammad & al, 2012) ont étudié l'extraction de l'huile essentielle de la citronnelle par une méthode plutôt innovante puisqu'elle utilise un autre moyen de chauffage qui est le chauffage ohmique.

Les résultats obtenus après deux essais ont été rapportés dans la figure III.9 et ont été simulés par les différents modèles.

La majorité des modèles a donné de bons résultats.

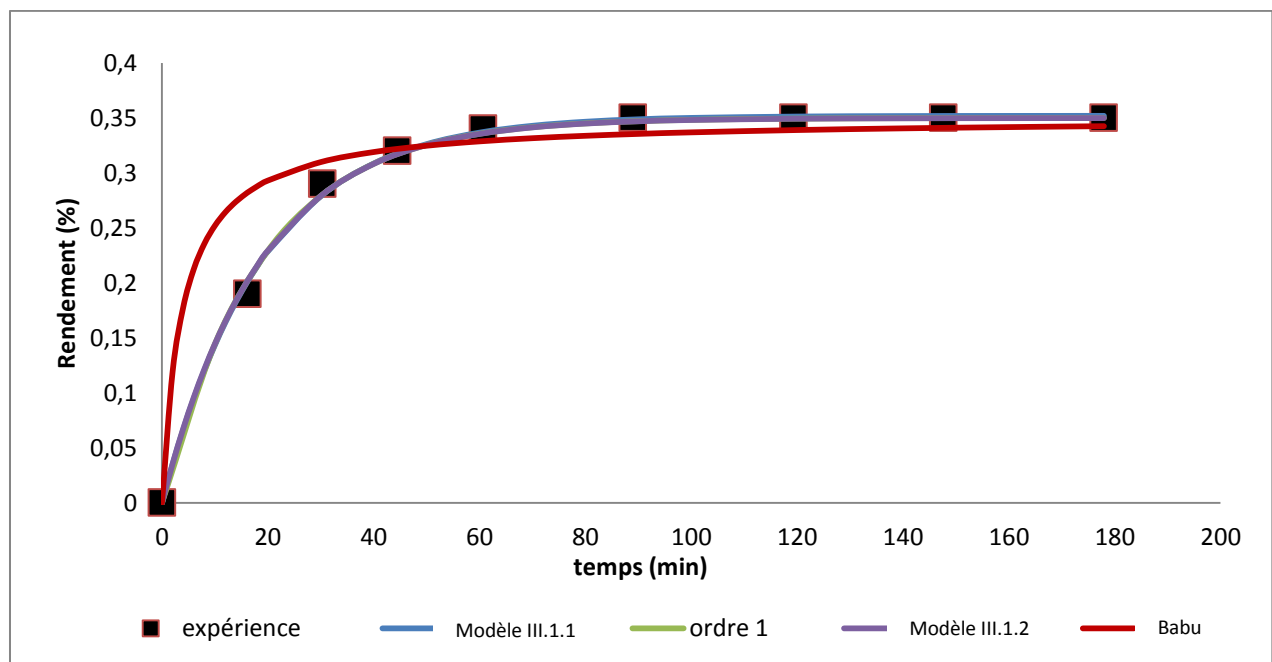


Figure III. 9 : Simulation de la cinétique d'extraction de la citronnelle

Tableau III. 9 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de la citronnelle

Modèles	Paramètres				
Modèle (III.1.1)	a	f	k	y_∞	R²
	0,0001215	1	0,05218	0,35	0,9883
Modèle (III.1.2)	b	f	k	y_∞	R²
	9,807	0,003964	0,05322	0,35	0,9975
Modèle de 1 ^{er} ordre	-	-	k	y_∞	R²
	-	-	0,0532	0,35	0,9976
Modèle de Sovova	T₁	f	T₂	y_∞	R²
	Pas de convergence du modèle				
Modèle de Babu	c	-	-	y_∞	R²
	3,884	-	-	0,35	0,983

❖ Extraction de l'huile essentielle de romarin par hydrodistillation

Bousbia et ses collaborateurs (Bousbia & al, 2009) ont publié la cinétique d'extraction de l'huile essentielle de romarin par hydrodistillation. 500 g de feuilles fraîches avec une humidité de 60,2 % ont été utilisées avec 3 l d'eau. L'opération a duré 90 min, jusqu'à ce que toute l'huile ait été extraite.

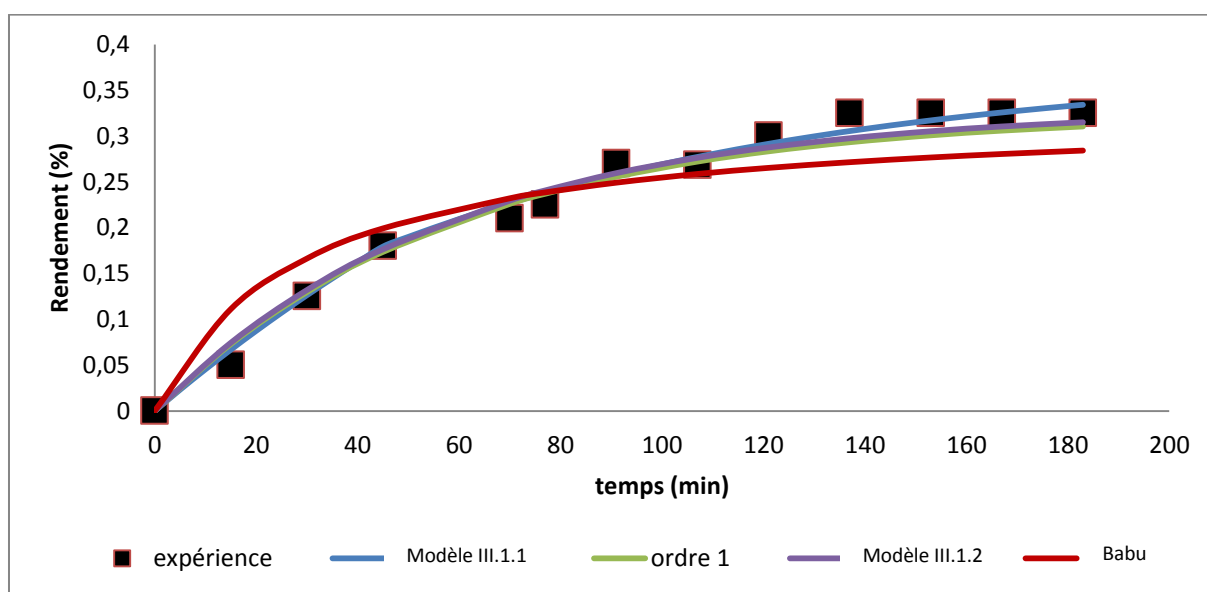
**Figure III. 10** : Simulation de la cinétique d'extraction de l'huile de romarin

Tableau III. 10 : Paramètres des modèles après simulation de l'extraction de l'huile de romarin

Modèles	Paramètres				
Modèle (III.1.1)	<i>a</i>	<i>f</i>	<i>k</i>	y_{∞}	R^2
	0,001178	1	0,01094	0,33	0,9515
Modèle (III.1.2)	<i>b</i>	<i>f</i>	<i>k</i>	y_{∞}	R^2
	31,92	0,006313	0,01698	0,33	0,9786
Modèle de 1 ^{er} ordre	-	-	<i>k</i>	y_{∞}	R^2
	-	-	0,01697	0,33	0,9789
Modèle de Sovova	T_1	<i>f</i>	T_2	y_{∞}	R^2
	Pas de convergence du modèle				
Modèle de Babu	<i>c</i>	-	-	y_{∞}	R^2
	29,54	-	-	0,33	0,8805

Comparaison des modèles

Sur la base de l'ensemble des résultats obtenus, on peut remarquer que les simulations pour la plupart des cinétiques sont bonnes, Néanmoins, les valeurs des paramètres dans les différents cas sont obtenues de sorte à favoriser le terme exponentiel. C'est pour cela, certaines simulations semblaient satisfaisantes mais les paramètres obtenus avaient des valeurs aberrantes qui ne sont pas en accord avec leurs sens physique, comme par exemple des valeurs de fraction d'huile superficielle égale à 1 alors que la plante ne présente aucun dépôt exogène ou encore pour une même plante, f varie d'un modèle à un autre.

Le modèle de Sovova n'a pas fonctionné pour toutes les extractions, Il y'avait des problèmes de convergence. En outre, dans certains cas où le modèle donnait une très bonne simulation, les paramètres obtenus étaient de telle sorte à annuler un des termes (f quasi-égale à 1 où une constante de temps élevée), réduisant ainsi l'équation en une cinétique du premier ordre.

Concernant les modèles développés, premier et second modèle, même si leur utilisation a mené vers de bonnes simulations, les valeurs de la fraction en huile superficielle obtenues dans la majorité des extractions étaient proches de zéro. Encore une fois le terme exponentiel semble être prépondérant dans les équations.

Enfin, le modèle ayant montré de moins bons résultats est celui qui ne contient aucun terme exponentiel, c'est l'expression empirique de Babu.

Ainsi, on en déduit, de ces simulations, que le meilleur modèle décrivant les procédés d'extraction traditionnels est la cinétique du pseudo-premier ordre ce qui signifie que les phénomènes mis en jeu lors de l'extraction moyennant les procédés traditionnels sont des processus de diffusion.

III.3. Conclusion

A travers cette étude, des modèles ont été proposés, puis appliqués et comparés avec d'autres modèles existant afin de simuler au mieux les cinétiques d'extraction. Partant d'une approche combinant phénomènes d'équilibre et de diffusion, ou bien en considérant que la diffusion elle seule constituait l'étape limitante, les résultats obtenus convergèrent, pour la majorité, vers des cinétiques du pseudo-premier ordre, indiquant ainsi que ce modèle et celui qui décrit le mieux les procédés d'extraction classiques et que c'est bien le phénomène de diffusion qui est l'étape limitante.

Conclusion générale

Conclusion générale

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

Dans ce contexte, nous avons testé cinq modèles sur différentes cinétiques existantes, pour plusieurs procédés notamment l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur d'eau. Deux d'entre eux ont été proposés partant de l'allure des cinétiques, rapportées dans les travaux antérieures, qui montrent des courbes présentant deux parties, linéaire au début puis exponentielle vers la fin. Cette variation a été interprétée par la combinaison de deux cinétiques gouvernées par deux processus distincts : transfert de l'huile se trouvant initialement à la surface suivant une loi classique d'équilibre entre phase et transfert de l'huile interne décrite par une loi diffusionnel, du premier ordre.

Les trois autres modèles sont des modèles développés au préalable, (Koul & al, 2004) (Sovová & Aleksovski, 2006) (Babu & Singh, 2009). Le premier est une équation à deux constantes de temps, le second est un modèle du pseudo-premier ordre et enfin le troisième est une équation empirique. Ce dernier n'a pas donné de bons résultats, il s'éloignait des résultats expérimentaux contrairement aux autres modèles, qui ont donné des résultats satisfaisants.

Cependant, dans nombreux cas, les valeurs des paramètres obtenus ont montré que les modèles constitués de deux cinétiques pouvaient être simplifiés en une cinétique du premier ordre qui traduit un phénomène de diffusion. Ainsi, les procédés traditionnels ne sont bien décrits que par des cinétiques du premier ordre. Ceci confirme que l'étape limitante lors de l'extraction est bien la diffusion et qu'une résistance au transfert de matière est localisée dans le solide.

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

Enfin, ce travail, à travers lequel nous avons considéré deux étapes distinctes régissant le processus d'extraction, est une première approche de modélisation pour la suite des travaux dans ce domaine.

Bibliographie

- AFNOR. (1989). *Huiles essentielles* . Recueil de normes françaises 3ème édition.
- Babu, G. D., & Singh, B. (2009). Simulation of Eucalyptus cinerea oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production. *Biochemical Engineering Journal*, 226–231
- Baser, K., & Buchbauer, G. (2010). *Handbook of Essential Oils ; Science, Technology and Application*. Boca Raton : CRC Press.
- Beneteaud, E. (2011). *Les techniques d'extraction* . Comité Français du Parfum.
- Benyoussef, E., & Saibi, S. (2013). Influence of essential oil composition on water distillation kinetics. *flavour and fragrance Journal*, 300-308.
- 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.
- Bousbia, N., Abert Vian, A., Ferhat, M., Petitcolas, E., Meklati, B., & 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.
- Bouzegzi, I., & Hammoudi, A. (2012). *Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles*. Projet de Fin d'étude ENP, département Génie Chimique, Alger.
- Cerpa, M., Mato, R., & Cocero, M. (2008). Modeling Steam Distillation of Essential. *AIChE Journal Vol. 54, No. 4*, 907-917.
- Chemat, F., & Sawamura, M. (2010). General techniques for oil extraction. *Citrus essential oil : Flavor and fragrance*, John Wiley & Sons.
- 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.
- Dugo, G., & Di Giacomo, A. (2002). *Citrus : The genus citrus*. Taylor & Francis Publishing, London .
- Evert, R. (2006). *Esau's Plant anatomy : Meristems, cells and tissues of the plant body : their structure, function, and development*. John Wiley & Sons.
- Farhat, A. (2010). *Vapo-diffusion assistée par Micoondes. Conception, application et optimisation*. Thèse de l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & L'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, France.

- Ferhat, M. (2007). *Extraction sans solvant assistée par microondes des huiles essentielles des citrus d'Algérie : Compréhension, application et valorisation*. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene, Faculté de Chimie, Algérie.
- Fernandez, X., & Casale, A. (2015). Eaux florales et hydrolats - Obtention, compositions, conservations et applications. *Techniques de l'ingénieur*, p2645.
- Fernandez, X., & Chemat, F. (2012). *La chimie des huiles essentielles. Tradition et innovation*. Vuibert, Paris.
- Garnero, J. (1996). Huiles essentielles . *Technique de l'ingénieur* k345.
- Golmakani, M., & Rezaei, K. (2008). Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris* L. *Food Chemistry* 109 , 925–930.
- Kimball, D. (1999). *Citrus porcessing : A complete guide, 2ème édition*. Apsen publication inc. Maryland.
- Koul, V., Gandotra, B., Koul, S., Ghosh, S., Tikoo, C., & Gupta, A. (2004). Steam distillation of lemon grass (*Cymbopogon*). *Indian Journal of Chemical Technology Vol. 11*, 135-139.
- Lucchesie, M. E. (2005). *Extraction sans solvant assistée par micro-ondes. Conception et application aux huiles essentielles*. Thèse de l'Université de la Réunion, France.
- Milojević, S., Radosavljević, D., Pavićević, V., Pejanović, P., & V.B. (2013). Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from. *Hem. Ind.* 67 (5), 843–859.
- Milojević, Z., Stojanović, T., Palić, R., Lazić, M., & Veljković, V. (2008). Kinetics of distillation of essential oil from comminuted. *Biochemical Engineering Journal* 39, 547–553.
- Muhammad Hazwan, H., Hasfalina, C. M., Hishamuddin, J., & and Zurina, Z. A. (2012). Optimization and Kinetics of Essential Oil Extraction from Citronella Grass by Ohmic Heated Hydro Distillation. *International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 3, No. 3, , 173-177*.
- 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*, 49, 115-126.
- Sahraoui, N., Abert Vian, M., Bornard, I., Boutekedjiret, 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.
- SCHMIDT. (1981). *Brevet n° 2473058*. Suisse.

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