



HAL
open science

Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques : applications généralisées

Colette Besombes

► **To cite this version:**

Colette Besombes. Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques : applications généralisées. Génie des procédés. Université de La Rochelle, 2008. Français. NNT : . tel-00399135

HAL Id: tel-00399135

<https://theses.hal.science/tel-00399135>

Submitted on 25 Jun 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ de La Rochelle

UFR des SCIENCES

Année : 2008

Numéro attribué par la bibliothèque :

--	--	--	--	--	--	--	--

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

Discipline: Génie des Procédés Industriels

soutenue par

Colette BESOMBES

le 28 janvier 2008 à La Rochelle

Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction

hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques.

Applications généralisées.

Directeur de thèse : Pr. K. ALLAF

JURY:

Karim ALLAF	Professeur, Génie des Procédés Industriels - Université de La Rochelle
Vaclav SOBOLIK	Professeur, Génie des Procédés Industriels - Université de La Rochelle
Omar BARKAT	Professeur, Génie des Procédés Industriels Mc Neese state University USA
Farid CHEMAT	Professeur, Génie des Procédés Industriels - Université d'Avignon, Rapporteur
Jean-Louis LANOISELLÉ	Maître de Conférences, Génie des Procédés Industriels - Université de Technologie de Compiègne, Rapporteur

A mon cher et tendre Pierre-Gilles
et à mes enfants chéris, Cassiopée, Orion et Callisto.

REMERCIEMENTS

Je tiens, en tout premier lieu, à remercier les deux personnes sans qui ce présent travail n'aurait jamais vu le jour : Pierre-Gilles GUIGNARD et le Professeur Karim ALLAF. Le premier a su trouver les mots pour m'amener à exprimer mon rêve, faire de la recherche et transmettre les connaissances ainsi mises en évidence ; il m'a soutenue tout au long de cette thèse, dans les bons moments, comme dans les périodes de découragement. Le second a accepté de m'accueillir dans son laboratoire Maîtrise des Technologies Agro - Industrielles, malgré ma situation un peu particulière. J'ai pu apprécier ses compétences professionnelles mais aussi ses qualités humaines. Bien que très engagé dans les activités de direction de son laboratoire, au plan national et international, il a toujours su être présent.

Mes enfants, Cassiopée, Orion et Callisto n'ont pas forcément compris et apprécié mes absences, physiques et/ou morales. J'espère qu'ils pourront prendre conscience qu'ils ont été des acteurs essentiels de l'ensemble de ce projet. Je les remercie de m'avoir accompagnée à leur manière.

J'adresse ma plus profonde gratitude au Professeur Omar BARKAT. En effet, je considère qu'il a été le co-directeur de cette thèse. Il m'a apporté de précieux conseils, tant pour la réalisation de ce projet que dans la rédaction de ce travail. Il a su être un critique éclairé, mettant en avant les aspects positifs de ce travail, mais aussi les faiblesses.

Je remercie le Professeur Vaclav SOBOLIK d'avoir accepté de faire partie du jury de ma soutenance. Au cours de mes activités d'enseignement, dont le Professeur SOBOLIK a la difficile gestion, j'ai pu apprécier son professionnalisme.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux Professeurs Farid CHEMAT et Jean-Louis LANOISELLÉ. Ils ont accepté la lourde tâche de lire l'intégralité de ce manuscrit et de participer au jury de ma soutenance. Aussi, je leur suis reconnaissante de m'avoir accordé de leur temps.

Au sein du LMTAI et de l'Université de La Rochelle, j'ai pu rencontrer de très nombreuses personnes. Certaines m'ont apporté une aide considérable et je les en remercie, d'autres ont été des obstacles, volontairement ou non, pourtant je les salue également car elles m'ont aussi permis de progresser. Au terme de ce travail, mes pensées vont aux doctorants et doctorantes, qui m'ont accueilli à mon arrivée au laboratoire : Izaskun, Hamid, Ikbal, Sabah ; qui ont partagé, au même moment que moi, les difficultés de l'expérimentation : Magdalena, Bouthaina, Mazen, Kristina ; et qui arrivent, apportant avec eux un nouvel élan : Baya, Cuong, Nsren. Je remercie les différents techniciens du laboratoire LMTAI ou du département GEPI : Armelle, Philippe et Christophe, ainsi que les personnels administratifs du laboratoire LMTAI, du département GEPI et de l'école doctorale : Janine, Sylvie, Sandrine, Jennifer et Brigitte. Enfin, j'ai eu la chance de bénéficier des compétences professionnelles de Madame Dominique BORDES du Centre Commun d'Analyses de La Rochelle, grâce à qui j'ai obtenu de magnifiques images par microscopie électronique à balayage.

Pour conclure, je souhaite adresser mes remerciements à l'ensemble du personnel de la Société ABCAR. Je remercie spécialement Monsieur Laurent LEFEVRE pour ses conseils techniques. Ce projet m'a donné l'opportunité de rencontrer Madame Vicenta BLASCO-ALLAF, PDG de la société ABCAR. Il s'agit d'une personne de caractère, possédant des qualités humaines exceptionnelles. Je me remémore avec plaisir les moments et discussions partagés, et espère vivement qu'il pourra y en avoir d'autres. Je tiens à lui exprimer toute mon amitié.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	5
TABLE DES MATIERES.....	5
RESUME 5	
ABSTRACT 5	
TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	5
NOMENCLATURE.....	5
INTRODUCTION.....	5
PARTIE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
CHAPITRE I-1. LES HUILES ESSENTIELLES	5
<i>I-1.1. Historique.....</i>	<i>5</i>
<i>I-1.2. Définitions et généralités.....</i>	<i>5</i>
<i>I-1.3. localisation des huiles essentielles dans la plante.....</i>	<i>5</i>
<i>I-1.4. La composition chimique des huiles essentielles.....</i>	<i>5</i>
I-1.4.a. La synthèse des composés terpéniques.....	5
I-1.4.b. La synthèse des composés phénylpropanoïques.....	5
<i>I-1.5. Les facteurs de variabilité de la composition chimique des huiles essentielles.....</i>	<i>5</i>
I-1.5.a. Les facteurs intrinsèques.....	5
I-1.5.b. Les facteurs extrinsèques.....	5
<i>I-1.6. Les utilisations des huiles essentielles.....</i>	<i>5</i>
I-1.6.a. Utilisation pour leurs propriétés odorantes	5
I-1.6.b. Utilisation pour leurs propriétés médicinales.....	5
<i>I-1.7. Références</i>	<i>5</i>
CHAPITRE I-2. LES TECHNIQUES D'EXTRACTION	5
<i>I-2.1. La distillation</i>	<i>5</i>
I-2.1.a. L'hydrodistillation.....	5
I-2.1.b. La vapo-hydrodistillation.....	5
I-2.1.c. La vapo-distillation.....	5
<i>I-2.2. La technique de l'enfleurage.....</i>	<i>5</i>
I-2.2.a. L'enfleurage a froid ou extraction dans la graisse froide.....	5
I-2.2.b. L'enfleurage à chaud ou extraction dans la graisse chaude.....	5
<i>I-2.3. L'extraction par solvant organique.....</i>	<i>5</i>

I-2.4.	<i>L'extraction par ultrasons ou sonication</i>	5
I-2.5.	<i>L'extraction par fluide subcritique (eau, CO2) ou supercritique (SFE) (CO2 et eau = SWE)</i>	5
I-2.5.a.	<i>L'extraction par liquide subcritique</i>	5
I-2.5.a.i.	<i>L'extraction par eau subcritique (Subcritical Water Extraction SWE, ou Continuous Subcritical Water Extraction CSWE)</i>	5
I-2.5.a.ii.	<i>L'extraction par CO2 subcritique</i>	5
I-2.5.b.	<i>L'extraction par fluide supercritique (Supercritical Fluid Extraction SFE)</i>	5
I-2.6.	<i>L'extraction assistée par micro-ondes</i>	5
I-2.6.a.	<i>Extraction par micro-ondes sans solvant (Solvent Free Microwave Extraction, SFME)</i>	5
I-2.6.b.	<i>Hydrodistillation par micro-ondes sous vide pulsé (Vacuum Microwave HydroDistillation)</i>	5
I-2.6.c.	<i>Extraction par Solvant Assistée par Micro-ondes, ESAM</i>	5
I-2.7.	<i>L'extraction par fluide sous pression (ase)</i>	5
I-2.8.	<i>La flash détente</i>	5
I-2.9.	<i>Conclusion</i>	5
I-2.10.	<i>Références</i>	5
CHAPITRE I-3. LA TECHNIQUE DIC		5
I-3.1.	<i>Présentation</i>	5
I-3.2.	<i>Les domaines d'application</i>	5
I-3.2.a.	<i>Préservation du bois archéologique</i>	5
I-3.2.b.	<i>Etuvage du riz</i>	5
I-3.2.c.	<i>Débactérisation</i>	5
I-3.2.d.	<i>Séchage et texturation</i>	5
I-3.2.e.	<i>Séchage par DDS</i>	5
I-3.2.f.	<i>L'extraction de molécules volatiles (huiles essentielles, ...) par DIC</i>	5
I-3.3.	<i>Références</i>	5
<hr/> PARTIE II APPROCHE FONDAMENTALE		5
<hr/> CHAPITRE II-1. PRÉSENTATION GENERALE DU PHÉNOMÈNE D'EXTRACTION		5
II-1.1.	<i>Description du PHÉNOMÈNE</i>	5
II-1.2.	<i>identification et intensification du processus limitant</i>	5
II-1.2.a.	<i>Processus de transfert externe</i>	5
II-1.2.a.i.	<i>Identification</i>	5
II-1.2.a.ii.	<i>Intensification des Processus de transfert externe</i>	5

II-1.2.b. Processus de transfert interne.....	5
II-1.2.b.i. Transfert de chaleur dans la matrice solide.....	5
II-1.2.b.ii. Diffusion de l'eau dans la matrice solide.....	5
II-1.2.b.iii. Diffusion des molécules solubles dans l'eau au sein de la matrice solide.....	5
II-1.2.b.iv. Transfert interne des molécules d'Huiles Essentielles.....	5
II-1.2.c. Problématiques des transferts internes de matière.....	5
II-1.2.d. Propositions d'intensification des transferts internes.....	5
II-1.2.d.i. Proposition des micro-ondes comme moyen d'intensification des transferts internes.....	5
II-1.2.d.ii. Proposition de la détente instantanée contrôlée DIC comme moyen d'intensification des transferts internes.....	5
II-1.3. Analyse de l'opération de DIC.....	5
II-1.4. Conclusion.....	5
II-1.5. Références.....	5
<hr/>	
PARTIE III MATERIEL ET METHODES.....	5
<hr/>	
CHAPITRE III-1. LES MATIERES PREMIERES.....	5
III-1.1. La lavande et le lavandin.....	5
III-1.1.a. Historique.....	5
III-1.1.b. Botanique.....	5
III-1.1.c. Culture.....	5
III-1.1.d. La matière première de l'étude.....	5
III-1.1.e. L'huile essentielle.....	5
III-1.1.e.i. Obtention.....	5
III-1.1.e.ii. Composition chimique.....	5
III-1.1.e.iii. Caractéristiques physico-chimiques.....	5
III-1.1.e.iv. Utilisations.....	5
III-1.2. L'origan.....	5
III-1.2.a. Historique.....	5
III-1.2.b. Botanique.....	5
III-1.2.c. Culture.....	5
III-1.2.d. La matière première de l'étude.....	5
III-1.2.e. L'huile essentielle.....	5
III-1.2.e.i. Obtention.....	5
III-1.2.e.ii. Composition chimique.....	5
III-1.2.e.iii. Caractéristiques physico-chimiques.....	5
III-1.2.e.iv. Utilisations.....	5
III-1.3. Le romarin.....	5
III-1.3.a. Historique.....	5
III-1.3.b. Botanique.....	5

III-1.3.c. Culture.....	5
III-1.3.d. La matière première de l'étude	5
III-1.3.e. L'huile essentielle.....	5
III-1.3.e.i. Obtention.....	5
III-1.3.e.ii. Composition chimique.....	5
III-1.3.e.iii. Caractéristiques physico-chimiques.....	5
III-1.3.e.iv. Utilisations	5
III-1.4. Références	5
CHAPITRE III-2. METHODES ET SYSTEMES DE CARACTERISATION	5
III-2.1. La chromatographie en phase gazeuse.....	5
III-2.2. La spectrométrie de masse	5
III-2.3. Identification et quantification	5
III-2.3.a. Analyse qualitative	5
III-2.3.b. Analyse quantitative.....	5
III-2.4. Matériels et méthodologies employés	5
III-2.4.a. Le lavandin.....	5
III-2.4.b. L'origan	5
III-2.4.c. Le romarin.....	5
III-2.5. Références	5
CHAPITRE III-3. TRAITEMENTS ET EXTRACTIONS CLASSIQUES	5
III-3.1. Entraînement à la vapeur.....	5
III-3.2. Hydrodistillation	5
III-3.3. Extractions par solvant.....	5
III-3.3.a. L'extraction « simple ».....	5
III-3.3.a.i. Choix du solvant d'extraction pour l'origan et le romarin.....	5
i.a. Méthodologie.....	5
i.b. Résultats.....	5
III-3.3.a.ii. Cinétique d'extraction pour l'origan et le romarin.....	5
ii.a. Méthodologie.....	5
ii.b. Résultats.....	5
III-3.3.b. L'extraction de type « Randall ».....	5
III-3.3.b.i. Choix du solvant d'extraction pour le lavandin.....	5
i.a. Méthodologie.....	5
i.b. Résultats.....	5
III-3.3.b.ii. Cinétique d'extraction pour le lavandin.....	5
ii.a. Méthodologie.....	5
ii.b. Résultats.....	5
III-3.4. Evaluation de l'efficacité de l'extraction par DIC	5
III-3.5. Références	5

CHAPITRE III-4. TRAITEMENT - EXTRACTION PAR DIC ET ETUDES DE LA MATIERE RESIDUELLE APRES DIC	5
III-4.1. Réacteur DIC	5
III-4.2. La cellule de traitement	5
III-4.3. Système à vide.....	5
III-4.4. La vanne de détente.....	5
III-4.5. Le mode opératoire du traitement des échantillons.....	5
III-4.6. méthodologie du plan d'expériences.....	5
III-4.7. Etude de la matière résiduelle obtenue par traitement DIC	5
III-4.7.a. Les mesures des masses volumiques.....	5
III-4.7.a.i. La masse volumique intrinsèque	5
III-4.7.a.ii. La masse volumique apparente.....	5
III-4.7.b. L'observation en microscopie électronique à balayage	5
III-4.8. Références	5
<hr/> PARTIE IV RESULTATS ET DISCUSSION.....	<hr/> 5
CHAPITRE IV-1. LE LAVANDIN	5
IV-1.1. Influence de la durée de traitement et de la pression	5
IV-1.1.a. Choix des paramètres.....	5
IV-1.1.b. Choix des domaines.....	5
IV-1.1.c. Choix des réponses.....	5
IV-1.1.d. Résultats : les effets de la pression et du temps de traitement.....	5
IV-1.1.e. Résultats : Modélisation et Surfaces de réponses.....	5
IV-1.1.f. Résultats : Eléments d'optimisation.....	5
IV-1.2. Influence du nombre de cycles (de détente)	5
IV-1.3. Influence de la vitesse de la détente.....	5
IV-1.4. Etude du point optimum.....	5
IV-1.5. Rendement.....	5
IV-1.6. Composition.....	5
IV-1.6.a. Structures macroscopiques.....	5
IV-1.6.b. Analyse par Microscopie électronique à balayage	5
IV-1.6.c. Mesures des masses volumiques.....	5
IV-1.7. Références	5
CHAPITRE IV-2. L'ORIGAN	5
IV-2.1. Influence de la durée de traitement et de la pression	5
IV-2.1.a. Choix des paramètres.....	5
IV-2.1.b. Choix des domaines.....	5

IV-2.1.c. Choix des réponses.....	5
IV-2.1.d. Résultats : les effets de la pression et du temps de traitement.....	5
IV-2.1.e. Résultats : Modélisation et Surfaces de réponses.....	5
IV-2.1.f. Résultats : Eléments d'optimisation.....	5
<i>IV-2.2. Influence du nombre de cycles (de détente).....</i>	<i>5</i>
<i>IV-2.3. Influence de la vitesse de la détente.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-2.4. Etude du point optimum.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-2.5. Rendement.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-2.6. Composition.....</i>	<i>5</i>
IV-2.6.a. Structures macroscopiques.....	5
IV-2.6.b. Analyse par Microscopie électronique à balayage.....	5
IV-2.6.c. Mesures des masses volumiques.....	5
<i>IV-2.7. Références.....</i>	<i>5</i>
CHAPITRE IV-3. LE ROMARIN.....	5
<i>IV-3.1. Influence de la durée de traitement et de la pression.....</i>	<i>5</i>
IV-3.1.a. Choix des paramètres.....	5
IV-3.1.b. Choix des domaines.....	5
IV-3.1.c. Choix des réponses.....	5
IV-3.1.d. Résultats : les effets de la pression et du temps de traitement.....	5
IV-3.1.e. Résultats : Modélisation et Surfaces de réponses.....	5
IV-3.1.f. Résultats : Eléments d'optimisation.....	5
<i>IV-3.2. Influence du nombre de cycles (de détente).....</i>	<i>5</i>
<i>IV-3.3. Influence de la vitesse de la détente.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-3.4. Etude du point optimum.....</i>	<i>5</i>
IV-3.4.a. Rendement.....	5
IV-3.4.b. Composition.....	5
<i>IV-3.5. Structures macroscopiques.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-3.6. Analyse par Microscopie électronique à balayage.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-3.7. Mesures des masses volumiques.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-3.8. Références.....</i>	<i>5</i>
CHAPITRE IV-4. PRINCIPALES TENDANCES DANS L'EXTRACTION PAR DIC ; SYNTHESES DE TRAVAUX ANTERIEURS.....	5
<i>IV-4.1. Influence de l'humidité initiale de la matière première.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-4.2. Influence de la pression.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-4.3. Influence du temps de traitement.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-4.4. Influence du nombre de cycles.....</i>	<i>5</i>

<i>IV-4.5. Influence de la vitesse de la détente.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-4.6. Influence de la taille des copeaux.....</i>	<i>5</i>
<i>IV-4.7. Valorisation de la matière résiduelle</i>	<i>5</i>
<i>IV-4.8. Déstabilisation de l'émulsion</i>	<i>5</i>
<i>IV-4.9. Références</i>	<i>5</i>
PARTIE V CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	5
CHAPITRE V-1. CONCLUSIONS	5
CHAPITRE V-2. PERSPECTIVES.....	5
ANNEXES	5

RESUME

La détente instantanée contrôlée DIC a d'ores et déjà été définie comme procédé d'extraction d'huiles essentielles ; son étude a concerné la faisabilité et l'optimisation incluant cinétique et qualité de quelques cas spécifiques. Dans le cadre du présent travail, nous cherchons à étendre le concept et à mieux comprendre les processus en vue de bien maîtriser les paramètres opératoires et de généraliser l'opération.

Les matières premières étudiées ici ont concerné le lavandin, l'origan et le romarin. En plus de quelques analyses physiques (masse volumique, microscopie électronique...) concernant la matière résiduelle, la qualité de l'extrait a été déterminée et quantifiée par Chromatographie Gazeuse et Spectroscopie de Masse ce qui a permis de bien définir les molécules présentes et d'établir la composition de l'huile essentielle extraite.

La comparaison avec l'extraction par entraînement à la vapeur permet de confirmer les avantages de la DIC en termes de cinétique (quelques minutes au lieu de quelques heures) et de qualité (une plus grande concentration en molécules oxygénées).

Nous avons distingué deux processus au cours de l'opération DIC : la vaporisation à des températures supérieures et des durées plus courtes à celles de l'entraînement à la vapeur et l'autovaporisation ayant exclusivement lieu lors des détentes dont l'importance dépend étroitement du degré d'instantanéité.

La poursuite de l'effort de synthèse, la possibilité de condensation fractionnée, la faible consommation énergétique, le bon impact environnemental et la valorisation du produit résiduel menant à l'extraction d'autres molécules non volatiles contribueront à la bonne industrialisation de l'opération.

Mots clés : Huiles essentielles ; Extraction ; Entraînement à la vapeur ; Détente Instantanée Contrôlée ; Autovaporisation ; Lavandin ; Origan ; Romarin.

ABSTRACT

The Instant Controlled Pressure Drop, DIC, is defined as a process of extraction of essential oils; some aspects concerning the feasibility and the optimization of the process based on kinetics and quality have already been studied for specific cases. In the present work, we have extended the concept and contributed to better understand fundamental processes in order to control the operative parameters and to generalize the operation.

Raw materials studied here concerned lavender, oregano and rosemary. Besides some physical analyses (density, electronic microscopy...) of the residual material, the extract quality was determined and quantified by Gas Chromatography and Mass Spectrometry in order to define the molecules and to quantify the composition of essential oils.

The comparison with steam distillation confirms the advantages of DIC in terms of kinetics (several minutes instead of several hours) and quality (higher concentration in oxygenous molecules).

We distinguished two processes in the DIC operation: the vaporization, which occurs at higher temperatures and shorter time compared with the steam distillation, and the autovaporization which exclusively intervenes when the pressure drops and which is as important as it is instant.

By extending the synthesis effort, fractioning the condensation, reducing energy consumption, implying good environmental impact and valorising the residual product leading to the extraction of non volatile molecules, we have contributed to the industrialization of a highly innovative process of essential oil extraction .

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Illustration I-1. Les 4 types de trichomes sécréteurs observés chez <i>Lavandula angustifolia</i> Mill. : (1) Poil pelté, (a) vue de dessus, (b) vue de profil ; (2) Poil capité court ; (3) Poil capité long ; (4) Poil sécréteur bosselé, différents stades de la sécrétion [8].	5
Illustration I-2. Poche sécrétrice schizogène	5
Illustration I-3. Poche sécrétrice schizolysigène	5
Illustration I-4. Voies de biosynthèses des composés volatils [11].	5
Illustration I-5. Voie de l'acide mévalonique : biosynthèse des composés terpénoïdes [12].	5
Illustration I-6. Biosynthèse des monoterpènes acycliques et cycliques [12].	5
Illustration I-7. Synthèse des sesquiterpènes [12 et 13].	5
Illustration I-8. Voie de l'acide shikimique : biosynthèse des composants dérivés du phényl-propane [12].	5
Illustration I-9. Alambic simple à feu nu, d'une capacité de 100 à 500 litres, durée de 3 heures [33].	5
Illustration I-10. Alambic à feu nu fixe, d'une capacité de 200 à 800 litres, durée de 2 à 3 heures [33].	5
Illustration I-11. Alambic à vapeur, capacité de 1000 à 6000 litres, durée de 30 à 40 minutes [33].	5
Illustration I-12. Caisson mobile de distillation, capacité de 14 à 26 m ³ /caisson, durée 1 à 1h30. [33]	5
Illustration I-13. Diagramme schématique de la structure des cellules végétales	5
Illustration I-14. Schéma d'une installation laboratoire [35].	5
Illustration I-15. Schéma d'un réacteur industriel [35].	5
Illustration I-16. Diagramme du corps pur [43].	5
Illustration I-17. Représentation graphique de la constante électrique de l'eau en fonction de la température [44]	5
Illustration I-18. Comparaison entre l'extraction par CO ₂ supercritique et par le CSWE [49].	5
Illustration I-19. Diagramme schématique d'un extracteur à eau subcritique : HPP, pompe haute pression ; PH ; pré-chauffage ; CS, système de refroidissement ; EC, cellule d'extraction ; TC, contrôle de température ; DV et OOV, valves [50].	5
Illustration I-20. Conditions critiques pour quelques solvants utilisés en SFE.	5
Illustration I-21. Schéma d'une installation d'extraction par CO ₂ supercritique [54].	5
Illustration I-22. Schéma d'une installation VHMD.	5
Illustration I-23. Evolution des principaux paramètres du procédé VHMD en fonction du temps.	5
Illustration I-24. Schéma d'une installation pilote d'extraction par solvant assistée par micro-ondes en continu [61].	5
Illustration I-25. Schéma d'une installation de Flash-Détente [76]	5
Illustration I-26. Comparaison entre les techniques conventionnelles et les techniques récentes [49].	5
Illustration II-1. Schémas des processus de transfert dans l'extraction par entraînement à la vapeur.	5
Illustration II-2. Méthodes de chauffage par convection et par micro-ondes [101].	5
Illustration III-1. Caractéristiques botaniques des trois principales espèces de lavandes en France.	5
Illustration III-2. Composition chimique de quatre types de lavandes	5
Illustration III-3. Composition chimique des trois principaux types de lavandin	5
Illustration III-4. Caractéristiques physico-chimiques	5

Illustration III-5. Caractéristiques physico-chimiques	5
Illustration III-6. Caractéristiques physico-chimiques (Garnier, 1961, [113])	5
Illustration III-7. Composition chimique des trois principaux types	5
Illustration III-8. Caractéristiques physico-chimiques	5
Illustration III-9. Principe de la chromatographie en phase gazeuse [118].	5
Illustration III-10. Relation entre la nature de l'isotherme et la forme du pic [118].	5
Illustration III-11. Principe de la de masse [119]	5
Illustration III-12. Schéma de principe d'une source d'ionisation par impact d'électrons [119].	5
Illustration III-13. Schéma de principe d'une trappe à ions [119].	5
Illustration III-14. Principe du couplage CPG / SM [118].	5
Illustration III-15. Interfaces possibles entre CPG et SM [119].	5
Illustration III-16. Schéma de principe : (1) bouilleur ; (2) chauffe-ballon ; (3) colonne de distillation ; (4) condenseur (refroidissement par courant d'eau) ; (5) extracteur ; (6) siphon permettant ou non le recyclage de l'eau condensée.	5
Illustration III-17. Chromatogrammes suite à l'extraction par solvant pour l'origan : (a) Chloroforme, (b) Ether de pétrole, (c) Pentane.	5
Illustration III-18. Chromatogrammes suite à l'extraction par solvant pour le romarin : (a) Chloroforme, (b) Ether de pétrole, (c) Pentane.	5
Illustration III-19. Identification des 25 composés extraits de l'origan : composés 1 à 7.	5
Illustration III-20. Identification des 25 composés extraits de l'origan : composés 8 à 14.	5
Illustration III-21. Identification des 25 composés extraits de l'origan : composés 15 à 20.	5
Illustration III-22. Identification des 25 composés extraits de l'origan : composés 21 à 25.	5
Illustration III-23. Identification des 25 composés extraits du romarin : composés 1 à 5.	5
Illustration III-24. Identification des 25 composés extraits du romarin : composés 6 à 12.	5
Illustration III-25. Identification des 25 composés extraits du romarin : composés 13 à 19.	5
Illustration III-26. Identification des 25 composés extraits du romarin : composés 20 à 25.	5
Illustration III-27. Tableau récapitulatif des conditions de réalisation de la cinétique d'extraction par solvant	5
Illustration III-28. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 25 identifiés pour l'origan, pour les composés 4, 13, 14, 15 et 20.	5
Illustration III-29. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 25 identifiés pour l'origan: (a) pour les composés 5, 7, 19, 24 et 25 ; (b) pour les composés 2, 3, 11, 22 et 23 ; (c) pour les composés 1, 8, 9, 12 et 21.	5
Illustration III-30. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 25 identifiés pour l'origan, pour les composés 6, 10, 16, 17, et 18.	5
Illustration III-31. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 25 identifiés pour le romarin: (a) pour les composés 2, 6, 8, 9 et 17; (b) pour les composés 1, 12, 14, 15 et 25.	5
Illustration III-32. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 25 identifiés pour le romarin: (a) pour les composés 3, 5, 11, 19 et 23; (b) pour les composés 10, 18, 20, 21 et 22; (c) pour les composés 6, 7, 13, 16 et 24.	5
Illustration III-33. Vue d'ensemble	5
Illustration III-34. Schéma de fonctionnement	5
Illustration III-35. Données relatives à la cinétique d'extraction.	5
Illustration III-36. Identification des 22 composés extraits du lavandin : composés 1 à 11.	5
Illustration III-37. Identification des 22 composés extraits du lavandin : composés 12 à 23.	5

- Illustration III-38. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 22 identifiés pour le lavandin : (a) pour les composés 1, 5, 10, 18 et 19; (b) pour les composés 6, 9, 14, 16 et 20; (c) pour les composés 7, 8, 13, 15, 17 et 21; (d) pour les composés 2, 3, 4, 11, 12 et 22. Essai 1. 5
- Illustration III-39. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 22 identifiés pour le lavandin : (a) pour les composés 1, 5, 10, 18 et 19; (b) pour les composés 6, 9, 14, 16 et 20; (c) pour les composés 7, 8, 13, 15, 17 et 21; (d) pour les composés 2, 3, 4, 11, 12 et 22. Essai 2 5
- Illustration III-40. Récapitulatif des conditions d'extraction par solvant. 5
- Illustration III-41. Principaux éléments et systèmes de contrôle dans un réacteur de DIC. 5
- Illustration III-42. Evolution du niveau de pression lors d'un cycle de traitement par DIC : (1) vide initial; (2) montée de la pression au niveau souhaité; (3) maintien de la pression pendant un certain temps de traitement; (4) remise à la pression atmosphérique au terme du cycle. 5
- Illustration III-43. Evolution du niveau de pression lors d'un cycle de traitement par DIC : (1) vide initial; (2) montée de la pression au niveau souhaité; (3) maintien de la pression pendant une certaine fraction de temps, avec des détentés successives, le cumul de toutes les fractions de temps correspond à la durée de traitement; (4) remise à la pression atmosphérique au terme du nombre déterminé de cycles. 5
- Illustration IV-1. Domaine de variation dans le plan d'expériences. 5
- Illustration IV-2. Points de traitement dans le plan d'expériences. 5
- Illustration IV-3. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composé 2. PE 1 par rapport à MP I. 5
- Illustration IV-4. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composé 2. PE 1 par rapport à MP I. 5
- Illustration IV-5. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. PE 1 par rapport à MPI. 5
- Illustration IV-6. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. PE 1 par rapport à MPI. 5
- Illustration IV-7. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. PE 1 par rapport à MP I. Illustration IV-8. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. PE 1 par rapport à MP I. 5
- Illustration IV-9. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 14 à 16, 18 et 19. PE 1 par rapport à MPI. 5
- Illustration IV-10. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 14 à 16, 18 et 19. PE 1 par rapport à MP I. 5
- Illustration IV-11. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 20 à 22. PE 1 par rapport à MPI. 5
- Illustration IV-12. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 20 à 22. PE 1 par rapport à MP I. 5
- Illustration IV-13. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composé 2. PE 1 par rapport à MP II. 5
- Illustration IV-14. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composé 2. PE 1 par rapport à MP II. 5
- Illustration IV-15. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. PE 1 par rapport à MP II. 5
- Illustration IV-16. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. PE 1 par rapport à MP II. 5
- Illustration IV-17. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. PE 1 par rapport à MP II. 5
- Illustration IV-18. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. PE 1 par rapport à MP II. 5
- Illustration IV-19. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 14 à 16, 18 et 19. PE 1 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-20. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 14 à 16,18 et 19. PE 1 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-21. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 20 à 22. PE 1 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-22. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 20 à 22. PE 1 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-23. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 2. PE 2 par rapport à MP I. 5

Illustration IV-24. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 2. PE 2 par rapport à MP I. 5

Illustration IV-25. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. PE 2 par rapport à MPI. 5

Illustration IV-26. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. PE 2 par rapport à MPI. 5

Illustration IV-27. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. PE 2 par rapport à MPI. 5

Illustration IV-28. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. PE 2 par rapport à MP I. 5

Illustration IV-29. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 14 à 16, 18 et 19. PE 2 par rapport à MP I. 5

Illustration IV-30. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 14 à 16, 18 et 19. PE 2 par rapport à MP I. 5

Illustration IV-31. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 20 à 22. PE 2 par rapport à MPI. 5

Illustration IV-32. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 20 à 22. PE 2 par rapport à MP I. 5

Illustration IV-33. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composé 2. PE 2 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-34. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composé 2. PE 2 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-35. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. PE 2 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-36. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. PE 2 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-37. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. PE 2 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-38. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. PE 2 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-39. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 14 à 16,18 et 19. PE 2 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-40. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 14 à 16,18 et 19. PE 2 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-41. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 19 à 22. PE 2 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-42. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 19 à 22. PE 2 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-43. Valeurs de R^2 pour les 22 composés pour les plans PE 1 par rapport à MP I, PE 1 par rapport à MP II, PE 2 par rapport à MP I et PE 2 par rapport à MP II. 5

Illustration IV-44. Surfaces de réponse : composés 2 et 4. PE 1 par rapport à MP I. 5

Illustration IV-45. Surfaces de réponse : composés 6 à 12 et 14 à 16, 18 et 19. PE 1 par rapport à MP I.	5
Illustration IV-46. Surfaces de réponse : composés 20 à 22. PE 1 par rapport à MP I.	5
Illustration IV-47. Surfaces de réponse : composés 2 à 9. PE 1 par rapport à MP II.	5
Illustration IV-48. Surfaces de réponse : composés 10 à 16 et 18 à 22. PE 1 par rapport à MP II.	5
Illustration IV-49. Surfaces de réponse : composés 2 à 12 et 14. PE 2 par rapport à MP	5
Illustration IV-50. Surfaces de réponse : composés 15, 16 et 18 à 21. PE 2 par rapport à MP I.	5
Illustration IV-51. Surfaces de réponse : composés 2 et 3. PE 2 par rapport à MP II.	5
Illustration IV-52. Surfaces de réponse : composés 4 à 12 et 14 à 16. PE 2 par rapport à MP II.	5
Illustration IV-53. Surfaces de réponse : composés 18 à 22. PE 2 par rapport à MP II.	5
Illustration IV-54. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés. (PE1 par rapport à MP I).	5
Illustration IV-55. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés. (PE1 par rapport à MPI I).	5
Illustration IV-56. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés. (PE2 par rapport à MP I).	5
Illustration IV-57. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés. (PE2 par rapport à MP II).	5
Illustration IV-58. Présentation des différents points réalisés	5
Illustration IV-59. Temps de traitement de 20 secondes, pendant 1 à 12 cycles : (a) composés 2, 4, 9 et (b), 22 composés 10, 12, 17 et 21.	5
Illustration IV-60. Temps de traitement de 20 secondes, pendant 1 à 12 cycles : (a) composés 3, 8, 15 et 18, (b) composés 1, 7 et 19 et (c) composés 5, 11, 13 et 16.	5
Illustration IV-61. Temps de traitement de 20 secondes, pendant 1 à 12 cycles : composés 6, 14 et 20.	5
Illustration IV-62. Une détente, cycles de 20 à 360 secondes : composés 1, 6, 7, 8, 9 et 22.	5
Illustration IV-63. Une détente, cycles de 20 à 360 secondes : (a) composés 3, 13, 14, 15 et 19, (b) composés 4, 11, 12, 16, 17 et 21 et (c) composés 2, 5, 10, 18 et 20	5
Illustration IV-64. Deux détente, cycles de 40 à 720 secondes : (a) composés 1, 7, 10 et 12, (b) composés 2, 3, 9 et 18, (c) composés 5, 8, 11 et 16.	5
Illustration IV-65. Deux détente, cycles de 40 à 720 secondes : (a) composés 4, 13 et 19, (b) composés 6, 14 et 22, (c) composés 15, 17, 20 et 21.	5
Illustration IV-66. Temps de traitement de 4 minutes, 1 à 12 cycles : (a) composés 9, 17 et 18, (b) composés 2, 4 et 22, (c) composés 8, 15 et 21, (d) composés 3, 10 et 20.	5
Illustration IV-67. Temps de traitement de 4 minutes, 1 à 12 cycles : (a) composés 5, 13 et 19, (b) composés 1 et 12, (c) composés 6 et 11, (d) composés 3, 14 et 16.	5
Illustration IV-68. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D : sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 2 cycles de 2 minutes : (a) composés 1 à 7, (b) composés 8 à 14 ; (c) composés 15 à 22.	5
Illustration IV-69. Composition du produit extrait par DIC.	5
Illustration IV-70. Composition du produit extrait par DIC.	5
Illustration IV-71. Matière première brute.	5
Illustration IV-72. Matière traitée.	5
Illustration IV-73. Matière première brute, vue d'ensemble (x 100) et détail (x 800).	5
Illustration IV-74. Matière première brute, vue d'ensemble (x 200) et détail (x 800).	5
Illustration IV-75. Mesure de la teneur en eau (W), de la masse volumique intrinsèque (MVI) et de la masse volumique apparente (MVA) de la matière première brute.	5

Illustration IV-76. Mesure de la teneur en eau (W), de la masse volumique intrinsèque (MVI) et de la masse volumique apparente (MVA) de la matière résiduelle après traitement DIC.	5
Illustration IV-77. Domaine de variation dans le plan d'expériences.	5
Illustration IV-78. Points de traitement dans le plan d'expériences.	5
Illustration IV-79. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 1 à 2. MP I.	5
Illustration IV-80. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 1 à 2. MP I.	5
Illustration IV-81. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. MP I.	5
Illustration IV-82. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. MP I.	5
Illustration IV-83. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. MP I.	5
Illustration IV-84. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. MP I.	5
Illustration IV-85. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 13 à 17. MP I.5	5
Illustration IV-86. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 13 à 17. MP I	5
Illustration IV-87. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 18 à 22. MP I.5	5
Illustration IV-88. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 18 à 22. MP I.	5
Illustration IV-89. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 23 à 25. MP I.5	5
Illustration IV-90. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 23 à 25. MP I.	5
Illustration IV-91. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composé 1. MP II.	5
Illustration IV-92. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composé 1. MP II.	5
Illustration IV-93. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 2 à 6. MP II.	5
Illustration IV-94. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 2 à 6. MP II.5	5
Illustration IV-95. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 7 à 11. MP II.	5
Illustration IV-96. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 7 à 11. MP II.	5
Illustration IV-97. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 12 à 16. MP II.	5
Illustration IV-98. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 12 à 16. MP II.	5
Illustration IV-99. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 17 à 21. MP II.	5
Illustration IV-100. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 17 à 21. MP II.	5
Illustration IV-101. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 22 à 25. MP II.	5
Illustration IV-102. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 22 à 25. MP II.	5
Illustration IV-103. Valeurs de R^2 pour les 25 composés des plans d'expériences par rapport à MP I et par rapport à MP II.	5
Illustration IV-104. Surfaces de réponse : composés 1 à 12. MP I.	5
Illustration IV-105. Surfaces de réponse : composés 13 à 24. MP I.	5
Illustration IV-106. Surfaces de réponse : composé 25. MP I.	5
Illustration IV-107. Surfaces de réponse : composés 1 à 6. MP II.	5
Illustration IV-109. Surfaces de réponse : composés 19 à 25. MP II.	5
Illustration IV-110. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés (par rapport à MP I).	5
Illustration IV-111. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des composés 1 à 18 (par rapport à MP II).	5
Illustration IV-112. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des composés 19 à 25 (par rapport à MP II).	5
Illustration IV-113. Présentation des différents points réalisés	5
Illustration IV-114. Fraction de temps de 30 secondes, avec 1 à 12 cycles : (a) composés 2, 6, 10, 16, 20 et 24, (b) composés 1, 3, 9, 12, 15, 23 et 25, (c) composés 5, 11, 13, 17, 19 et 22, (d) composés 4, 7, 8, 14, 18 et 21.	5

Illustration IV-115. Une détente, cycles de 30 à 360 secondes: (a) composés 1, 6, 8, 18, 19, 22 et 23, (b) composés 3, 5, 7, 11, 13 et 15, (c) composés 4, 9, 12, 14, 17 et 25, (d) composés 2, 10, 16, 20, 21 et 24.	5
Illustration IV-116. Deux détente, cycles de 60 à 720 secondes: (a) composés 1, 6, 12, 14, 17, 19 et 22, (b) composés 2, 16, 20, 21, 23 et 24, (c) composés 3, 5, 9, 13, 15 et 25, (d) composés 4, 7, 8, 10, 11 et 18.	5
Illustration IV-117. Temps de traitement de 6 minutes, 1 à 12 cycles: (a) composés 12, 15 et 17, (b) composés 6, 7 et 11, (c) composés 5, 10 et 15, (d) composés 4, 13 et 25.	5
Illustration IV-118. Temps de traitement de 6 minutes, 1 à 12 cycles: (a) composés 3, 18 et 23, (b) composés 2, 9 et 22, (c) composés 1, 8 et 19, (d) composés 14, 20, 21 et 24.	5
Illustration IV-119. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D: sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 1 cycle de 30 secondes : (a) composés 1 à 8 ; (b) composés 9 à 16 ; (c) composés 17 à 25.	5
Illustration IV-120. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D: sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 10 cycles de 30 secondes : (a) composés 1 à 8 ; (b) composés 9 à 16 ; (c) composés 17 à 25.	5
Illustration IV-121. Composition du produit extrait par DIC.	5
Illustration IV-122. Composition du produit extrait par DIC.	5
Illustration IV-123. Matière première brute.	5
Illustration IV-124. Matière traitée.	5
Illustration IV-125. Matière première brute, vue d'ensemble (x 100) et détail (x 400).	5
Illustration IV-126. Matière première traitée, vue d'ensemble (x 100) et détail (x 400).	5
Illustration IV-127. Mesure de la teneur en eau (W), de la masse volumique intrinsèque (MVI) et de la masse volumique apparente (MVA) de la matière résiduelle après traitement DIC.	5
Illustration IV-128. Domaine de variation dans le plan d'expériences.	5
Illustration IV-129. Points de traitement dans le plan d'expériences.	5
Illustration IV-130. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 1 à 2. MP I.	5
Illustration IV-131. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 1 à 2. MP I.	5
Illustration IV-132. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. MP I.	5
Illustration IV-133. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. MP I.	5
Illustration IV-134. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. MP I.	5
Illustration IV-135. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. MP I.	5
Illustration IV-136. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 13 à 17. MP I.	5
Illustration IV-137. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 13 à 17. MP I.	5
Illustration IV-138. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 18 à 22. MP I.	5
Illustration IV-139. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 18 à 22. MP I.	5
Illustration IV-140. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 23 à 25. MP I.	5
Illustration IV-141. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 23 à 25. MP I.	5
Illustration IV-142. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composé 1. MP II.	5
Illustration IV-143. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composé 1. MP II.	5
Illustration IV-144. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 2 à 6. MP II.	5
Illustration IV-145. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 2 à 6. MP II.	5
Illustration IV-146. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 7 à 11. MP II.	5
Illustration IV-147. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 7 à 11. MP II.	5
Illustration IV-148. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 12 à 16. MP II.	5
Illustration IV-149. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 12 à 16. MP II.	5

Illustration IV-150. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 17 à 21. MP II.	5
Illustration IV-151. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 17 à 21. MP II.	5
Illustration IV-152. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 22 à 25. MP II.	5
Illustration IV-153. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 22 à 25. MP II.	5
Illustration IV-154. Valeurs de R2 pour les 25 composés des plans d'expériences par rapport à MP I et MP II.	5
Illustration IV-155. Surfaces de réponse : composés 1 à 6. MP I.	5
Illustration IV-156. Surfaces de réponse : composés 7 à 18. MP I.	5
Illustration IV-157. Surfaces de réponse : composés 19 à 25. MP I.	5
Illustration IV-158. Surfaces de réponse : composés 1 à 12. MP II.	5
Illustration IV-159. Surfaces de réponse : composés 13 à 24. MP II.	5
Illustration IV-160. Surfaces de réponse : composé 25. MP II.	5
Illustration IV-161. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des composés 1 à 6, (par rapport à MP I).	5
Illustration IV-162. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des composés 7 à 25, (par rapport à MP I).	5
Illustration IV-163. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés (par rapport à MP II).	5
Illustration IV-164. Présentation des différents points réalisés	5
Illustration IV-165. Fraction de temps de 30 secondes, avec 1 à 12 cycles : (a) composés 3, 4, 13, 15, 18, 21 et 22, (b) composés 1, 7, 9, 17, 18, 21 et 22, (c) composés 5, 10, 14, 16, 20 et 23, (d) composés 2, 6, 8, 11, 12 et 23.	5
Illustration IV-166. Une détente, cycles de 30 à 360 secondes: (a) composés 2, 4, 12, 17, 21, 22, et 23, (b) composés 7, 9, 10, 14, 18 et 25, (c) composés 1, 3, 11, 13, 15 et 24, (d) composés 5, 6, 8, 16, 19 et 20.5	
Illustration IV-167. Deux détentes, cycles de 60 à 720 secondes: (a) composés 2, 3, 6, 8, 11, 16 et 22, (b) composés 4, 12, 19, 23, 24 et 25, (c) composés 1, 9, 13, 14, 17 et 18, (d) composés 5, 7, 10, 15, 20 et 21.	5
Illustration IV-168. Temps de traitement de 6 minutes, 1 à 12 cycles: (a) composés 20, 21, 23, 24 et 25, (b) composés 5, 13, 14 et 18, (c) composés 4, 10, 12 et 19.	5
Illustration IV-169. Temps de traitement de 6 minutes, 1 à 12 cycles: (a) composés 2, 8, 16 et 17 (b) composés 1, 6, 9, et 15, (c) composés 3, 7, 11 et 22.	5
Illustration IV-170. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D: sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 1 cycle de 30 secondes : (a) composés 1 à 8 ; (b) composés 9 à 16 ;.	5
Illustration IV-171. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D: sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 1 cycle de 30 secondes : composés 17 à 25.	5
Illustration IV-172. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D: sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 10 cycles de 30 secondes : composés 1 à 8.	5
Illustration IV-173. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D: sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 10 cycles de 30 secondes : (a) composés 9 à 16 ; (b) composés 17 à 25.	5
Illustration IV-174. Composition du produit extrait par DIC.	5
Illustration IV-175. Composition du produit extrait par DIC.	5
Illustration IV-176. Matière première brute sur la partie gauche et matière traitée sur la partie droite.	5
Illustration IV-177. Matière première brute, vue d'ensemble (x 200) et détail (x 400).	5
Illustration IV-178. Matière première traitée par DIC, vue d'ensemble (x 100) et détail (x 400).	5
Illustration IV-179. Mesure de la teneur en eau (W), de la masse volumique intrinsèque (MVI) et de la masse volumique apparente (MVA) de la matière première brute.	5
Illustration IV-180. Mesure de la teneur en eau (W), de la masse volumique intrinsèque (MVI) et de la masse volumique apparente (MVA) de la matière résiduelle après traitement DIC.	5

NOMENCLATURE

$(M_i)_t$: quantité des molécules du composé i transmises vers le réservoir à vide

p_i : pression partielle du composé i à la température initiale de la surface du matériau

P_{t0} : pression totale initiale dans la chambre de traitement

P_{tf} : pression totale finale dans la chambre de traitement et dans le réservoir à vide.

r_s : masse par unité de volume des molécules de chacun des composés solubles dans l'eau (en kg.m^{-3}),

r_e : masse par unité de volume de l'eau (en kg.m^{-3}).

\vec{V}_s : vitesse moyenne absolue dans l'eau de l'ensemble des molécules solubles considérées (en m.s^{-1}).

\vec{V}_e : vitesse moyenne absolue de l'eau dans la matrice solide (en m.s^{-1}).

D_{s-e} : diffusivité du composé soluble au sein de l'eau (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

r_{he} : masse par unité de volume des molécules de chacun des composés d'huile essentielle dans la matrice solide (en kg.m^{-3}),

r_m : masse par unité de la matrice solide (en kg.m^{-3}).

v_{he} : vitesse moyenne absolue dans l'eau de l'ensemble des molécules solubles considérées (en m.s^{-1}).

v_m : vitesse moyenne absolue de l'eau dans la matrice solide (en m.s^{-1}).

D_{eff} : diffusivité effective des molécules de chacun des composés d'huile essentielle dans la matrice solide (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

t : temps.

p_{he} : pression partielle

Y : réponse de l'équation de régression

$\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$ et β_{ij} : coefficients de régression

X_i et X_j : facteurs (dans notre cas, les paramètres opératoires de la DIC)

k : nombre de facteurs.

α : niveau des unités expérimentales à l'extérieur du domaine d'expérience (points axiaux).

N_0 : nombre de points au centre, nombre de répétitions réalisées avec les conditions « centrales ».

r_{poudre} : masse volumique de la poudre

$m_{échantillon}$: masse de l'échantillon

$r_{\text{échantillon}}$: masse volumique du produit

m_1 : masse du volume constant (25 ml) de poudre sans échantillon.

m_2 : masse du complément en poudre versé sur le produit pour atteindre ce même volume.

INTRODUCTION

La technologie DIC est née grâce à une étude fondamentale traitant de l'expansion par alvéolation réalisée en 1988 et en réponse à la problématique d'un industriel concernant les processus de séchage-texturation. Elle a fait l'objet d'un premier brevet en 1993 [1]. Cette technologie fondée sur les concepts de la thermodynamique de l'instantanéité engendre, notamment, une autovaporisation partielle de l'eau contenue dans la matière première ainsi traitée, mais aussi de toutes les autres molécules volatiles ou volatilisables. Dès sa définition, cette technologie a été présentée comme concernant de nombreuses applications (séchage, débactérisation ...) et différents domaines industriels (alimentaire, cosmétique, ...). Parmi ces diverses applications, les phénomènes d'extraction et d'isolation par DIC occupent une place particulière avec deux voies d'exploration : l'extraction directe des molécules volatiles (huiles essentielles...) et l'impact de la texturation de la matrice solide sur la modification de l'aptitude technologique de la matière première rendant l'extraction ultérieure par solvant ou par hydrodistillation plus facile et/ou plus complète.

Les huiles essentielles, composées de molécules volatiles, peuvent généralement être extraites par entraînement à la vapeur ; méthode qui n'a connu que très peu d'évolution jusqu'à nos jours. Pourtant, les nouvelles méthodes proposées en remplacement semblent donner peu de satisfaction puisque aucune n'a connu une adhésion massive de la part des industriels du secteur. Les essais réalisés sur la DIC ont cependant été très intéressants et particulièrement encourageants ; aussi était-il intéressant d'analyser la possibilité de généraliser l'application de la DIC en vue de la proposer en tant que technologie plus performante et moins onéreuse.

La présente étude a trois objectifs principaux :

- ✚ Etoffer les travaux déjà effectués sur le sujet. Nous avons sélectionné 3 matières premières : le lavandin, l'origan et le romarin, appartenant à une même famille, celle des Lamiacées. Ces matières premières ont l'avantage d'être peu chères, ayant des rendements en huiles essentielles relativement élevés et des structures « souples ». Nous avons testé l'application de la technologie DIC pour l'extraction de leurs huiles essentielles, puis nous l'avons optimisée.
- ✚ Analyser l'ensemble des résultats de toutes les études concernant l'extraction des huiles essentielles par la technologie DIC. Il était important de rassembler les conclusions tirées des travaux réalisées sur diverses matières premières, présentant souvent des caractéristiques très différentes.
- ✚ Elaborer, si possible, les grands principes de l'utilisation de la DIC dans l'extraction des huiles essentielles dans la valorisation des résidus solides à travers sa texturation. L'ensemble de l'analyse précédente nous a permis d'établir les règles d'utilisation de la technologie DIC dans l'extraction des huiles essentielles, selon la nature de la matière première et de la composition de l'huile essentielle.

Ainsi la première partie de ce manuscrit donnera un aperçu des connaissances concernant les huiles essentielles et leurs différentes modes d'extraction, ainsi qu'une présentation, aussi exhaustive que possible, de la technologie DIC. La deuxième partie sera consacrée aux matériels et méthodes employés lors de cette étude. Nous détaillerons, par exemple, les caractéristiques botaniques des matières premières, leur culture... Nous décrirons les moyens d'analyse et de caractérisation des huiles essentielles, des matières premières brutes ou résiduelles. Nous préciserons surtout les résultats concernant l'extraction par solvant pour les trois matières premières. Cette méthode d'extraction n'a été adoptée qu'en vue d'évaluer l'efficacité de la technologie DIC. Avant d'aborder les résultats proprement dit, nous donnerons une approche fondamentale des phénomènes physiques concernés, en les présentant puis en indiquant les voies d'intensification envisageables. La quatrième partie sera composée des résultats pour les 3 matières premières, lavandin, origan et romarin, qui seront discutés. Pour chaque matière première, nous avons optimisé le traitement DIC, en termes de pression, de temps de traitement et de nombre de cycles ; puis observé l'influence de la vitesse de détente et enfin caractérisé les matières premières brutes et après le traitement optimum par DIC, ainsi que les huiles essentielles obtenues par ce même traitement. La synthèse de l'ensemble des conclusions tirées des différents travaux sur l'extraction des huiles essentielle effectués jusqu'à ce jour constituera la cinquième partie. Dans cette dernière nous essaierons de donner les grands principes de la technologie DIC pour l'extraction des huiles essentielles. Enfin, dans la dernière partie, nous exposerons nos conclusions par rapport à l'ensemble de cette étude. Nous indiquerons surtout les perspectives possibles, notamment les compléments de recherches à apporter à ce premier travail, ainsi que les nouvelles voies à explorer.

Référence :

1. K. ALLAF, N. LOUKA, J. M. BOUVIER, F. PARENT et M. FORGET, Procédé de traitement de produits biologiques et installation pour la mise en œuvre d'un tel procédé. Brevet français issu de la demande n° FR 93/09728 du 6 Août 1993 - délivré le 13/10/95 et publié sous le n° F2708419 en date du 10/02/95. Demande PCT FR/94/00975 déposée le 3/08/94, publiée en date du 16/02/95 sous le n° WO95/04466 pour : Europe, USA, Brésil, Japon

PARTIE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I-1. LES HUILES ESSENTIELLES

I-1.1. HISTORIQUE

Les premières preuves de fabrication et d'utilisation des huiles essentielles datent de l'an 3000 avant J.C. Environ, lors du règne du roi Mènes [2]. Il existe d'autres traces qui témoignent de la persistance et l'évolution de ces pratiques. Les huiles essentielles semblent donc avoir accompagné la civilisation humaine depuis ses premières genèses. Les égyptiens puis les grecs et les romains ont employé diverses matières premières végétales ainsi que les produits qui en découlent, notamment les huiles essentielles. Ces utilisations concernaient différents domaines : parfumerie, médecine, rites religieux, coutumes païennes, alimentation, ... Par exemple, chez les Romains et les Grecs, romarin et thym étaient associés comme emblème décoratif dans la pratique des cultes et dans la célébration des triomphes. En 812, les capitulaires de Charlemagne sélectionnent 73 plantes qu'ils qualifient de plantes utiles [3].

L'étape byzantine de la civilisation va permettre l'instauration des bases de la distillation et, avec l'ère arabe de la civilisation, l'huile essentielle devient un des principaux produits de commercialisation internationale ; ainsi, vers l'an mille, Avicenne, philosophe, médecin et scientifique persan, va définir précisément le procédé d'entraînement à la vapeur. L'Iran et la Syrie deviennent les principaux centres de production de divers types d'extraits aromatiques.

Suite aux croisades (XI^{ème} et XII^{ème} siècles), ces savoirs seront diffusés en Europe. Les huiles essentielles seront utilisées lors de l'épidémie de peste du XIV^{ème} siècle. Et il faudra attendre le XVII^{ème} siècle pour que la notion d'huile essentielle apparaisse. Apothicaires et herboristes, notamment en Provence, commencent à prescrire quelques huiles essentielles.

Ensuite, les huiles essentielles vont bénéficier des avancées scientifiques, au niveau des techniques d'obtention et de l'analyse de leur composition chimique. Parallèlement, leur utilisation va aussi tirer profit de l'avènement de l'aromathérapie. René-Maurice Gattefossé crée, en 1928, le terme d'aromathérapie. Et en 1937, il leur consacre un ouvrage : « Aromathérapie – Les Huiles essentielles, hormones végétales ». Il mènera de nombreux travaux concernant les huiles essentielles, notamment sur leurs propriétés. Ces résultats seront à l'origine de nombreuses autres recherches, réalisées notamment par Jean Valnet. Ce dernier fonde l'Association d'études et de recherches en aromathérapie et phytothérapie en 1971, transformée en Société française de phytothérapie et d'aromathérapie en 1973. Il la quittera en 1980, pour créer, en 1981 le Collège de phyto-aromathérapie et de médecins de terrain de langue française.

I-1.2. DEFINITIONS ET GENERALITES

De très nombreux auteurs ont tenté de donner une définition des huiles essentielles. L'AFNOR donne la définition suivante (norme NF T 75-006) : « l'huile essentielle est le produit obtenu à partir d'une matière première d'origine végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des *Citrus*, soit par distillation « sèche ». L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques» [4].

Cette définition détermine les huiles essentielles **au sens strict**. Mais, de ce fait, elle écarte les produits obtenus, toujours à partir de matière première végétale, mais en employant d'autres procédés d'extraction, comme l'utilisation de solvants non aqueux ou l'enfleurage. Ainsi nous pouvons définir quatre autres types de produits [5] :

Concrète : extrait à odeur caractéristique, obtenu à partir d'une matière première **fraîche** d'origine végétale, par extraction par un **solvant non aqueux**, nommé aussi essence concrète ou essence ;

Résinoïde : extrait à odeur caractéristique, obtenu à partir d'une matière première **sèche** d'origine végétale, par extraction par un **solvant non aqueux** ;

Pommade florale : **corps gras parfumé** obtenu à partir de fleurs, soit par enfleurage à froid (par diffusion des constituants odorants des fleurs dans le corps gras), soit par enfleurage à chaud (par digestion ou immersion des fleurs dans le corps gras fondu) ;

Absolute : **produit** à odeur caractéristique, obtenu à partir d'une concrète, d'une pommade florale ou d'un résinoïde par **extraction par éthanol à température ambiante**.

Pour certains auteurs [5], il est important de distinguer essences et huiles essentielles :

- ✚ Essence : sécrétion naturelle élaborée par l'organisme végétal, contenue dans divers types d'organes producteurs, variables selon la partie de la plante considérée.
- ✚ Huile essentielle : extrait naturel de matières premières d'origine végétale, obtenu par distillation par la vapeur d'eau, c'est-à-dire que l'huile essentielle est l'essence distillée.

Nature et composition de ces deux substances diffèrent en raison des phénomènes d'oxydo-réduction qui ont généralement lieu lors de la distillation et qui modifient la composition biochimique de l'essence.

Les huiles essentielles sont solubles dans l'alcool, l'éther et les huiles fixes, mais insolubles dans l'eau. Elles sont généralement liquides à température ambiante. Elles ont une densité inférieure à l'unité, à l'exception de quelques cas (cannelle, saffras et vétiver). Elles ont un indice de réfraction et un pouvoir rotatoire très élevés.

Certaines plantes ont développé cette particularité pour plusieurs raisons. Pour quelques espèces, les essences représentent une stratégie pour attirer les insectes pollinisateurs [6]. Pour d'autres, elles constituent une arme de défense contre divers agresseurs (champignons, insectes, micro-organismes, herbivores). Par exemple, Belanger et Khanizadeh [7] ont montré qu'un certain nombre de cultivars de fraisiers présente un degré de résistance aux acariens qui est fonction de leur teneur en huile essentielle.

I-1.3. LOCALISATION DES HUILES ESSENTIELLES DANS LA PLANTE

Les huiles essentielles sont localisées dans le cytoplasme de certaines cellules végétales sécrétrices qui se situent dans un ou plusieurs organes de la plante, à savoir :

✚ Les poils sécréteurs ou trichomes

Ils peuvent se présenter sous quatre formes [8] : ils peuvent se composer de plusieurs cellules sécrétrices, associées pour constituer un plateau porté par un pédicelle court, poils peltés, poils capités à pieds court ou long ou bosselé. Les poils sécréteurs peuvent être externes ou bien internes, comme dans les divers eucalyptus [9].

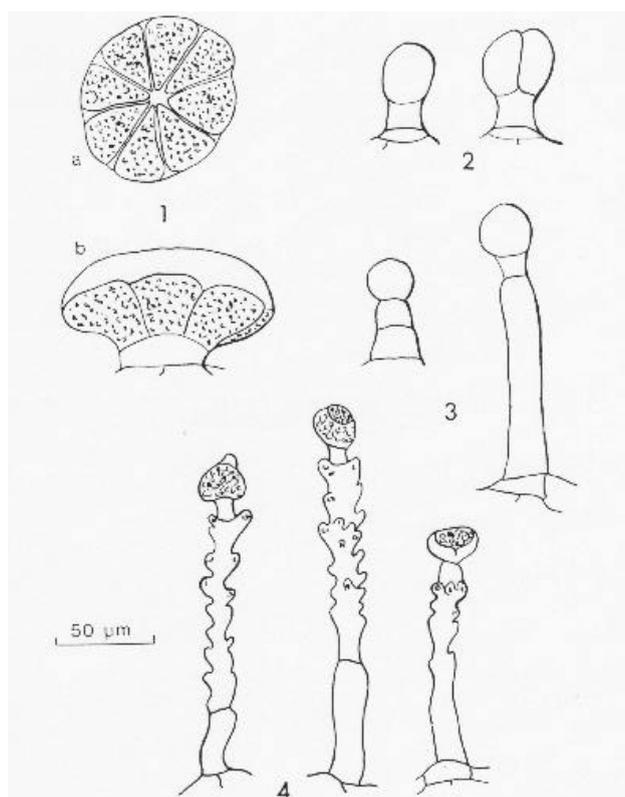


Illustration I-1. Les 4 types de trichomes sécréteurs observés chez *Lavandula angustifolia* Mill. : (1) Poil pelté, (a) vue de dessus, (b) vue de profil ; (2) Poil capité court ; (3) Poil capité long ; (4) Poil sécréteur bosselé, différents stades de la sécrétion [8].

✚ Les cellules épidermiques.

Il s'agit de cellules plus petites que les autres cellules épidermiques. Elles sont davantage perméables car leur paroi ne contient pas de cutine. Ce type de cellules se rencontre généralement dans les pétales de fleurs.

✚ Les cellules sécrétrices internes.

Elles sont plus grandes et plus épaisses que les autres cellules. Elles peuvent se situer dans différents tissus, comme le parenchyme, le phloème ou le xylème.

✚ Les poches sécrétrices.

La genèse des poches sécrétrices débute par la division d'une cellule parenchymateuse en quatre cellules, qui forment en leur centre une poche. Dès lors il existe deux voies d'évolution pour cette poche :

1. soit les cellules, qui entourent la poche, continuent à se diviser tout en formant une seule rangée tout autour, la poche est qualifiée de schizogène (Illustration I-2, [8]).
2. soit les cellules, entourant la poche, vont se diviser et s'organiser pour constituer des rangées successives autour de la poche, avec un phénomène de lyse pour les cellules de la rangée la plus interne, ce qui forme alors une poche schizolysigène (Illustration I-3, [8]).

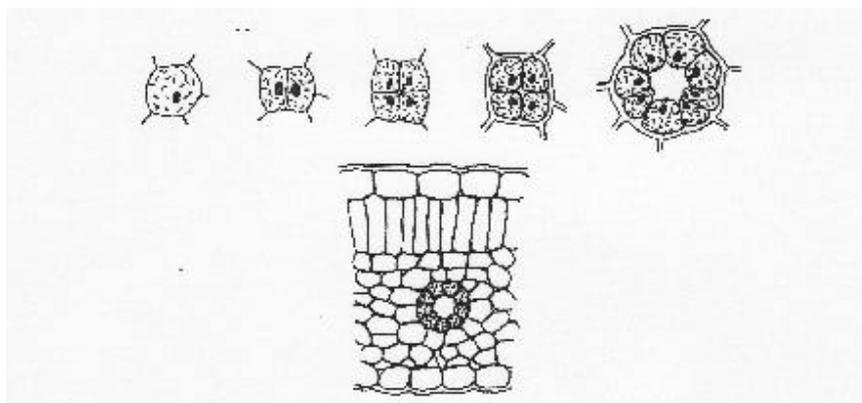


Illustration I-2. Poche sécrétrice schizogène

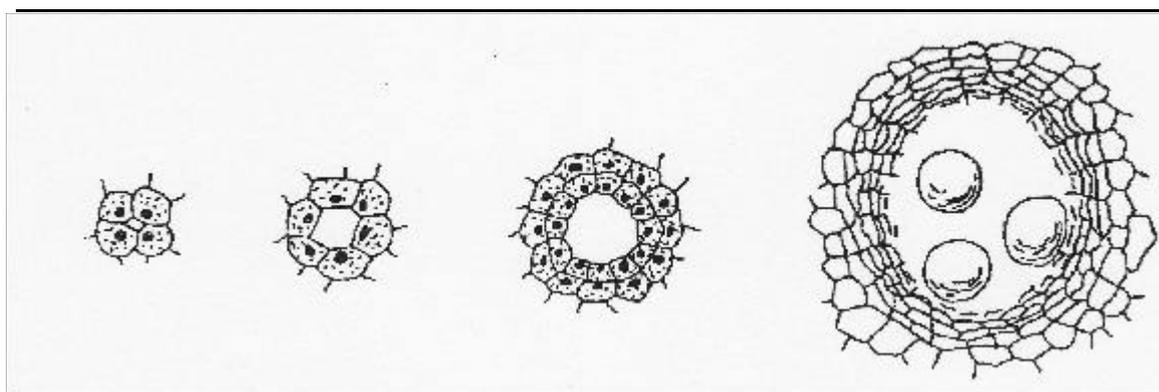


Illustration I-3. Poche sécrétrice schizolysigène

✚ Les canaux sécréteurs.

I-1.4. LA COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES

Comme l'explique Garnero [10], les huiles essentielles constituent des mélanges complexes de composés organiques possédant des structures et

des fonctions chimiques très diverses. Ainsi, par l'analyse instrumentale moderne (chromatographie gazeuse capillaire, couplage chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse), il n'est pas rare de reconnaître plusieurs dizaines voire une ou deux centaines et parfois plus de constituants dans une huile essentielle (huiles essentielles de vétiver, de patchouli, de géranium). Par contre, certaines huiles ne contiennent que quelques composés, avec, généralement, la prédominance d'un composé. Enfin les propriétés odorantes de ces huiles sont souvent sous l'influence de plusieurs composés qui ne sont présents qu'à de très faibles proportions.

L'ensemble de ces composés peut être divisé en deux grands groupes :

- ✚ les hydrocarbures terpéniques (monoterpènes, sesquiterpènes),
- ✚ les composés oxygénés, qui sont considérés comme substances aromatiques, de type phénylpropanoïde.

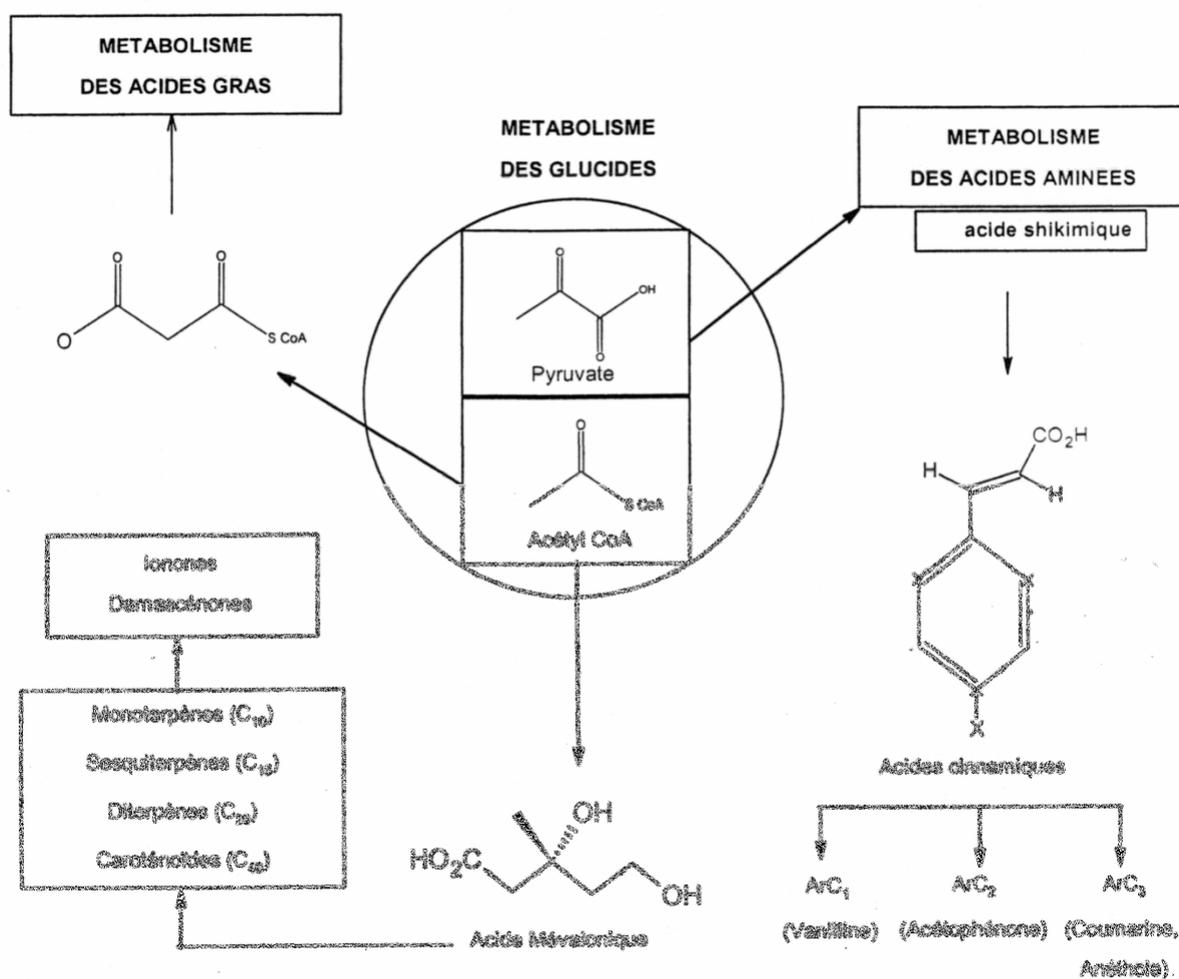


Illustration I-4. Voies de biosynthèses des composés volatils [11].

D'autres composés, n'appartenant pas à ces deux groupes, peuvent se rencontrer dans les huiles essentielles : des acides gras, des lactones (dérivés des acides cinnamiques), des alcaloïdes de faible poids moléculaire et des composés résultant de l'hydrolyse enzymatique des hétérosides.

Le point de départ de la synthèse de l'ensemble de ces composés se situe au niveau du métabolisme des glucides. L'illustration I-4 indique les principales

voies de synthèse de ces composés. Elle nous montre les voies de synthèse des deux principaux groupes :

1. Synthèses des composés terpéniques à partir de l'acide mévalonique,
2. Synthèses des composés phénylpropanoïques à partir de l'acide shikimique.

I-1.4.a. LA SYNTHÈSE DES COMPOSÉS TERPÉNIQUES

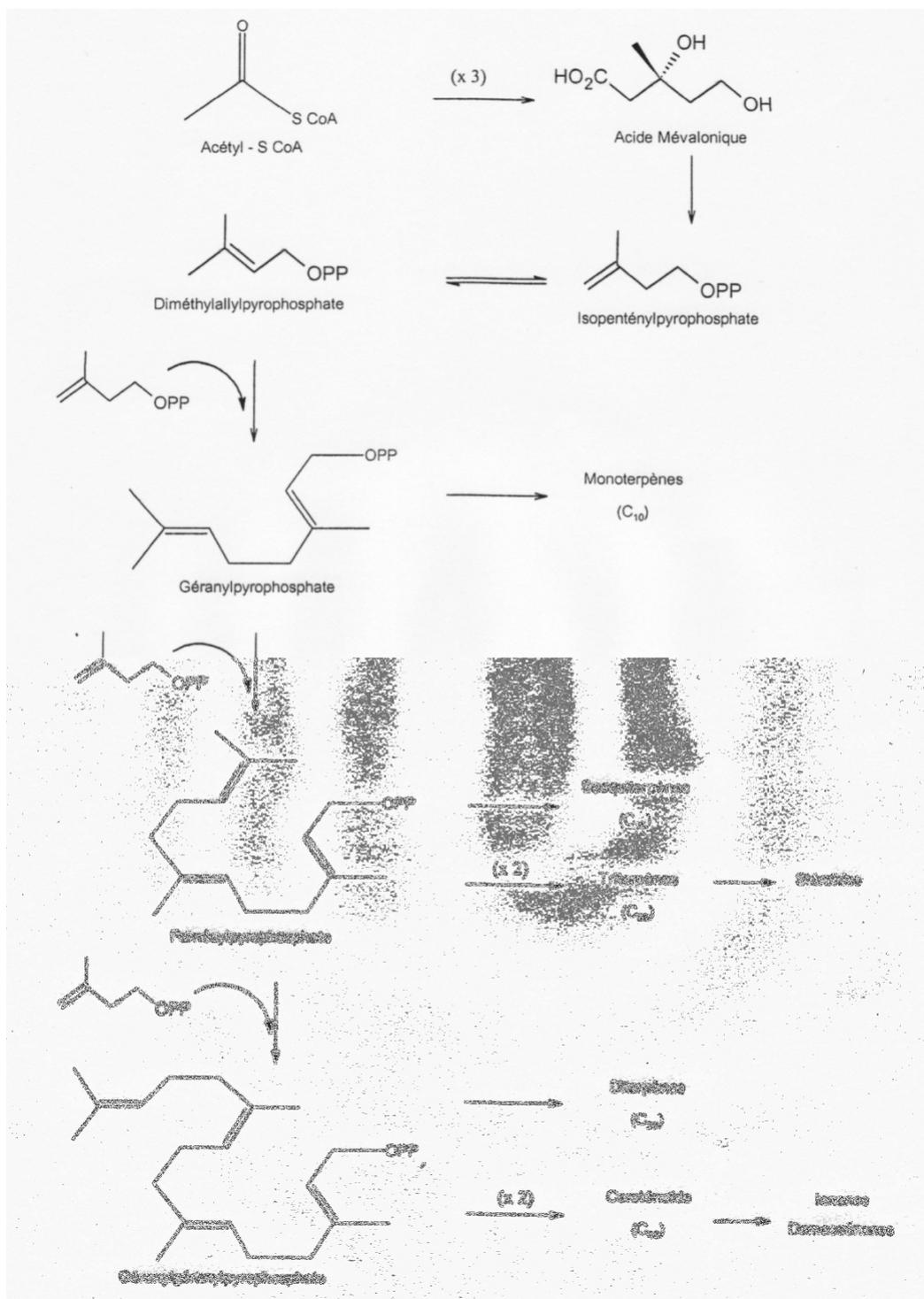


Illustration I-5. Voie de l'acide mévalonique : biosynthèse des composés terpénoïdes [12].

L'illustration I-5 nous montre que le point de départ de cette voie de synthèse est l'acétylcoenzyme A (acétyl-S-CoA). Ainsi l'association de 3 molécules d'acétyl-S-CoA forme l'acide mévalonique qui, par décarboxylation et phosphorylation, donne naissance à l'isopenténylpyrophosphate (IPP), pour s'isomériser en Diméthylallylpyrophosphate (DMAP).

La condensation entre une unité d'IPP et une unité de DMAP forme le géranylpyrophosphate (GPP). Ce dernier est le précurseur des **monoterpènes (C₁₀)**. La illustration I-6 donne quelques exemples de composés, illustrant la grande diversité des molécules qui sont ainsi formées. Le GPP peut subir des cyclisations et/ou des réactions de fonctionnalisations contrôlées par des enzymes spécifiques. Ces monoterpènes se caractérisent par une formule C₁₀H₁₆ ou C₁₀H₁₄.

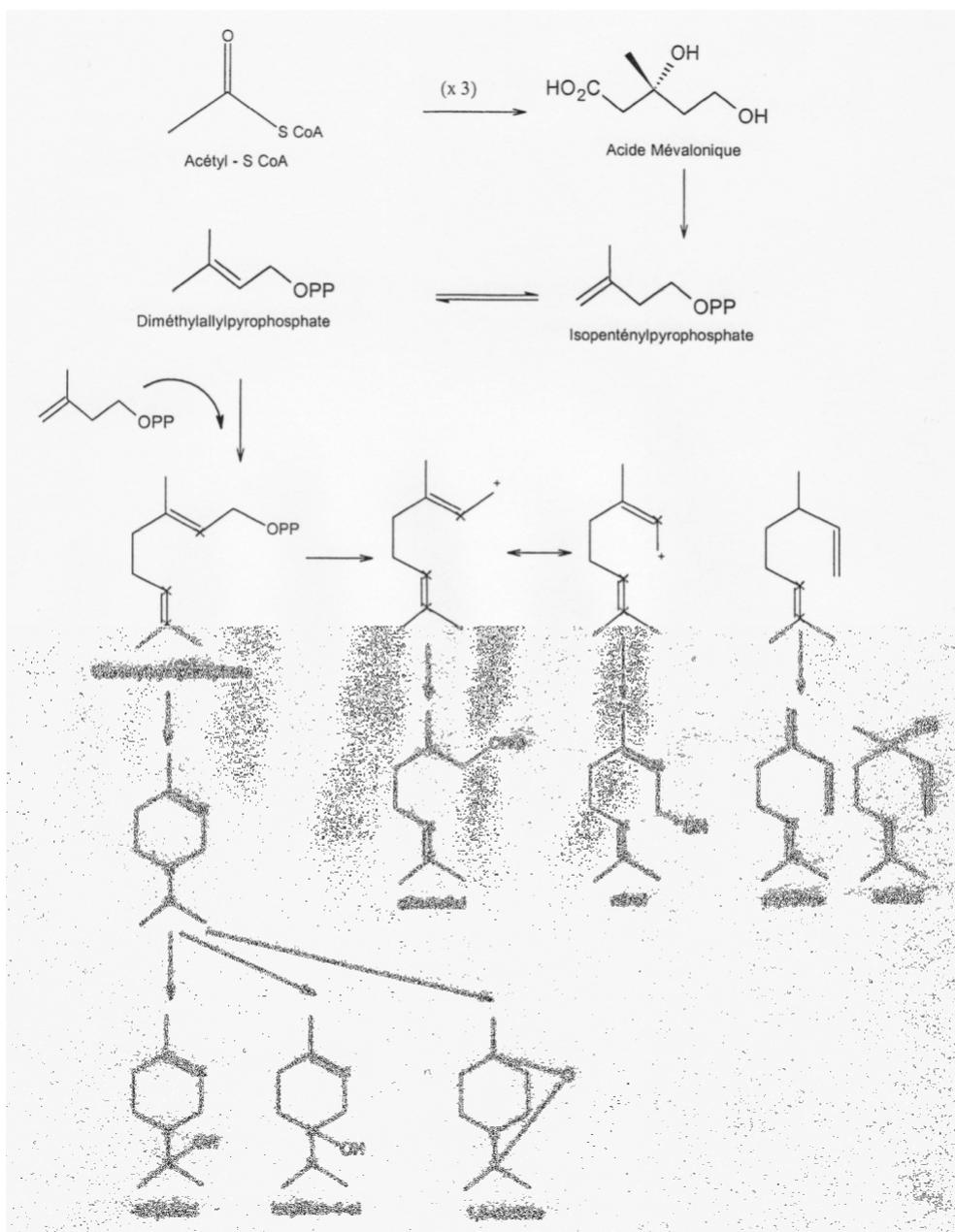


Illustration I-6. Biosynthèse des monoterpènes acycliques et cycliques [12].

Une unité IPP supplémentaire peut se condenser sur le GPP pour former **Farnésyl pyrophosphate FPP** (voir Illustration I-5) Ce dernier est le précurseur des **sesquiterpènes (C15)** et des **triterpènes (C30)**. L'illustration I-7 [12 et 13] montre la formation de divers sesquiterpènes. Ces derniers ont une formule de type $C_{15}H_{20}$ ou $C_{15}H_{22}$.

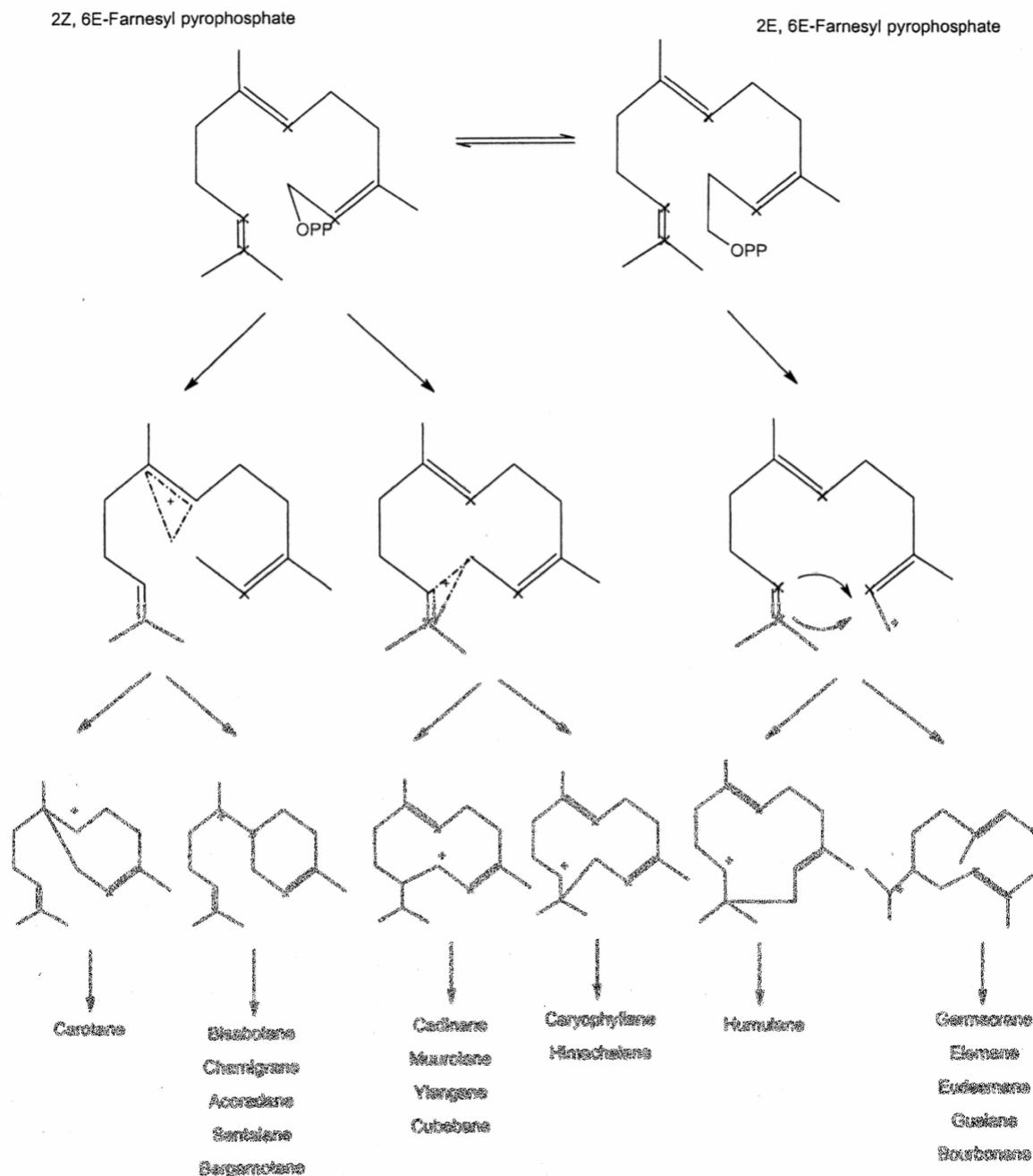


Illustration I-7. Synthèse des sesquiterpènes [12 et 13].

Enfin, nous pouvons avoir une nouvelle molécule issue de la condensation d'une unité IPP sur le FPP (Illustration I-6). Cette réaction donne le **Géranylgéranylpyrophosphate (GGPP)**, précurseur des **diterpènes (C20)** et des **caroténoïdes (C40)**.

I-1.5. LES FACTEURS DE VARIABILITE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES

Etant formées de mélanges généralement complexes, les huiles essentielles présentent une très grande variabilité, tant au niveau de leur composition, qu'au plan du rendement des plantes d'origine. Cette variabilité peut s'expliquer par différents facteurs, que nous pouvons regrouper en deux catégories :

- ✚ facteurs intrinsèques, liés à l'espèce, au type de clone, à l'organe concerné, à l'interaction avec l'environnement (type de sol ou climat, ...) et au degré de maturité du végétal concerné, voire au moment de la récolte au cours de la journée ;
- ✚ facteurs extrinsèques, en lien avec ou la méthode d'extraction.

I-1.5.a. LES FACTEURS INTRINSEQUES

En 1977, Ashraf et al. [14] ont étudié l'huile de graines de carotte de 3 espèces différentes : noir, rouge et jaune. Ils ont montré que ces 3 espèces donnent des huiles différentes au niveau de leur composition, même si elles présentent toutes les 3 une prédominance du Carotol.

En 1992, Ramanoelina et al. [15] ont réussi à différencier deux chémotypes pour *Melaleuca quinquenervia* en raison de la différence de composition d'huiles essentielles : l'un à 1, 8-Cinéole majoritaire, l'autre à Viridiflorol dominant. Ces mêmes auteurs [15] ont, en 1994, pu identifier 4 types de chémotypes. L'existence de chémotypes distincts pour cette espèce végétale a été confirmée par les travaux de Moudachirou et al. [16] en 1996.

Les cellules productrices d'huile essentielle pouvant se situer dans différents organes, il est possible d'obtenir différentes huiles selon les parties sélectionnées d'une même plante. Ainsi les huiles essentielles extraites à partir des baies et des feuilles de piment ne sont pas identiques. En 1987, les travaux de Maffei et Sacco [17] ont montré des différences de composition des huiles essentielles en raison d'organes différents (feuilles et fleurs) et de sous-espèces différentes (peppermint nothomorphs *pallescens* Camus et *rubescens* Camus). Avec *Cinnamomum zeylanicum* ou Cannelier de Ceylan, il est possible de produire 3 huiles essentielles [5] : à partir de ses feuilles, une huile essentielle riche en Eugénol ; à partir de son écorce, une huile essentielle riche en Cinnamaldéhyde ; et à partir de ses racines une huile riche en Bornéone.

Nykänen et Nykänen, en 1987 [18], ont comparé les huiles essentielles d'*Origanum majorana* d'Egypte, obtenues à partir de plantes fraîches ou de plantes sèches. Une fois encore les compositions sont différentes. En 1991, Cioni et al. [19] ont effectué la même comparaison à partir de Romarin frais et sec.

En 1992, Jean et al. [20] ont montré l'influence de la saison de récolte. Les huiles essentielles d'*Origanum majorana* ont été extraites avec des plants récoltés en automne pour les uns et au printemps pour les autres. Le stade végétatif au moment de la récolte est un facteur déterminant pour le rendement et la composition de l'huile essentielle des plants de *Lavandula*

angustifolia obtenus par clonage [21]. En 1989, Edmongor et Chweya [22] ont comparé la composition des huiles essentielles de camomille obtenues à partir de fleurs récoltées à différents temps après leur repiquage initial (entre 78 et 176 jours). Ils ont pu observer, par exemple, une nette diminution du pourcentage en Chamazulène avec le temps ou une augmentation de l'Oxyde de bisabol de type B.

En 1979, Ashraf et al. [14] ont comparé les compositions des huiles essentielles obtenues à partir des graines d'une même espèce, la carotte rouge, issues les unes d'une culture agricole et les autres de plantes sauvages. Les deux huiles essentielles présentent une prédominance du Carotol, mais à une concentration plus élevée dans le cas des plants cultivés (62, 80%) que des plants sauvages (36, 34%).

D'autres travaux ont mis en évidence l'influence de l'origine géographique de la matière première. Verzele et al. [23], en 1981, ont constaté une composition différente des huiles essentielles de Jasmin, selon l'origine de la matière première (France, Italie et Algérie). En 1995, Bayrak et al. [24] sont arrivés à une conclusion similaire dans le cas de Romarin, récolté dans 3 régions distinctes de la Turquie.

I-1.5.b. LES FACTEURS EXTRINSEQUES

En 1987, Huang et al. [25] ont montré l'influence des méthodes d'extraction sur la composition des huiles essentielles obtenues dans le cas de 4 méthodes appliquées au bergamote de Chine ; la composition est relativement variable, malgré une présence majoritaire de limonène. Des conclusions similaires sont obtenues par d'autres auteurs : Surburg et al. [26] en 1993 à partir d'*Origanum majorana* ; Weinreich et Nitz [27] en 1992 et Brieux et al. en 1997 [28] à partir de *Lavandula angustifolia*.

Le stockage des matières premières avant distillation peut également influencer la composition et le rendement des huiles essentielles. N. Ségur Fantino [21] a noté des pertes considérables d'huile essentielle lors d'un stockage prolongé au congélateur, mais peu d'évolution de la composition.

Par ailleurs le temps de stockage des huiles essentielles après extraction tend aussi à modifier la composition de ces huiles. D'après A-S, Carette [5], les huiles essentielles se conservent entre 12 et 18 mois après leur fabrication, car, avec le temps, leurs propriétés tendent à décroître.

I-1.6. LES UTILISATIONS DES HUILES ESSENTIELLES

Suite au recensement agricole de 2000, l'ONIPPAM [29] a pu déterminer que 2/3 des productions cultivées de plantes à parfum, aromatiques et médicinales sont destinées à l'extraction des huiles essentielles. Les huiles essentielles sont, principalement, utilisées en raison de leurs propriétés odorantes d'une part, et de leurs propriétés médicinales.

I-1.6.a. UTILISATION POUR LEURS PROPRIETES ODORANTES

Les huiles essentielles sont employées dans le secteur de la cosmétique, notamment pour la fabrication des parfums ; dans les compositions

parfumantes des détergents et des produits de parfumerie fonctionnelle ; mais aussi dans le domaine alimentaire. L'utilisation des huiles essentielles pour l'élaboration des parfums est évidente. Dans le secteur de la parfumerie fonctionnelle, les huiles essentielles sont sélectionnées pour renforcer l'impression de propreté ; de même, dans le domaine alimentaire, les huiles essentielles ont pour objectif de développer les arômes, le plus souvent dans des plats préparés.

I-1.6.b. UTILISATION POUR LEURS PROPRIETES MEDICINALES

L'utilisation historique des plantes en raison de leurs propriétés thérapeutiques, a, avec les avancées techniques et scientifiques, mené à l'isolation de principes actifs. Il faut alors distinguer phytothérapie et aromathérapie :

- ✚ la phytothérapie est la médecine par les plantes, utilisés en partie ou en totalité, sous différentes formes (teintures mères, extraits fluides ou secs, poudres, infusions, décoctions, ...);
- ✚ l'aromathérapie n'utilise que les principes actifs d'une partie de la plante, où ils sont extrêmement concentrés.

D'après A-S. Carette [5], ces deux types de médecines sont complémentaires. Les huiles essentielles sont employées en aromathérapie pour les cas aigus, alors que la phytothérapie est plus adaptée aux cas chroniques.

I-1.7. REFERENCES

2. F. Bardeau, La médecine aromatique. Robert Laffont, Paris, 1976.
3. N. Abdoulhousen, Romarin officinal. Thèse de Docteur, 1990.
4. Association Française de Normalisation, Huiles essentielles, Tome 2, Monographies relatives aux huiles essentielles. 6^{ème} édition. AFNOR, Paris, 2000.
5. A-S, Carette épouse Delacour, La lavande et son huile essentielle. Thèse de doctorat, 2000.
6. W. F. Erman, Chemistry of monoterpenes, part B. Marcel Dekker, New York, 1985.
7. A. Belanger, S. Khanizadeh, Influence de la composition chimique des huiles essentielles de différents géotypes de fraisiers sur la résistance aux acariens. Rivista Italiana EPPOS. 14, 443-445, 1995.
8. N. Clarenton, La lavande (*lavandula angustifolia*, Mill.). Thèse de doctorat, 1999.
9. F. Fekam Boyom, Huiles essentielles de quelques Annonacées du Cameroun : teneur, caractéristiques chimiques et propriétés pharmacodynamiques. Thèse de doctorat, Université de Yaoundé, 1992.
10. J. Garnero, Les huiles essentielles. Techniques de l'ingénieur, K 345, 2003.
11. R. Tressi et Coll. Biogenesis in fruits and vegetables, Aroma Research. H. Maarse and P. J. Groenen eds, Pudoc, Wageningen, 1986.
12. J. Mann, Secondary metabolism. 2nd edition Clarendon Press, 1987.

13. D. Mc Caskill et R. Croteau, Recent advances in terpenoid biosynthesis : implications for essential oil production. 4^{ème} Rencontres techniques et économiques, Plantes aromatiques et médicinales, 5-7 décembre, Nyons, 1994.
14. Ashraf et al., Perfumer and flavorist, October/November 1988, Vol. 13, N° 5, P. 61. In Progress in Essential oils, 1988-1991.
15. Ramanoelina et al., Perfumer and flavorist, January/February 1997, Vol. 22 N° 1, P. 49. In Progress in Essential oils, 1995-2000.
16. Moudachirou et al., Perfumer and flavorist, January/February 1997, Vol. 22 N° 1, P. 49. In Progress in Essential oils, 1995-2000.
17. Maffeur et Sacco, Perfumer and flavorist, October/November 1988, Vol. 13, N° 5, P. 61. In Progress in Essential oils, 1988-1991.
18. Nykänen et Nykänen, Perfumer and flavorist, January/February 1989, Vol. 14 N° 1, P. 29. In Progress in Essential oils, 1988-1991.
19. Cioni et al., Perfumer and flavorist, January/February 1995, Vol. 20 N° 1, P. 47. In Progress in Essential oils, 1992-1995.
20. Jean et al., Perfumer and flavorist, September/October 2000, Vol. 25 N° 5, P. 52. In Progress in Essential oils, 1996-2000.
21. N. Ségur Fantino, Etude du polymorphisme au d'une population de lavande (*Lavandula angustifolia* Mill.)- Détermination de critères précoces de sélection. Thèse de doctorat, Octobre 1990.
22. Edmongor et Chweya, Perfumer and flavorist, May/June 1996, Vol. 21, N° 3, P. 55. In Progress in Essential oils, 1996-2000.
23. Verzele et al., Perfumer and flavorist, April/May 1988, Vol. 13, N° 2, P. 67. In Progress in Essential oils, 1988-1991.
24. Bayrak et al., Perfumer and flavorist, January/February 1995, Vol. 20 N° 1, P. 47. In Progress in Essential oils, 1992-1995.
25. Huang et al., Perfumer and flavorist, April/May 1988, Vol. 13, N° 2, P. 67. In Progress in Essential oils, 1988-1991.
26. Surburg et al., Perfumer and flavorist, September/October 2000, Vol. 25 N° 5, P. 52. In Progress in Essential oils, 1996-2000.
27. Weinreich et Nitz, Perfumer and flavorist, July/August 2000, Vol. 25 N° 4, P. 55. In Progress in Essential oils, 1996-2000.
28. Brioux et al., Perfumer and flavorist, July/August 2000, Vol. 25 N° 4, P. 55. In Progress in Essential oils, 1996-2000.
29. ONIPPAM, Office National Interprofessionnel des Plantes à Parfum, Aromatiques et Médicinales. Document d'information.

CHAPITRE I-2. LES TECHNIQUES D'EXTRACTION

Parmi de nombreuses techniques d'extraction des huiles essentielles, la distillation est la méthode la plus ancienne et, également, la plus utilisée. D'autres techniques plus récentes restent d'un emploi très limité. Nous présenterons successivement la distillation et ses diverses évolutions, l'enfleurage, l'extraction par solvant, les ultrasons, les fluides subcritiques ou supercritiques, les micro-ondes, les fluides sous pression et enfin la flash détente.

I-2.1. LA DISTILLATION

Dans un premier temps, l'extraction des huiles essentielles s'est faite en plongeant la matière première dans l'eau qu'on porte ensuite à ébullition, c'est l'**hydrodistillation**. Par la suite, la matière première et l'eau ont été séparées : soit l'eau est placée au fond de la cuve avant d'être portée à ébullition pour qu'un courant de vapeur d'eau traverse la matière première, c'est la « vapo-hydrodistillation » ; soit la vapeur d'eau est générée dans une chaudière à l'extérieur de l'alambic, technique dite « vapodistillation ». Dans ces divers cas, la vapeur d'eau chargée d'huile essentielle est dirigée vers un condenseur formé généralement d'un serpentín, à tubes parallèles, dans lequel circule de l'eau fraîche. Une fois condensées, eau et huile essentielle sont acheminées vers un essencier ou vase florentin. Dans ce dernier, nous obtenons deux liquides, plus ou moins non miscibles : l'eau et l'huile essentielle. Dans la plupart des cas, ces deux liquides se séparent par décantation. Le produit est parfois retiré de l'essencier au fur et à mesure de la distillation en donnant dans l'ordre une « tête », un « cœur » et une « queue » [30].

De nos jours, les alambics sont construits en acier inoxydable. Autrefois ces alambics étaient fabriqués en cuivre, mais cette matière provoquait souvent une coloration de l'huile essentielle [31]. La distillation, quelle qu'en soit la forme, engendre des réactions d'isomérisation, de saponification, ou de polymérisation [32]. Après élimination de la phase aqueuse, les huiles essentielles brutes peuvent subir divers traitements [32] :

- ✚ La rectification est une distillation sous vide éliminant les traces d'eau, les matières solubles ou résineuses et les colorants.
- ✚ La déterpénation s'effectue par distillation fractionnée, par extraction sélective, par une combinaison de ces deux techniques ou par chromatographie. Cette opération augmente la solubilité en milieu aqueux. Elle concentre l'arôme, dans la mesure où nous considérons que les hydrocarbures terpéniques ne jouent qu'un rôle mineur dans l'arôme. Enfin, elle augmente la stabilité des huiles en évitant l'apparition des notes de rance ou la formation de résines.
- ✚ La sesquidéterpénation est réalisée par extraction sélective ou par chromatographie.
- ✚ La concentration consiste à déterpéner partiellement les huiles essentielles par distillation.

I-2.1.a. L'HYDRODISTILLATION

La matière première est en contact direct avec l'eau. Elle peut flotter à la surface ou être immergée, en fonction de sa densité et de la quantité traitée. Le chauffage de l'ensemble est effectué à la base de l'alambic, à l'aide de combustibles divers comme le bois, (alambic à feu nu) ; ou par de la vapeur surchauffée injectée dans une double enveloppe entourant l'alambic.

La présence de l'eau engendre notamment des phénomènes d'hydrolyse. Ils seront d'autant plus importants que la durée d'hydrodistillation sera longue. Par ailleurs, dans le cas de l'alambic à feu nu, la matière première située à la superficie peut connaître une certaine surchauffe, ce qui est négatif pour l'huile essentielle ainsi obtenue. Etant gorgée d'eau, le produit solide résiduel n'est pas utilisable comme combustible.

I-2.1.b. LA VAPO-HYDRODISTILLATION

La matière première n'est plus en contact avec l'eau ; elle en est séparée grâce à une tôle perforée. Cette séparation permet l'emploi ultérieur du produit solide résiduel comme combustible. La matière première se situe donc dans la partie supérieure de l'alambic. Dans la partie inférieure, une certaine quantité d'eau qui n'atteint pas la matière première, assure la formation de vapeur saturée avec une faible pression par chauffage direct à l'aide de différents combustibles (alambic à feu nu) ou

par injection de vapeur surchauffée dans la double enveloppe limitée à la partie inférieure de l'alambic.

Les phénomènes d'hydrolyse sont limités du fait de l'absence d'un contact direct avec l'eau. Par contre, dans le cas d'un alambic à feu nu, les risques de surchauffer la matière première existent toujours. Enfin, l'eau n'étant plus présente pour assurer l'homogénéité et la répartition uniforme de la matière première lors du chargement dans l'alambic, seul un brassage devra permettre d'éviter la création de chemins préférentiels de la vapeur d'eau,

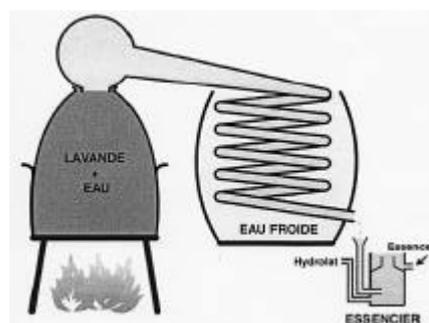


Illustration I-9. Alambic simple à feu nu, d'une capacité de 100 à 500 litres, durée de 3 heures [33].

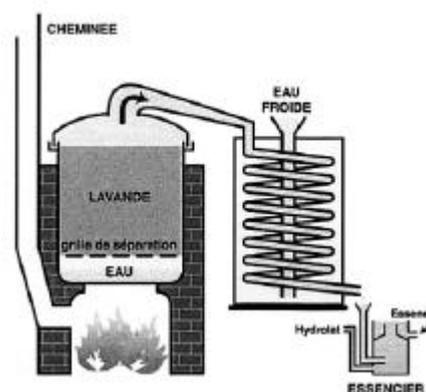


Illustration I-10. Alambic à feu nu fixe, d'une capacité de 200 à 800 litres, durée de 2 à 3 heures [33].

lors de son passage au sein de la matière première. Un mouillage excessif de la matière première tend à provoquer le compactage de cette dernière, ralentissant le cheminement de la vapeur d'eau au sein de la matière première.

I-2.1.c. LA VAPO-DISTILLATION

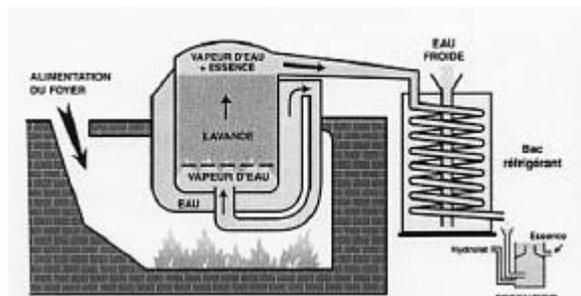


Illustration I-11. Alambic à vapeur, capacité de 1000 à 6000 litres, durée de 30 à 40 minutes [33].

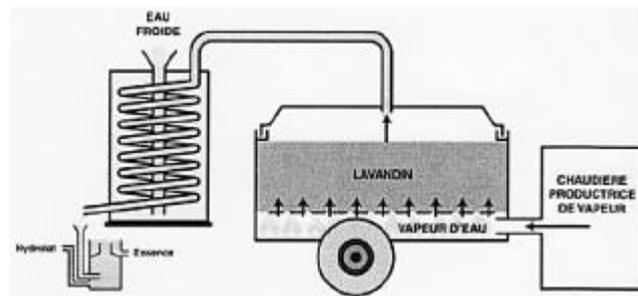


Illustration I-12. Caisson mobile de distillation, capacité de 14 à 26 m³/caisson, durée 1 à 1h30. [33]

La vapo-distillation a les mêmes avantages que la vapo-hydrodistillation, mais s'en distingue par le fait que la génération de la vapeur s'effectue dans un générateur de vapeur à l'extérieur de l'alambic de distillation. La vapeur peut ainsi être saturée ou surchauffée ; à pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, cette vapeur est introduite dans la partie basse de l'alambic et traverse donc la charge de matière première.

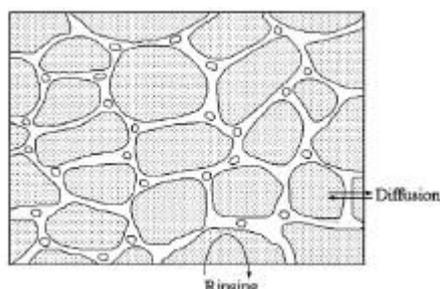


Illustration I-13. Diagramme schématique de la structure des cellules végétales

I-2.2. LA TECHNIQUE DE L'ENFLEURAGE

B. M. Lawrence donne des indications précises sur cette technique [34]. Cette technique est employée en parfumerie. Elle est fondée sur l'affinité qui peut exister entre les corps gras et les huiles essentielles. En effet les huiles essentielles sont absorbées par les corps gras, souvent à froid (enfleurage à froid) ou à l'état liquide par chauffage (enfleurage à chaud).

I-2.2.a. L'ENFLEURAGE A FROID OU EXTRACTION DANS LA GRAISSE FROIDE

Cette technique est particulièrement adaptée aux fleurs fragiles (jasmin, tubéreuse, ...). Ces dernières conservent leur odeur après la cueillette, mais elles la perdent sous l'action de la chaleur.

Des surfaces planes en verre, supportées par un châssis en bois, sont recouvertes, sur leurs deux faces, d'une couche de graisse inodore, souvent de la graisse animale raffinée. Après cette opération, les fleurs sont réparties

sur ce « lit » de graisse. Grâce à son pouvoir d'absorption, la graisse capture les constituants du parfum exhalés par la matière première. Les châssis sont retournés régulièrement afin d'éliminer les fleurs « vidées » de leur parfum. Une même couche de graisse est utilisée jusqu'à sa saturation en parfum.

Le temps de l'opération dépend de la nature de la matière première. Au terme de cette étape, la graisse est recueillie à l'aide d'une spatule en bois par raclage. Comme nous l'avons précisé au paragraphe §-1.2, le produit obtenu est appelé « pommade florale », qui peut subir, par la suite, une extraction par l'alcool afin d'avoir une « absolue ». La graisse parfumée est placée dans une batteuse, dans laquelle est également versé de l'alcool. Les molécules odorantes migrent vers la phase éthylique. Le mélange graisse-alcool est refroidi et la graisse est éliminée par filtration. Ensuite l'alcool est évaporé par distillation sous vide, pour obtenir l'absolue.

I-2.2.b. L'ENFLEURAGE A CHAUD OU EXTRACTION DANS LA GRAISSE CHAUDE

Il s'agit d'une variante de la technique précédente, réservée aux fleurs un peu moins fragiles, comme la rose *centifolia*, la violette, la fleur d'oranger et la cassie. L'enfleurage à chaud est aussi appelé digestion ou macération. Cette technique consiste à faire fondre de la graisse dans de grandes marmites, chauffées au bain-marie, dans lesquelles est plongée la matière première. Le mélange est laissé à refroidir pendant une à deux heures, puis à nouveau chauffé afin d'être filtré par un tamis métallique pour séparer la graisse parfumée de la matière première épuisée. La même charge de graisse est employée jusqu'à sa saturation en molécules odorantes.

Le produit final est, comme précédemment, une « pommade florale ». Il est également possible d'obtenir « l'absolue » par extraction éthylique.

I-2.3. L'EXTRACTION PAR SOLVANT ORGANIQUE

Cette dénomination est employée dès lors que le solvant n'est pas de l'eau. Il est possible d'utiliser des solvants de natures différentes. Mais le solvant choisi doit répondre à de très nombreuses exigences :

- ✚ être non miscible dans l'eau, car le cas contraire rendrait impossible la séparation entre l'eau, le solvant et l'huile essentielle ;
- ✚ avoir une température d'ébullition basse afin d'être facilement et rapidement éliminé après l'opération d'extraction, par évaporation sans l'application d'une température élevée qui pourrait altérer la qualité du produit final ;
- ✚ être suffisamment puissant pour dissoudre les molécules responsables du parfum, mais sans extraire les autres molécules inutiles dans la composition du parfum, comme les pigments par exemple ;
- ✚ être liquide à la température et la pression sélectionnées pour l'opération d'extraction, tout en étant ininflammable ;
- ✚ être non réactif avec les composants du produit final ;
- ✚ être peu cher.

L'inconvénient de cette technique réside dans la nature même de ce procédé. Les solvants employés sont en effet dangereux pour l'homme et/ou pour l'environnement. Ainsi, l'innocuité des produits extraits grâce à cette technique n'étant pas garantie, il est impossible des les utiliser pour des applications alimentaires ou pharmaceutiques. Le benzène, autrefois couramment utilisé, est aujourd'hui interdit en raison de ses effets néfastes pour l'homme. Il est remplacé par l'hexane qui présente néanmoins encore beaucoup de risques.

I-2.4. L'EXTRACTION PAR ULTRASONS OU SONICATION

Cette technique est apparue en 1950, avec des équipements de taille laboratoire [35]. Elle représente une adaptation de l'hydrodistillation ou de l'extraction par solvant organique. En effet, la matière première est immergée dans l'eau ou dans le solvant, et dans le même temps elle est soumise à l'action des ultrasons. Cette technique peut être utilisée pour l'extraction des huiles essentielles, mais elle a surtout été développée pour l'extraction de certaines molécules ayant un intérêt thérapeutique [35-42].

Les ondes sonores utilisées ont une fréquence de 20kHz à 1MH induisant des vibrations mécaniques dans le solide, le liquide ou le gaz, à travers une succession de phases d'expansion et de compression, comme au cours d'un phénomène de cavitation. Les bulles, formées par l'expansion, vont se développer puis dégonfler. Si ces bulles se situent près d'une surface solide, alors le dégonflement sera asymétrique, ce qui produira des jets de liquide ultra-rapides. D'après Vinatoru [35], les mécanismes d'extraction impliquent deux phénomènes physiques :

- ✚ les molécules peuvent parfois traverser la paroi cellulaire par simple diffusion;
- ✚ après destruction des parois cellulaires, le contenu de ces cellules peut être « lessivé » afin de récupérer l'ensemble des molécules emprisonnées jusqu'alors.

Les ultra-sons permettent d'améliorer ces deux phénomènes. Ils pourraient augmenter le rendement, diminuer la quantité de solvant nécessaire et/ou le temps de traitement.

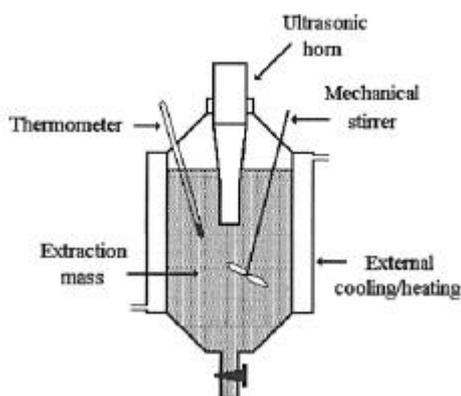


Illustration I-14. Schéma d'une installation laboratoire [35].

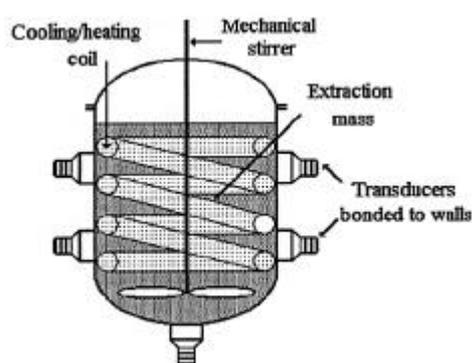


Illustration I-15. Schéma d'un réacteur industriel [35].

I-2.5. L'EXTRACTION PAR FLUIDE SUBCRITIQUE (EAU, CO₂) OU SUPERCRITIQUE (SFE) (CO₂ ET EAU = SWE)

Les corps peuvent exister sous trois états : solide (s), liquide (l) ou gazeux (g). Le diagramme du corps pur, Illustration I- 16, nous montre les trois régions correspondant à ces trois états (s, l et g), séparée par les courbes de changement d'état, concourantes au point triple (PT).

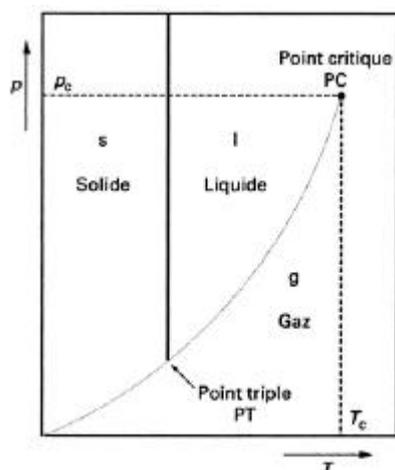


Illustration I- 16. Diagramme du corps pur [43].

Nous pouvons voir que la courbe de vaporisation (passage de l'état liquide à l'état gazeux) présente un point d'arrêt, nommé point critique (PC), au-delà duquel, le fluide est qualifié de **supercritique** si $p > p_c$ et $T > T_c$. Un état **subcritique** est obtenu si $p > p_c$ mais $T < T_c$, ou si $T > T_c$ mais $p < p_c$. Perrut [43] précise que les fluides supercritiques ou les liquides subcritiques sont utilisés dans un domaine de pression allant de 0,9 à 12 T_c . Dans de telles conditions, ces fluides et liquides ont une masse volumique voisine de celle des liquides, une viscosité à peine supérieure à celle des gaz et une diffusivité comprise entre celle des gaz et celle des liquides. Ainsi en modifiant légèrement la température ou la pression, il est possible de créer des solvants à propriétés particulières et modulables.

I-2.5.a. L'EXTRACTION PAR LIQUIDE SUBCRITIQUE

Les liquides subcritiques, obtenus si ($p > p_c$ et $T < T_c$) ou si $T > T_c$ et $p < p_c$, les plus utilisés et étudiés dans le cadre de l'extraction sont l'eau et le CO₂.

I-2.5.a.i. L'extraction par eau subcritique (Subcritical Water Extraction SWE, ou Continuous Subcritical Water Extraction CSWE)

Les points critiques de l'eau sont 22,1 MPa et 374 °C. Pour être conditionnée comme liquide subcritique, l'eau est maintenue entre 100 et 374 °C et à une pression assez haute afin qu'elle reste à l'état liquide malgré son niveau de température.

La propriété particulièrement intéressante de ce solvant, selon Herrero et al. [44], est la facilité avec laquelle il est possible de modifier sa constante

diélectrique, ϵ . A température et pression ambiantes, ϵ est égal à 80, ce qui implique que l'eau est alors un solvant fortement polaire. Cette valeur peut être abaissée à 27, en élevant la température de l'eau, mais en maintenant l'eau à l'état liquide par l'application d'une pression appropriée. Cette valeur de ϵ est alors semblable à celle de l'éthanol [45]. Dans ces conditions, l'eau acquiert la capacité d'extraire des composés de faible polarité.

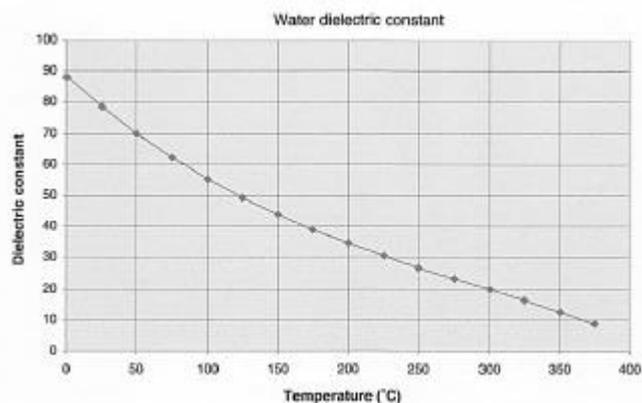


Illustration I-17. Représentation graphique de la constante électrique de l'eau en fonction de la température [44]

Y. Yang et al. [46] ont étudié l'extraction par l'eau subcritique. Ils ont observé l'élution de différents solutés organiques fixés sur des matrices diverses par l'eau subcritique. Ils ont montré que l'évolution de la constante diélectrique de l'eau avec l'élévation de la température de cette dernière est comparable à celle d'un mélange méthanol/eau ou acétonitrile/eau (mélanges utilisés couramment en HPLC) pour lequel le pourcentage en méthanol ou en acétonitrile augmente pour atteindre 100%.

Dans le cas de l'extraction de l'huile essentielle de *Foeniculum vulgare* [47], la CSWE a été comparée à l'hydrodistillation et à l'extraction par solvant, le dichlorométhane. Cette méthode a révélé plusieurs avantages : un temps d'extraction plus court, un coût énergétique moindre, une faible consommation de solvant et peu de résidus générés, ainsi que la possibilité de moduler la composition de l'huile essentielle obtenue. Jiménez-Carmona et al. [48] ont comparé la CSWE avec l'hydrodistillation de l'huile essentielle de *Thymus mastichia* avec l'objectif de remédier aux inconvénients liés à l'extraction par CO₂ supercritique, notamment ses coûts très élevés ; ils ont montré que la CSWE avait, comme précédemment, de nombreux avantages : un temps d'extraction plus court, une huile essentielle de plus grande qualité (en raison d'une plus grande proportion de composés oxygénés et une présence moindre des terpènes), des coûts plus réduits (à la fois en termes d'énergie et de matière première), ainsi qu'une plus grande efficacité. De même, Luque de Castro et al. [49] ont établi de nombreuses comparaisons entre les différentes techniques d'extraction. Le tableau résume les avantages et inconvénients des techniques d'extraction par CO₂ supercritique et par CSWE.

Aspect	SC-CO ₂ extraction	CSWE
Drying stage	Yes (-)	No (+)
Co-extraction of cuticular waxes	Yes (-)	No (+)
Acquisition cost	High (-)	Medium (+)
Maintenance cost	High (-)	Low (+)
Extraction conditions	Mild (+)	Medium (-)
Pre-concentration effect	Yes (+)	No (-)
Environmentally clean character	Yes (+)	Yes (+)

Illustration I-18. Comparaison entre l'extraction par CO₂ supercritique et par le CSWE [49].

L'illustration I-19 donne un diagramme schématique d'un extracteur à eau subcritique. Cette installation requiert un équipement relativement élaboré. Bien que la CSWE soit moins coûteuse que le CO₂ supercritique, elle reste assez chère à mettre en œuvre.

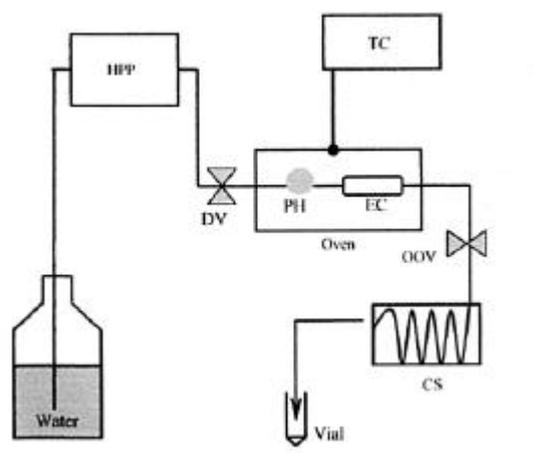


Illustration I-19. Diagramme schématique d'un extracteur à eau subcritique : HPP, pompe haute pression ; PH ; pré-chauffage ; CS, système de refroidissement ; EC, cellule d'extraction ; TC, contrôle de température ; DV et OOV, valves [50].

I-2.5.a.ii. L'extraction par CO₂ subcritique

Afin que le CO₂ se trouve à l'état subcritique, la température doit être comprise entre 31 °C et 55 °C et la pression entre 0,5 et 7,4 MPa. Le CO₂ subcritique se comporte alors comme un solvant apolaire [51]. Cette méthode permet de supprimer les dégradations observées lors de l'hydrodistillation ou de l'entraînement à la vapeur, dues aux températures élevées et à la présence de l'eau. D'après Chen et al. [52], les extraits obtenus par cette technique présentent des arômes très proches de ceux des matières premières végétales fraîches. Venskutonis [53] a effectué une étude de cette technique sur 46 matières premières différentes.

I-2.5.b. L'EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE (SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION SFE)

Les fluides supercritiques sont obtenus à une pression et une température supérieures respectivement à la pression et la température critiques.

L'illustration I-20 [44] donne les conditions critiques des solvants utilisables dans l'extraction par fluide supercritique.

Solvent	Critical property			
	Temperature (°C)	Pressure (atm)	Density (g/ml)	Solubility parameter δ_{SPC} (cal ^{-1/2} cm ^{-3/2})
Ethene	10.1	50.5	0.200	5.8
Water	101.1	217.6	0.322	13.5
Methanol	-34.4	79.9	0.272	8.9
Carbon dioxide	31.2	72.9	0.470	7.5
Ethane	32.4	48.2	0.200	5.8
Nitrous oxide	36.7	71.7	0.460	7.2
Sulfur hexafluoride	45.8	37.7	0.730	5.5
<i>n</i> -Butene	-139.9	36.0	0.221	5.2
<i>n</i> -Pentane	-76.5	33.3	0.237	5.1

Illustration I-20. Conditions critiques pour quelques solvants utilisés en SFE.

Mais le solvant le plus couramment utilisé pour cette technique est le CO₂, en raison des faibles valeurs de pression et de température requises pour obtenir l'état supercritique. Par ailleurs le CO₂ a d'autres particularités intéressantes : il est chimiquement inerte, naturel et non toxique.

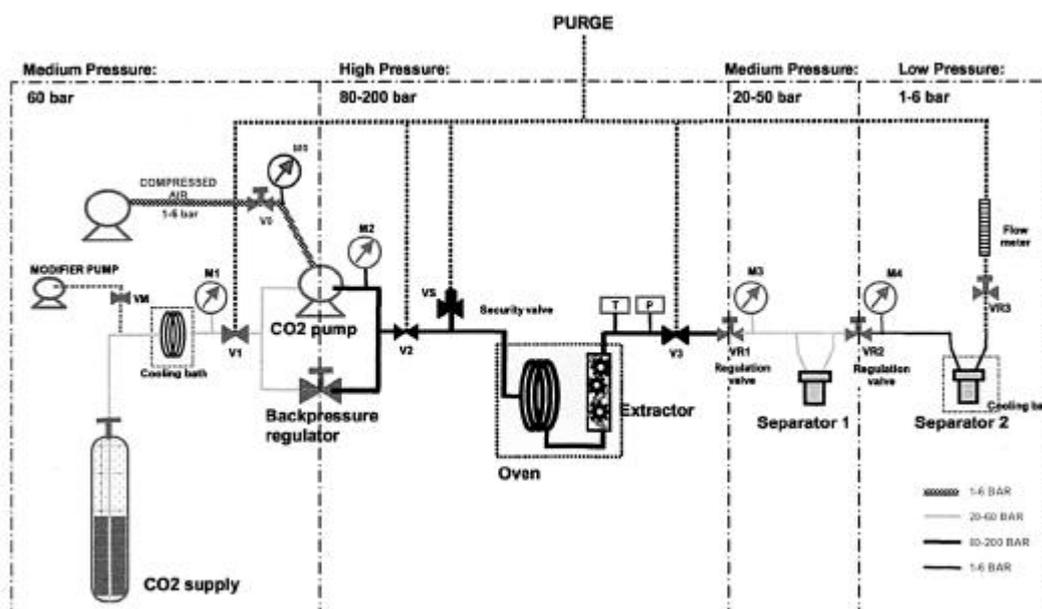


Illustration I-21. Schéma d'une installation d'extraction par CO₂ supercritique [54].

L'illustration I-21 donne un schéma d'une installation d'extraction par CO₂ supercritique. Le CO₂ refroidi est légèrement comprimé (zone : pression modérée, inférieure à p_c), puis il est fortement comprimé et chauffé (zone : forte pression, supérieure à p_c). Le CO₂, alors à l'état supercritique, traverse la matière première (extractor) et se charge en soluté. L'ensemble est acheminé vers un ou plusieurs séparateurs, où le CO₂ est progressivement décomprimé, perdant ainsi son pouvoir solvant. Le soluté est « libéré » et le CO₂ peut alors être recyclé.

Cette technique a été testée pour plusieurs applications : agriculture, industries pharmaceutique, alimentaire... . Herrero et al. [44] ont comptabilisé le nombre d'articles présents dans la base de données « Food Science and Technology Abstracts » entre 2001 et 2003, avec « supercritical and fluid » comme clefs de recherches. Les huiles et huiles essentielles sont le deuxième champ d'application (26%) derrière les arômes et produits naturels (37%). Cette

technique a fait l'objet de nombreuses recherches, qui se poursuivent encore aujourd'hui. Nous pouvons citer, par exemple, les travaux de Gomes et al. [54], Aleksovski et al. [55], Cao et al. [56], Geng [57], Luque de Castro [49], Herrero et al. [44], Wenqiang et al. [58], Kotnik et al. [59], Lopez et al. [60]. Ces articles concernent l'utilisation de cette technique pour la production d'huiles essentielles uniquement, ou bien confrontent l'extraction par CO₂ supercritique à d'autres méthodes d'extraction. Certes cette technologie présente de nombreux avantages, mais elle se heurte à des coûts d'installation et de maintenance très élevés, ce qui limite son emploi à des applications pour des produits finis de haute valeur ajoutée.

I-2.6. L'EXTRACTION ASSISTEE PAR MICRO-ONDES

Cette technique a notamment été explicité par Anizon et al [61]. Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques, dont la fréquence est comprise entre 300 MHz et 30 GHz, soit une longueur d'onde entre 1 m et 1 cm. La fréquence généralement employée est de 2450 MHz, soit une longueur d'onde de 12,2 cm. Les matériaux capables de s'échauffer sous l'action des micro-ondes sont des matériaux composés de molécules formant des dipôles électriques (des matériaux électriquement neutres, mais ayant une répartition dissymétrique de leurs charges ioniques partielles). Ces dipôles de répartition généralement aléatoire, s'orientent dans le sens du champ électrique extérieur imposé. Dans le cas d'un champ électrique alternatif, les dipôles changent « rapidement » de sens et la haute fréquence génère un mouvement aléatoire traduisant ainsi une haute température du système.

La faculté d'un matériau à s'échauffer sous l'action des micro-ondes se révèle par son facteur de pertes diélectriques ϵ'' . Si ce facteur ϵ'' est supérieur à 1, les matériaux sont facilement chauffés par micro-ondes ; entre 0,1 et 1, le chauffage par micro-ondes reste possible sous certaines conditions ; pour des valeurs inférieures à 0,1, le chauffage par micro-ondes est impossible. Dans le cas des produits naturels, c'est la teneur en eau qui déterminera la capacité de ces produits à être chauffé par micro-ondes : si la teneur en eau est supérieure à 20% en masse, le produit s'échauffera facilement ; et si la teneur est inférieure, le chauffage par les micro-ondes nécessitera une mise en œuvre particulière.

I-2.6.a. EXTRACTION PAR MICRO-ONDES SANS SOLVANT (SOLVENT FREE MICROWAVE EXTRACTION, SFME)

Deux cas sont à considérer : les plantes à huile essentielle superficielle et celles à huile essentielle non superficielle. Dans le premier cas, les micro-ondes sont en mesure de chauffer la matière première et d'extraire l'huile essentielle, seulement à l'aide de l'eau de constitution du végétal. Dans la deuxième situation, les micro-ondes sont capables de générer un gradient thermique inversé par rapport à celui obtenu lors d'une extraction par la vapeur, ce qui permet au système de remédier au paradoxe d'AL-HADDAD et al. []. Cette inversion a pour conséquence de faciliter la diffusion des molécules constitutives de l'huile essentielle. Dans tous les cas, la matière première doit présenter une teneur en eau suffisamment élevée.

Cette technique a été testée lors de plusieurs travaux. Dans ces derniers, la SFME est le plus souvent comparée à l'hydrodistillation classique. Par exemple, Lucchesi et al. [62] ont appliqué la SFME pour l'extraction d'huile essentielle à partir d'*Ocimum basilicum* L., *Mentha crispa* L. Et *Thymus vulgaris* L. Les huiles essentielles ont été extraites en 30 min par SFME, contre 4, 5 h pour l'hydrodistillation et elles étaient plus riches en composés oxygénés. La technique SFME est donc plus économique, en temps, en énergie et en matière première. Wang et al. [63] ont extrait l'huile essentielle à partir de matières premières séchées, *Cuminum cyminum* L. Et *Zanthoxylum bungeanum* Maxim., après réhumidification. Dans ce cas également la technique SFME s'est révélée être simple, rapide et économique, mais aussi adaptée aux matières premières fraîches comme au matériau séché et réhumidifié. En 2005, Lucchesi et al. [64] ont démontré l'influence significative de trois paramètres de la SFME : le temps d'extraction, la puissance des micro-ondes et la teneur en eau initiale. Bendahou et al. [65] ont démontré l'extraction sélective du thymol, à partir d'*Origanum glandulosum* lors de l'extraction par SFME. Ferhat et al. [66] ont mis en évidence les avantages de la SFME par rapport à l'hydro-distillation (HD) et le pressage à froid (PF) des fruits de *Citrus* : un temps plus court (30 minutes contre 3 heures pour HD et 1 heure pour PF) ; un meilleur rendement (0, 24% contre 0, 21% pour HD et 0, 05% pour PF) ; un impact environnemental moindre ; une augmentation de l'activité antimicrobienne et une huile essentielle plus riche en composés oxygénés.

I-2.6.b. HYDRODISTILLATION PAR MICRO-ONDES SOUS VIDE PULSE (VACUUM MICROWAVE HYDRODISTILLATION)

Ce procédé a été breveté et développé par la société Archimex [67]. Il repose sur l'application simultanée des micro-ondes et d'un vide pulsé. La puissance des micro-ondes (fixée au début du traitement, généralement entre 0, 2 et 1 kW/kg de matière première) est maintenue constante tout au long du traitement.

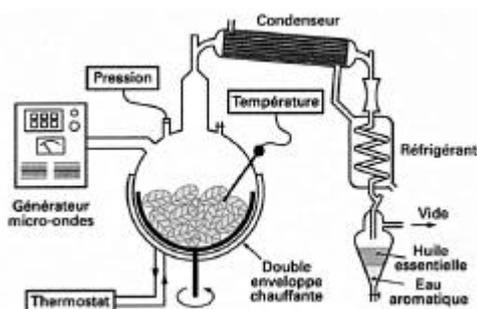


Illustration I-22. Schéma d'une installation VHMD.

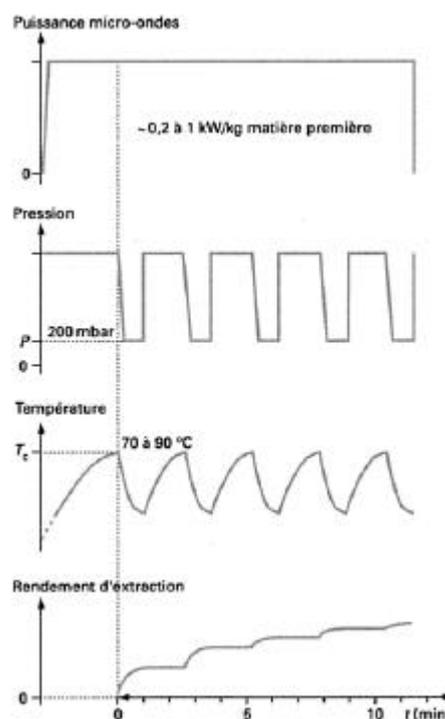


Illustration I-23. Evolution des principaux paramètres du procédé VHMD en fonction du temps.

Ces micro-ondes ont pour effet d'accélérer le transfert des molécules vers le milieu extérieur. Le vide pulsé, quant à lui, permet de réaliser l'entraînement azéotropique de l'huile essentielle à une température inférieure à 100°C. L'illustration I-22 donne le détail d'une installation pilote VHMD, alors que l'illustration I-23 montre l'évolution des principaux paramètres du procédé VHMD et du rendement d'extraction en fonction du temps. Le chauffage par les micro-ondes et par la double enveloppe amène la matière première à une température T_c , ce qui demande un temps t_1 . Une chute de pression est alors provoquée et cette pression reste à un niveau assez bas, inférieur à la tension de vapeur d'eau à cette température, pendant un temps t_2 .

Pendant cette période de faible pression, l'eau de constitution du végétal est vaporisée, ce qui a pour effet de diminuer la température. Un cycle correspond à la succession des deux périodes t_1 et t_2 . Plusieurs cycles vont se succéder. Notons, dès à présent, le niveau des temps mis en jeu tout particulièrement la vitesse à laquelle le passage vers le vide a lieu.

Le procédé VHMD réalise une extraction 5 à 10 fois plus rapide, pour un rendement équivalent [68]. Il nécessite une température inférieure à celle des méthodes traditionnelles, réduisant ainsi les risques de dégradation thermique et produisant, de ce fait, des huiles essentielles ayant un profil très proche des essences contenues dans la matière première végétale. Cette technique permet une économie d'énergie, car il n'y a pas d'étape de chauffage de l'eau comme dans les méthodes classiques. Les résidus d'extraction du procédé VMHD sont solides et plus facilement manipulables. Enfin le procédé VMHD peut traiter les matières premières fraîches, mais aussi les produits secs après ré-humidification.

Cette technique présente quelques difficultés. D'une part les micro-ondes ne pénètrent qu'à une faible profondeur. D'autre part, il est assez complexe d'obtenir un couplage efficace et homogène entre ces micro-ondes et la charge. Aussi la transposition à l'échelle industrielle connaît quelques problèmes. Toutefois, il existe des installations d'une capacité de 100 litres.

I-2.6.c. EXTRACTION PAR SOLVANT ASSISTEE PAR MICRO-ONDES, ESAM

Cette technique diffère de la précédente par la présence d'un solvant ; deux cas distincts se présentent : le solvant est absorbant ou transparent aux micro-ondes.

Dans le cas d'un solvant absorbant la totalité de l'énergie micro-ondes, la chaleur est transférée par convection avec le solvant puis conduction au sein de la matière première. Le gradient de température ainsi instauré (de la surface vers le cœur du produit) ne permet pas de remédier au paradoxe d'AL-HADDAD et al. [] et le mécanisme d'extraction est donc similaire à l'extraction solide-liquide conventionnelle. Les micro-ondes se distinguent cependant par une bonne inertie thermique meilleure que celle de la conduction et la convection, et par un chauffage diffus et non limité à une seule surface ; la température de consigne peut être plus forte sans avoir de risques de dégradation thermique. L'opération n'est donc que légèrement accélérée.

Dans le cas d'un solvant transparent aux micro-ondes, c'est le produit solide ayant un bon facteur de pertes diélectriques ϵ'' qui absorbe l'énergie micro-ondes pour instaurer un gradient thermique (du cœur vers la surface) dans le même sens que le gradient de concentration remédiant ainsi au paradoxe d'AL-HADDAD et al. [92]. Le solvant, quant à lui, sera également chauffé par les pertes thermiques provenant de la surface du solide. Par ailleurs, quand la matière est à forte teneur en eau, Paré et Bélanger [69] indiquent que l'élévation brutale de la température à l'intérieur des structures cellulaires augmentera la pression interne de ces dernières, engendrant leur destruction et donc la libération de leur contenu dans le milieu d'extraction. Si la matière première contient peu d'eau, ce sont les constituants polarisables qui s'échauffent par les micro-ondes. Dans tous les cas, l'extraction par micro-ondes se caractérise par des vitesses d'extraction supérieures à celle de l'extraction traditionnelle, parfois accompagnées d'une modification du pouvoir sélectif de l'extraction.

Les premiers travaux concernant cette technologie datent de 1986 [70]. Depuis ce procédé a fait l'objet d'étude de faisabilité en batch à l'échelle du laboratoire. L'enceinte d'extraction était d'environ 70 mL. Les données recueillies ont permis de transposer la technologie vers un outil pilote fonctionnant en continu (Illustration I-24).

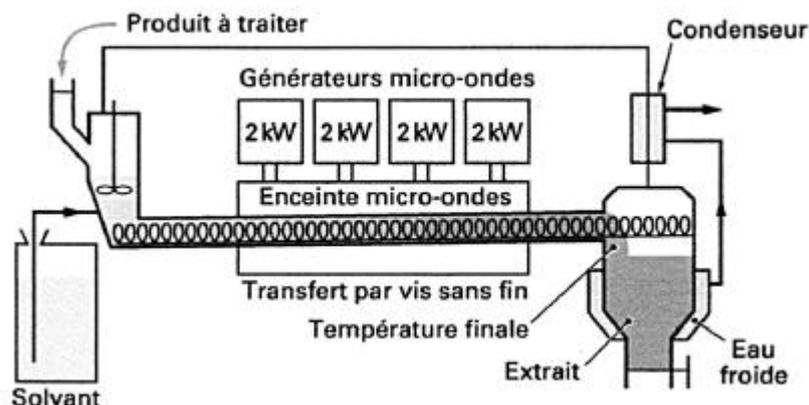


Illustration I-24. Schéma d'une installation pilote d'extraction par solvant assistée par micro-ondes en continu [61].

La première application de ce procédé pour l'extraction des huiles essentielles à partir de matière première végétale a été effectuée par Paré et Bélanger [69]. Ces auteurs ont étudié l'extraction de l'huile essentielle à partir de peppermint frais à l'aide de l'extraction par solvant traditionnelle et par ESAM. Dans les deux cas, le solvant était de l'hexane. En comparaison avec l'extraction traditionnelle par solvant, l'ESAM nécessite un temps de traitement plus court (20 secondes au lieu de 6 heures). Le rendement était supérieur dans le cas de l'extraction traditionnelle, mais l'extract obtenu par l'ESAM était exempt de chlorophylle, alors que cette dernière était présente dans l'extract obtenu par l'extraction traditionnelle ; présence qui nécessite une étape supplémentaire de purification. De plus l'ESAM possède d'autres avantages : une consommation d'énergie moindre, un volume de solvants chimiques

réduit, une utilisation plus faible de solvants toxique et une quantité de résidus moindre.

I-2.7. L'EXTRACTION PAR FLUIDE SOUS PRESSION (ASE)

Dans l'opération d'extraction par fluide sous pression (Pressurized Liquid extraction PLE ou accelerated solvent extraction ASE), la matière première est mise en contact avec un solvant d'extraction, préalablement conditionné avec une certaine température et une certaine pression. En 1997, Popp et al. [71] ont utilisé la PLE pour l'extraction de contaminants présents dans des huiles. Par comparaison avec les méthodes d'extraction traditionnelle par solvants, la PLE nécessite un temps de traitement plus court et une quantité de solvant plus faible. De même, Pallaroni et von Holst [72] ont employé cette technique afin d'éliminer des toxines présentes dans des céréales. Dans ce cas, les résultats ont été comparables à ceux obtenus par les méthodes classiques. L'avantage de la PLE résidait dans sa capacité à être automatisée. Denery et al. [73] ont étudié l'extraction des caroténoïdes à partir de différentes matières premières végétales. Leur objectif était de mettre en évidence la possibilité d'utiliser la PLE pour l'extraction de produits naturels. Ils ont démontré que cette technique avait une efficacité comparable à celle des méthodes classiques. Mais elle nécessite moitié moins de solvant, moins de temps, préserve les molécules thermosensibles et est en mesure d'extraire des composés polaires comme non polaires. La PLE a aussi été testée pour l'extraction des composés des huiles essentielles à partir de plantes aromatiques [74].

I-2.8. LA FLASH DETENTE

Ce procédé a été conçu par la société réunionnaise, Aurore Développement. Brat [75] donne une description du procédé :

- ✚ 1ère étape : Etuvage du matériel végétal à 85-90°C, assurée par l'utilisation d'une vis à injection de vapeur. Cette étape de blanchiment, nécessaire à la mise en œuvre du procédé, permet d'inhiber l'activité enzymatique endogène et de détruire la flore bactérienne.
- ✚ 2ème étape : La détente avec l'introduction brutale sous vide (environ 30 mBar) du matériel végétal. La température d'ébullition de l'eau dans ces conditions de vide se situe entre 27 et 30°C. Cette mise sous vide provoque donc l'évaporation brutale d'une partie de l'eau de constitution du matériel végétal étuvé (environ 10% de la masse humide initiale) et une chute brutale de la température du milieu. Cette perte d'eau engendre un broyage fin dû à la création de micro-canaux intercellulaires. Ce bouleversement et cette explosion cellulaire confèrent aux produits des qualités physico-chimiques, rhéologiques et organoleptiques bien particulières. Les eaux d'évaporation sont récupérées par condensation : ces eaux, particulièrement riches en composés volatils aromatiques, sont appelées eaux aromatiques et pourront être réintroduites dans les produits après Flash-Détente.

L'illustration I-25 présente une installation de Flash-Détente.

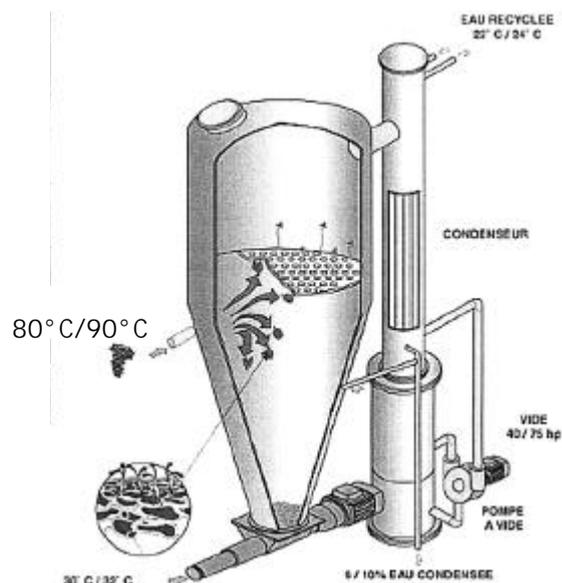


Illustration I-25. Schéma d'une installation de Flash-Détente [76]

En 1992, l'INRA, en collaboration avec la société Aurore Développement, a adapté ce procédé pour le traitement de la vendange [77, 78]. La première vinification a été réalisée en 1993 par la station expérimentale de Pech Rouge. Par rapport aux vins témoins, le gain qualitatif est en moyenne de 50% pour les colorants, 30% pour les polysaccharides et plus de 50% pour l'ensemble des composés phénoliques. Ce procédé est autorisé par l'INAO pour les vins d'appellation d'origine contrôlée.

Des essais ont été effectués pour l'extraction des huiles essentielles, à partir d'écorces d'agrumes [75]. Ces huiles se sont révélées avoir une qualité proche des huiles obtenues par un procédé classique. Ce procédé permet donc de valoriser les écorces d'agrumes qui n'ont actuellement qu'un faible intérêt économique.

I-2.9. CONCLUSION

Nous avons tenté au cours de ce chapitre de mettre en évidence les points forts et points faibles des méthodes traditionnelles et des procédés plus récents d'obtention des huiles essentielles. L'illustration I-26 donne un résumé partiel. Malgré leurs avancées notoires, les méthodes récentes n'ont que des applications industrielles limitées.

Aspect	Conventional techniques	Recent techniques
Extraction time	Long (-)	Short (+)
Efficiency	Good (+)	Worst/better (-/+) ^a
Quality of the extract	Bad	Good
Presence of toxic residues in the extract	Yes (-)	No (+)
Feasibility for automation	No (-)	Yes (+)
Extraction conditions	Drastic (-)	Milder (+)
Selectivity	No (-)	No/yes (-/+) ^b
Cost	Medium (-)	Medium/low (-/+) ^b

^aMAE-SC-CO₂ extraction and CSWE.

^bSC-CO₂ extraction and CSWE.

Illustration I-26. Comparaison entre les techniques conventionnelles et les techniques récentes [49].

I-2.10. REFERENCES

30. http://www.museesdegrasse.com/MIP/fla/techno_distillation.shtml - mai 2004.
31. <http://dgaudit.free.fr/technique1.htm> - mai 2004.
32. J.Crouzet, Arômes alimentaires. Techniques de l'ingénieur, F 4 100, 2004.
33. <http://www.futurasciences.com/fr/comprendre/dossier/doc/t/geographie/r/provence-alpes-cote-dazur/d/region-paca-decouverte-de-la-lavande-261/c3/221/p6/> - mai 2004.
34. B.M. Lawrence, Essential oils. Perfumer and flavorist, 1980.
35. M. Vinatoru, An overview of ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. Ultrasonics Sonochemistry, 8, 303-313, 2001.
36. S. Chemat, A. Lagha, H. Ait Amar, F. Chemat, Ultrasound assisted microwave digestion. Ultrasonics Sonochemistry, 11, 5-8, 2003.
37. M.D. Luque de Castro, F. Friego-Capote, Ultrasound assistance to liquid-liquid extraction : A debatable analytical tool. Analytica Chimica Acta, 583, 2-9, 2007.
38. S. Chemat, A. Lagha, H. Ait Amar, P.V. Bartels, F. Chemat, Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds. Flavour and fragrance Journal, 19, 188-195, 2004.
39. M. Vinatoru, M. Toma, T.J. Mason, Ultrasound-assisted extraction of bioactive principles from plants and their constituents. Adv. Sonochem., 5, 209-247, 1999.
40. M. Salisova, S. Toma, T.J. Mason, Comparison of conventional and ultrasonically assisted extractions of pharmaceutically active compounds from *Salvia officinalis*. Ultrasonics Sonochemistry, 4, 131-134, 1997.
41. M. Vinatoru, M. Toma, O. Radu, P.I. Filip, D. Lazurca, T.J. Mason, The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials. Ultrasonics Sonochemistry, 4, 135-139, 1997.
42. Z. Hromadkova, A. Ebringerova, P. Valachovic, Comparison of classical and ultrasound-assisted extractions of from *Salvia officinalis* L. Ultrasonics Sonochemistry, 5, 163-168, 1999.
43. M. Perrut, Extraction par fluides supercritiques. Techniques de l'ingénieur, J2770, 2003.
44. M. Herrero, A. Cifuentes, E. Ibanez, Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food by-products, algae and microalgae. A review. Food Chemistry 98, 136-148, 2006.

45. D.J. Miller et S.B. Hawthorne, Solubility of liquid organic flavour and fragrance compounds in subcritical (hot/liquid) water from 298 to 473 K. *Journal of Chemical Engineering Data*, 45, 315-318, 2000.
46. Y. Yang, M. Belghazi, A. Lagadec, D. J. Miller, S. B. Hawthorne, Elution of organic solutes from differentes polarity sorbents using subcritical water. *Journal of Chromatography A*, 810, 149-159, 1998.
47. L. Gamiz-Gracia, M.D. Luque de Castro, Continuous subcritical water extraction of medicinal plant essential oil: comparison with conventional techniques. *Talanta*, 51, 1179-1185, 2000.
48. M.M. Jiménez-Carmona, J.L. Ubera, M.D. Luque de Castro, Comparison of continuous subcritical water extraction and hydrodistillation of marjoram essential oil. *Journal of Chromatography A*, 855, 625-632, 1999.
49. M.D. Luque de Castro, M.M. Jiménez-Carmona, V. Fernandez-Pérez, Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants. *Trends in Analytical Chemistry*, 18, 1999.
50. V. Fernandez-Pérez, M.D. Luque de Castro, Micelle formation for improvement of continuous subcritical water extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil prior to high-performance liquid chromatography-fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 902, 357-367, 2000.
51. D.A. Moyler, Extraction of essential oil with carbon dioxide, *Flavour and Fragrance Journal*, 8, 235-247, 1993.
52. C.C. Chen, M.C. Kuo, C.M. Wu, C.T. Ho, Pungent compounds of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) extracted by liquid carbone dioxide, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 34, 322-328, 1986.
53. P.R. Venskutonis, Application of Liquid Carbon Dioxide for the isolation of Essential Oils from Various Botanical Species. *Proceedings 38th International Symposium on Essential Oils*, p. 51, Graz (Autriche), 2007.
54. P. B.Gomes, V. G.Mata, A. E.Rodrigues, Production of rose geranium oil using supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 41, 50-60, 2007.
55. S.A. Aleksovski, H. Sovova, Supercritical CO₂ extraction of *Salvia officinalis* L. *The Journal of Supercritical Fluids*, 40, 239-245, 2007.
56. H. Cao, J. Bo Xiao, M. Xu, Comparison of volatile components of *Marchantia convoluta* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and petrol ether extraction. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 45-51, 2007.
57. Y. Geng, J. Liu, R. Lv, J. Yuan, Y. Lin, X. Wang, An efficient method for extraction, separation and purification of eugenol from *Eugenia caryophyllata* by supercritical fluid extraction and high-speed counter-current chromatography. *Separation and Purification Technology*, 57, 237-241, 2007.

58. G. Wenqiang, L. Shufen, Y. Ruixiang, T. Shaokun, Q. CanFood, Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. *Chemistry*, 101, 1558–1564, 2007.
59. P. Kotnik, M. Skerget, Z. Knez, Supercritical fluid extraction of chamomile flower heads: Comparison with conventional extraction, kinetics and scale-up. *The journal of Supercritical Fluids* (2007) in press.
60. N. Lopez, M. Cerpa, M.J. Cocero, R. Marr, T. Gamse, Extraction of Spanish Hyssop with Supercritical CO₂. *Proceedings 38th International Symposium on Essential Oils*, p. 49, Graz (Autriche), 2007.
61. J.Y. Anizon, B. Lemaire, M. Surbled, Extraction assistée par micro-ondes. *Techniques de l'ingénieur*, F3060, 2003.
62. M. E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation. *Journal of Chromatography A*, 1043, 323–327, 2004.
63. Z. Wang, L. Ding, T. Li, X. Zhou, L. Wang, H. Zhang, L. Liu, Y. Li, Z. Liu, H. Wang, H. Zeng, H. He, Improved solvent-free microwave extraction of essential oil from dried *Cuminum cyminum* L. And *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. *Journal of Chromatography A*, 1102, 11–17, 2006.
64. M. E. Lucchesi, J. Smadja, S. Bradshaw, W. Louw, F. Chemat, Solvent free microwave extraction of *Elletaria cardamomum* L.: A multivariate study of a new technique for the extraction of essential oil. *Journal of Food Engineering*, 79, 1079–1086, 2007.
65. M. Bendahou, A. Muselli, M. Grignon-Dubois, M. Benyoucef, J.-M. Desjobert, A.-F. Bernardini, J. Costa, Antimicrobial activity and chemical composition of *Origanum glandulosum* Desf. Essential oil and extract obtained by microwave extraction: Comparison with hydrodistillation. *Food Chemistry* 106, 132–139, 2008.
66. M.A. Ferhat, B.Y. Meklati, F. Chemat, Comparison of Different Extraction Methods : Cold Pressing, Hydrodistillation and Solvent Free microwave Extraction, Used for the Isolation of Essential Oil from Citrus fruits. *Proceedings 38th International Symposium on Essential Oils*, p. 44, Graz (Autriche), 2007.
67. Mengal et B. Mompon, Procédé et installation d'extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. *Brevet international*, WO 94/26853, 1994.
68. P. Mengal, D. Behn, M. Bellido Gil, B. Mompon, VHMD : extraction d'huile essentielle par micro-ondes. *Parfums, cosmétiques, arômes*, 114, 66-67, 1993.
69. J.R.J. Paré et J.M.R. Bélanger, *Proceedings 28th Microwave Power Symposium*. International Microwave Power Institute, Manassas, p.62, 1993.

70. K. Ganzler et K. Valko, Microwave extraction – a novel sample preparation method for chromatography. *Journal of Chromatography*, 371, 299-306, 1986.
71. P. Popp, P. Keil, M. Möder, A. Paschke, U. Thuss, Application of accelerated solvent extraction followed by gas chromatography, high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, chlorinated pesticides and polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in solid wastes. *Journal of Chromatography A*, 774, 203-211, 1997.
72. L. Pallaroni, C. Von Holst, Determination of zearalenone from wheat and corn by pressurized liquid extraction and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 993, 39-45, 2003.
73. J. R. Denery, K. Dragull, C.S. Tang, Q. X. Li, Pressurized fluid extraction of carotenoids from *Haematococcus pluvialis* and *Dunaliella salina* and kavalactones from *Piper methysticum*. *Analytica Chimica Acta*, 501, 175-181, 2004.
74. A.C. Wolff, I. Schellenberg, D. Ulrich, Pressurized Liquid Extraction (PLE) for the Extraction of Essential Oil Compounds of Aromatic Herbs. *Proceedings 38th International Symposium on Essential Oils*, p. 48, Graz (Autriche), 2007.
75. P. Brat, Cirad-flhor. <http://technofruits2001.cirad.fr/fr/brat.htm> - juin 2005.
76. <http://www.pera.fr/flash-detente.html> - septembre 2006.
77. http://www.inra.fr/layout/set/print/presse/enrichir_le_vin_en_aromes_et_pigments_la_flash_detente.html - septembre 2006.
78. <http://www.fabbri.fr/fr/communiqués.php?idc=3> - septembre 2006.

CHAPITRE I-3. LA TECHNIQUE DIC

I-3.1. PRESENTATION

Comme précisé dans l'introduction, la technologie de Détente Instantanée Contrôlée DIC (*Instant Controlled Pressure-Drop*) est fondée sur les principes de la thermodynamique de l'instantanéité; elle a débuté en 1988 par l'étude fondamentale traitant de l'expansion par alvéolation et a visé plusieurs applications industrielles en réponse à des problématiques de maîtrise et d'amélioration de la qualité, couplées à la réduction des coûts énergétiques. Dans les différentes opérations étudiées de déshydratation, extraction, étuvage, décontamination, ... l'approche a systématiquement concerné l'insertion de phénomènes d'instantanéité en vue d'intensifier les processus élémentaires de transfert. Plusieurs réalisations industrielles ont vu le jour dont la première remonte à 1993, plusieurs brevets ont été déposés depuis 1993, [79] et une vingtaine de thèses de doctorat ont traité le sujet sous ses différents angles.

La DIC se distingue principalement par une chute abrupte (instantanée) de la pression vers le vide, à la suite d'un traitement de type HTST (Haute Température/Haute Pression - Courte Durée). Les phénomènes d'autovaporisation abrupte permettent de coupler, par passage à l'état de basse pression, l'évaporation d'une quantité plus importante de molécules volatiles (par comparaison avec une autovaporisation progressive) et d'atteindre très rapidement un niveau de température également inférieure.

Un traitement DIC est généralement formé de quatre étapes :

1. Mise sous vide initial.

La cellule de traitement, dans laquelle est placée la matière première, est mise sous vide. Cette étape permet d'assurer, par la suite, un contact très intime entre la surface du produit et la vapeur d'eau, augmentant ainsi le transfert thermique par convection ou par condensation, entre la vapeur et les produits et améliorant la diffusion de la vapeur à travers la charge de matière première. Les travaux de Louka et al. [79] ont montré que, le vide initial permet une élévation de température à la surface et au cœur de la charge concordante à celle de l'air ambiant dans la cellule de traitement. L'air existant au sein de la charge de matière première, par son caractère isolant, entraverait la pénétration de la vapeur. Sa présence, à pression atmosphérique, participerait à la pression totale, diminuant la pression partielle de vapeur, ayant comme conséquence d'appliquer une température de traitement inférieure à celle désirée. Enfin, dans le cas particulier d'opérations de séchage-texturation, le vide initial permet d'obtenir un produit expansé de façon homogène, alors qu'en absence de cette étape, seuls les produits situés à la surface de la charge étaient correctement expansés.

2. Application d'un bain de vapeur, à pression et température déterminées.

Grâce à ce bain de vapeur, la charge est portée à une température comprise entre 75 et 160°C. La vapeur d'eau utilisée est le plus souvent saturée, avec, dans le cas des équipements de taille laboratoire, une limite de pression de 0,6 MPa. Cette application se déroule pendant un certain temps, que nous qualifierons de temps de traitement.

3. Détente instantanée vers le vide.

La cellule de traitement est reliée à un réservoir à vide (niveau de pression de 5 kPa), avec une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau fraîche (environ 15 °C). La communication entre ces deux éléments est assurée par une vanne dite de détente, dont l'ouverture est instantanée ($\tau < 200$ ms). Au terme du temps de traitement, cette vanne est donc ouverte, provoquant ainsi une détente instantanée vers le vide. La matière première contenue dans la cellule de traitement connaît donc une brusque chute de pression. Cette dernière engendre l'autovaporisation de toutes les molécules volatiles (notamment l'eau), ainsi que le refroidissement de la charge, mais également une expansion plus ou moins marquée de cette matière première. L'ensemble des molécules volatiles sont condensées dans le réservoir à vide, ou dans des condenseurs agissant également sous vide, grâce à des parois maintenues à basse température.

4. La cellule de traitement est ramenée à la pression atmosphérique.

Il est alors possible de retirer la matière première traitée d'une part et de récupérer le condensât d'autre part.

Ces quatre étapes constituent un cycle de traitement. Quand un traitement nécessite plusieurs cycles, les deux étapes 1 et 3 sont confondues pour deux cycles consécutifs et l'étape 4 de retour à la pression atmosphérique n'a lieu qu'à la suite du dernier cycle.

La vanne de détente vers le vide est l'élément principal de cette installation. Sa vitesse d'ouverture est responsable des performances de cette technologie. Quelques domaines d'application industrielle ont d'ores et déjà été bien définis ; nous allons les détailler par la suite.

I-3.2. LES DOMAINES D'APPLICATION

I-3.2.a. PRESERVATION DU BOIS ARCHEOLOGIQUE

Cette application a fait l'objet d'un brevet [81] et nous donnons un aperçu des articles et communications concernant ce sujet [82-83]. Les recherches archéologiques mettent souvent à jour des pièces de bois ayant séjourné pendant très longtemps dans l'eau (la plupart du temps, l'eau de mer). Une fois émergées, et au fur et à mesure qu'ils perdent leur eau (déshydratation), ces éléments se détériorent très rapidement. Le traitement DIC permet de stopper ces phénomènes de dégradation.

I-3.2.b. ETUVAGE DU RIZ

Les résultats concernant cette application ont été établis par suite à plusieurs thèses et différents travaux de recherche [84]. Le traitement DIC se présente en tant qu'opération de pré-séchage juste à la suite de la récolte ou, autrement,

s'insère dans un traitement visant l'étuvage du riz. Dans les deux cas, le riz-DIC présente de nombreux avantages par comparaison avec la méthode classique : un temps de traitement thermique particulièrement réduit (30 secondes au lieu de 40 à 60 minutes pour l'étuvage classique); un séchage de 2 heures au lieu de 8 heures et sans aucune période de repos ; un produit final de meilleure qualité (grain ferme, incollable, et d'une couleur relativement blanche, avec un contenu aromatique préservé) ; un meilleur rendement (un pourcentage de brisures généralement inférieur de 1 à 3% au lieu de plus de 15% voire 35% pour les méthodes classiques).

I-3.2.c. DEBACTERISATION

Trois brevets protègent cette application [89-91]. Le traitement DIC permet l'élimination des micro-organismes (même sous des formes sporulées) grâce à deux principaux mécanismes : un traitement thermique particulièrement bien contrôlé ; la détente engendre des contraintes mécaniques sur les micro-organismes qui provoquent leur explosion.

I-3.2.d. SECHAGE ET TEXTURATION

Ces deux applications sont très souvent associées, bien que l'on puisse aborder l'une indépendamment de l'autre. Dans le cas du couplage des deux processus, les applications ont fait l'objet de très nombreux travaux concernant les légumes (carotte, pomme de terre et oignon [80 et 85]), le poisson [86], les fruits, les produits carnés... Le traitement DIC engendre une expansion suite aux contraintes mécaniques dues à l'autovaporisation par détente instantanée, menant ainsi à un produit texturé, poreux dès que l'opération est réalisée au voisinage de la transition vitreuse. L'étape de séchage final est généralement réalisée par voie classique par air chaud ou par DDS (Déshydratation par Détentes Successives).

I-3.2.e. SECHAGE PAR DDS

Il s'agit d'une autre version du séchage par DIC. La différence avec le procédé précédent est l'intérêt accordé plutôt à l'autovaporisation en tant qu'étape d'élimination d'une certaine quantité d'eau ; ainsi, une succession de cycles de mise sous pression (par l'utilisation d'air comprimé à température ambiante, ou d'un autre gaz, éventuellement à des températures supérieures) suivie d'une détente instantanée vers le vide, assurera une intensification très intéressante de l'opération de séchage en raison de la solution qu'elle apporte au paradoxe d'AL_HADDAD et al. [92]. Cette technique, particulièrement adaptée aux produits thermosensibles. a été appliquée à diverses matières premières, (cabillaud [87], levure boulangère [88], vaccins, ...).

I-3.2.f. L'EXTRACTION DE MOLECULES VOLATILES (HUILES ESSENTIELLES, ...) PAR DIC

Comme dans le cas de séchage par DDS, l'extraction par DIC vise l'isolation de molécules volatiles ; il ne s'agit pas alors de l'eau comme pour le séchage, mais d'autres molécules volatiles (huiles essentielles, ...).

Le traitement par le bain de vapeur rappelle l'opération d'entraînement à la vapeur, utilisée dans les méthodes classiques d'extraction d'huiles essentielles,

avec un niveau de pression de vapeur, et donc de température du produit, nettement supérieur. L'opération d'extraction de molécules volatiles (MV) par DIC se distingue cependant principalement par la présence de l'étape de détente; cette dernière génère deux phénomènes successifs : l'autovaporisation des molécules volatiles impliquant l'expansion des matières premières.

La texturation du produit doit rendre les molécules volatiles d'autant plus accessibles qu'elles se trouvent éventuellement au sein des cellules, au cœur de la matière végétale. Par ailleurs, la détente provoque le refroidissement instantané de la matière première et des molécules extraites, évitant ainsi les réactions de dégradation.

Les différents travaux, dont nous ne donnons que quelques exemples [93-98], ont montré des économies de temps, d'énergie, d'eau, ... avec un rendement semblable sinon supérieur aux méthodes classiques. L'impact environnemental est particulièrement positif par rapport à l'extraction par solvant ou par entraînement à la vapeur en raison de l'état de la matière résiduelle solide qui pourrait également être utilisée par la suite. Dans la partie suivante nous détaillerons les mécanismes physiques mises en jeu.

I-3.3. REFERENCES

79. K. Allaf, N. Louka, J. M. Bouvier, F. Parent et M. Forget, Procédé de traitement de produits biologiques et installation pour la mise en œuvre d'un tel procédé. Brevet français issu de la demande n° FR 93/09728 du 6 Août 1993 - délivré le 13/10/95 et publié sous le n° F2708419 en date du 10/02/95.
80. N. Louka et K. Allaf, Expansion ratio and color improvement of dried vegetables textured by a new process "Controlled Sudden Decompression to the vacuum": Application to potatoes, carrots and onions. *Journal of Food Engineering*, 65, 233-243, 2004.
81. K. Allaf, F. Cioffi, S. Rezzoug, M.P. Contento, N. Louka et E. Sanya. Procédé de traitement en vue de sécher, conserver, préserver, restaurer ou consolider le bois naturel, détérioré ou gorgé d'eau, et installation pour la mise en œuvre d'un tel procédé. Brevet français issu de la demande FR n°97/14513 en date du 19/11/97.
82. E.A. Sanya, S.A. Rezzoug, K. Allaf, A Comparative study of different drying processes used for archeological waterlogged and fresh woods. *Proceeding 12th International Drying Symposium, IDS 2000*, 28-31 Août 2000.
83. E.A. Sanya, S.A. Rezzoug, K. Allaf, The conservation of archaeological waterlogged Wood by using starch impregnation coupled with thermal treatment process. *Science and Technology for Cultural heritage*, 14, 37-51, 2005.
84. C. Duong Thai, Etude de l'application du procédé hydro-thermique dans le traitement de différents types de riz : procédé d'étuvage et micro-expansion par détente instantanée contrôlée et impact sur les

- propriétés fonctionnelles. Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2003.
85. N. Louka et K. Allaf, New process for texturing partially dehydrated biological products using Controlled Sudden Decompression to the vacuum. Application on potatoes. *Journal of Food Science*, 67, 3033-3038, 2002.
 86. J. Haddad, N. Louka, M. Gadouleau, F. Juhel, K. Allaf, Application du nouveau procédé de séchage/texturation par Détente Instantanée Contrôlée (DIC) aux poissons: Impact sur les caractéristiques physico-chimiques du produit fini. *Sciences des aliments*, 21, 481-498, 2001.
 87. F. Juhel, N. Louka et K. Allaf, Etude de la cinétique de déshydratation par détentes successives de cubes de cabillaud. *Proceedings 11^{èmes} Rencontres Scientifiques et Technologiques des Industries Alimentaires*, AGORAL, 349-354, Nantes, 30 mars-1^{er} avril 1999.
 88. H. Rakotozafy, F. Vye, K. Allaf, Séchage de levure boulangère par un nouveau procédé : La déshydratation par détentes successives (DDS). Comparaison et couplage avec la lyophilisation. *Proceedings 12^{èmes} Rencontres Scientifiques et Technologiques des Industries Alimentaires*, AGORAL, 211-218, Montpellier, 22-23 Mars 2000.
 89. K. Allaf, E. Debs-Louka, N. Louka, N. Cochet et G. Abraham, Procédé de réduction ou d'élimination d'organismes ou micro-organismes, de pasteurisation et/ou de stérilisation et installation pour la mise en œuvre d'un tel procédé. Demande de French Patent n° 94/14832 du 09/12/1994.
 90. K. Allaf, E. Debs-Louka, N. Louka et G. Abraham, Procédé de réduction ou d'élimination d'organismes, de microorganismes, de pasteurisation et de stérilisation des produits solides en morceaux ou pulvérulents et installation pour la mise en œuvre d'un tel procédé. Demande de Brevet français N°98/02032 du 19/02/98.
 91. K. Allaf, N. Louka, Z. Maache-Rezzoug, S.A. Rezzoug, E. Debs-Louka, A. Habba et G. Abraham, Procédé de traitement thermique, thermo-mécanique, hydro-thermique et hydro-thermo-mécanique de produits divers solides ou pulvérulents, pâteux, liquides ou mélange de liquides, applications de ce procédé et installation pour la mise en œuvre de ce procédé. Brevet français issu de la demande N° FR 98/11106 du 04/09/98 sous priorité de la demande française N° 98/02032 du 19/02/98 publiée le 20 Août 1999 sous le n° 2 774 911.
 92. M. Al Haddad, S. Mounir, V. Sobolik, K. Allaf. Fruits and vegetables drying combining hot air, DIC technology and microwaves, *IJFE International Journal of Food Engineering*, 2008, to be published.
 93. O. Bekhai et K. Allaf, DIC : A new Method of Extraction of essential oils. Rapport interne DTAI, Département Génie Chimique, UTC, Compiègne, p 5/10, 4 mai 1994.

94. S-A. Rezzoug, F. Cioffi et K. Allaf, Mise au point d'un procédé thermomécanique d'extraction d'huiles essentielles : Application aux peaux d'oranges. Proceedings 12ièmes Rencontres Scientifiques et Technologiques des Industries Alimentaires, AGORAL, 205-210, Montpellier, 22-23 Mars 2000.
95. M. Kristiawan, V. Sobolik, K. Allaf, Etude comparative d'extraction de l'huile essentielle des fleurs d'ylang-ylang. Proceedings 16ièmes rencontres scientifiques et technologiques des industries alimentaires et biologiques, AGORAL, 30 novembre -1er Décembre 2004.
96. C. Besombes, O. Barkat, K. Allaf, Analyse de l'autovaporisation instantanée dans l'extraction de l'huile essentielle de lavandin. Proceedings 16ièmes rencontres scientifiques et technologiques des industries alimentaires et biologiques, AGORAL, 30 novembre -1er Décembre 2004.
97. H. Mellouk, G. Naji, K. Allaf, Etudes de l'extraction des huiles essentielles de baies de genièvre par détente instantanée contrôlée DIC comparée à l'entraînement à la vapeur. Proceedings 16ièmes rencontres scientifiques et technologiques des industries alimentaires et biologiques, AGORAL, 30 novembre -1er Décembre 2004.
98. C. Besombes, N. Albitar, K. Allaf, O. Barkat, The Instantaneous Controlled Pressure Drop (DIC) for the Extraction of Essential Oils from: Oregano and Jasmine. Proceedings 38th International Symposium on Essential Oils, p. 44, Graz (Autriche), 9-12 septembre 2007.

PARTIE II
APPROCHE FONDAMENTALE

CHAPITRE II-1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU PHÉNOMÈNE D'EXTRACTION

Dans le but d'améliorer les opérations d'extraction des huiles essentielles, nous considérons comme indispensable l'analyse fondamentale des interactions solide/liquide/gaz et tout particulièrement des phénomènes de transfert. Cette approche nous permettra de définir des procédés d'intensification des processus de transfert pour aboutir à une nouvelle opération d'isolation de la phase gazeuse des diverses molécules formant l'huile essentielle.

II-1.1. DESCRIPTION DU PHÉNOMÈNE

Dans le cas des huiles essentielles, l'extraction s'effectue le plus souvent par entraînement à la vapeur. Ce procédé correspond donc à une interaction entre un solide, un liquide, un gaz et de la chaleur. Lors de cette opération, nous assistons systématiquement, à un moment ou un autre, à une transformation de phase : **les molécules volatiles, initialement à l'état liquide, passent à l'état vapeur.** Nous pouvons donc faire aussi un parallèle entre les phénomènes d'extraction et ceux de séchage.

Quatre principaux processus interviennent successivement dans la réalisation de cette opération ; elles sont schématisées de la façon suivante :

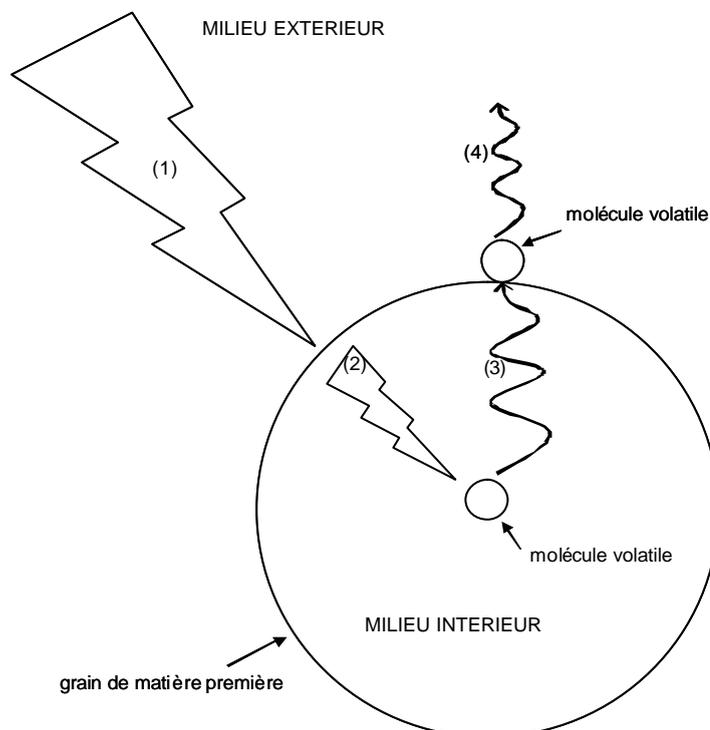


Illustration II-1. Schémas des processus de transfert dans l'extraction par entraînement à la vapeur.

Un premier processus (1) correspond à un apport de chaleur ; il intervient par convection et plus particulièrement par condensation du fait que la vapeur d'eau utilisée est généralement saturée.

La température de la surface de la matière première va s'élever très rapidement ; et progressivement la chaleur va se propager par conduction au sein de la matrice solide avec le gradient de température entre la surface et le cœur comme élément moteur. Ainsi la chaleur apportée par le milieu extérieur va gagner la totalité de la matière solide.

Les molécules des divers composés de l'huile essentielle (molécules volatiles), et de nombreuses autres molécules libérées, migrent au sein de la matière (3). Selon la nature de ces molécules et la phase sous laquelle elles se présentent, cette migration est réalisée par diffusion, par capillarité... en phase liquide (interaction liquide/solide) ou en phase gazeuse (interaction gaz/solide). Elle doit cependant dépendre principalement de plusieurs facteurs, notamment la température, mais également la structure et l'état morphologique de la matière, la perméabilité des parois cellulaires et du matériau dans sa diversité et son degré de porosité, sa surface spécifique,

Tant que les composés de l'huile essentielle sont disponibles à la surface dont la température est voisine de celle de la vapeur, un transfert des molécules volatiles dans l'atmosphère ambiante intervient en tant que quatrième processus de transfert (4) ; il a pour élément moteur le gradient de pression partielle de chacun des composés considéré entre la surface du grain de matière solide et la surface du condenseur.

II-1.2. IDENTIFICATION ET INTENSIFICATION DU PROCESSUS LIMITANT

L'analyse de l'opération fait appel à :

- ✚ Un transfert de chaleur au sein de la matrice solide, de la surface vers le cœur ;
- ✚ La diffusion de l'eau au sein de la matière,
- ✚ La diffusion des molécules des composés volatils (huiles essentielles) a donc lieu par diffusion dans la structure solide (souvent en phase gazeuse) ou solubles dans l'eau.
- ✚ La diffusion des molécules dans l'atmosphère et leur condensation à la surface du condenseur.

Ces processus interviennent d'une façon successive avec une vitesse et une cinétique qui dépendent des conditions opératoires (température, propriétés thermiques des molécules à extraire, structure de la matière solide, etc.). L'opération a ainsi pour processus limitant le processus le plus lent.

L'objectif que nous nous sommes fixé dans l'étude de la cinétique d'extraction d'huiles essentielles est la définition d'une intensification de l'opération. Nous devons donc procéder à une estimation globale spécifique de la vitesse de chacun des processus en vue d'en identifier le processus limitant et de procéder ainsi à son intensification.

Pour être bien analysés, les processus de transfert de matière et de chaleur peuvent généralement être présentés en deux groupes de processus : internes et externes.

II-1.2.a. PROCESSUS DE TRANSFERT EXTERNE

II-1.2.a.i. Identification

Les processus de transfert intervenant dans le milieu ambiant concernent principalement les molécules présentes en phase gazeuse à la température de la surface de la matière. Tant que la surface de la matière est fournie en molécules d'un composé donné, une certaine quantité d'entre elles peuvent se présenter sous forme « vapeur » à la surface de la matière solide ; la quantité « libérée » est fonction de la température (voisine ou pratiquement égale à celle de la vapeur). Ces molécules sont transférées dans l'atmosphère par diffusion ayant pour élément moteur le gradient de pression partielle de chacun de ces composés, entre celle de la température de la surface et celle de la température du condenseur.

II-1.2.a.ii. Intensification des Processus de transfert externe

Cette opération de distillation classique peut être intensifiée par l'augmentation du gradient de température. La mise sous pression permet d'augmenter la température de la vapeur et donc de la température de la surface de la matière ; la pression partielle de chacun des composés considérés doit également augmenter. Cependant, une telle opération pourrait, en raison de sa durée, engendrer une dégradation, quelquefois trop importante, de la qualité de l'huile essentielle. La diminution de la température du condenseur et la réduction de la distance le séparant de la surface du matériau solide sont possibles mais leur effet est très limité. La diffusivité des molécules dans l'atmosphère est généralement faible et son augmentation ne peut pas être retenue comme moyen d'intensification possible.

L'instauration d'une opération de haute température (haute pression) mais de courte durée et le transfert des molécules évaporées par « lessivage » rapide répondent d'une façon pertinente aux besoins d'intensification en question. Une opération d'extraction par détente instantanée contrôlée DIC se distingue ainsi par l'utilisation de vapeur d'eau sous une pression pratiquement inférieure à 0,7 MPa, avec des durées de quelques (dizaines de) secondes. L'intensification qu'engendre son utilisation en ce sens ne devra pas être couplée à une dégradation importante.

La détente vers le vide permet de réaliser un « lessivage » rapide de toutes les molécules présentes sous forme de vapeur à la surface. Cette opération permet de déplacer vers le réservoir de détente une quantité de molécules volatiles proportionnelle au rapport de détente :

$$\text{Équation II-1. } (M_i)_t \sim p_i^*(P_t/P_f)$$

Où

$(M_i)_t$ est la quantité des molécules du composé i transmises vers le réservoir à vide

p_i est la pression partielle du composé i à la température initiale de la surface du matériau

P_{t0} est la pression totale initiale dans la chambre de traitement

P_{tf} est la pression totale finale dans la chambre de traitement et dans le réservoir à vide.

Le lessivage par détente est nettement plus complet et également hautement plus rapide que le transfert par diffusion Fickéenne.

Du fait de son caractère instantané, ce lessivage doit également être plus efficace. En effet, d'après les travaux de AL-HADDAD [99] sur l'instantanéité, cette quantité $(M_i)_t$ doit être largement supérieure à celle que l'on obtient lors d'une décompression progressive du système ; le taux d'amélioration qu'il a déterminé dans le cas de l'eau était voisin de 2.

La DIC présente ainsi trois éléments d'intensification des processus de transfert externe :

- Une température plus élevée, et donc une pression de vapeur de molécules volatiles plus importante, sans génération de dégradation thermique,
- Une récupération des molécules volatiles par lessivage et donc nettement plus rapide et plus complet qu'une simple diffusion,
- Une opération plus efficace du fait de la nature « instantanée » de la détente.

II-1.2.b. PROCESSUS DE TRANSFERT INTERNE

II-1.2.b.i. Transfert de chaleur dans la matrice solide

Le couplage du processus à un transfert de chaleur par conduction est essentiel du fait de l'importance de la quantité de chaleur nécessaire au changement d'état (passage de la phase liquide à la phase gazeuse des composés de l'huile essentielle) qui peut avoir lieu au sein de la matrice solide poreuse. Les opérations qui nous intéressent à savoir l'entraînement à la vapeur et la DIC font généralement intervenir de la vapeur d'eau saturée ; la chaleur est alors principalement issue de la condensation d'une partie de la vapeur alors que la convection n'intervient que très partiellement. Une partie de cette chaleur doit être utilisée pour chauffer l'ensemble du matériau ; l'évaporation des huiles essentielles quand elle a lieu au sein de la matière solide éventuellement alvéolée, nécessite une grande quantité de chaleur dont le transfert de la surface vers le cœur de la matrice solide est assuré par conduction avec comme élément moteur, le gradient de température ainsi établi.

Là également, les phénomènes d'évaporation-condensation dans les pores permettent d'envisager une conductivité effective supérieure à celle de la matrice « statique ». La température à la surface doit inévitablement être supérieure à celle du cœur de la matrice.

II-1.2.b.ii. Diffusion de l'eau dans la matrice solide

A la suite de la condensation, la surface de la matrice solide se trouve à une teneur en humidité supérieure au reste du matériel solide. Le transfert de l'eau au sein du milieu poreux et éventuellement alvéolé a lieu selon les différents processus de diffusion liquide-solide (diffusivité, capillarité, osmose, etc.). Bien que rarement isotrope, la matrice solide proprement dite peut être supposée homogène. Or, dès que l'équilibre thermique est relativement établi, la quantité d'eau condensée devient négligeable et l'humidité au sein de la matière est maintenue constante. La diffusion de l'eau au sein de la matière est donc un processus qui se stabilise très rapidement. Notons enfin que l'atmosphère avoisinante (vapeur saturée) empêche toute opération de séchage.

II-1.2.b.iii. Diffusion des molécules solubles dans l'eau au sein de la matrice solide

Un type d'opération intervient en parallèle d'une façon majoritaire ou marginale selon la situation hydro-thermo-structurale ; il concerne tout particulièrement les **molécules des composés solubles dans l'eau**. A la suite de leur condensation sur la surface, les molécules d'eau diffusent vers l'intérieur de la matière solide pour y instaurer un état hydrique à un taux d'humidité qui, à la suite d'une première réhydratation, évolue doucement... Les mécanismes d'extraction (et d'interaction solide/liquide) se traduisent alors par trois processus successifs de :

1. « transfert » (par diffusion, capillarité...) des molécules d'eau condensée de la surface au sein de la matrice solide ;
2. « dissolution » de quelques types de molécules de la matière ; il s'agit donc de mettre en solution les divers composés « solubles ». Nous pouvons ainsi atteindre, en termes de concentration, différents niveaux qui dépendent de la nature du composé, de la structure (capacité de migration à travers les parois et membranes cellulaires, porosité) et de la température,
3. diffusion du « soluté » dissous dans l'eau et sa migration de l'intérieur vers la surface externe.

Les molécules des composés non volatiles ne pouvant pas évoluer au delà de cette dernière étape, se trouvent ainsi maintenues au sein de la matière solide. Seuls les composés volatils, distincts de ceux de l'huile essentielle, pourraient ainsi être extraits ; les molécules solubles se vaporisent à la surface du matériau à haute température pour migrer dans l'atmosphère et se condenser en se solubilisant dans l'eau à la surface du condenseur.

Au sein de la matrice solide, les molécules solubilisées doivent leur « mouvement » dans l'eau à une diffusion de type Fickéenne dont l'élément moteur est le gradient de concentration de chacune de ces molécules ; la première loi de FICK fait alors intervenir la diffusivité propre de chacune de ces molécules dans l'eau. Selon la formulation de ALLAF **[Erreur ! Source du renvoi**

introuvable.], qui a l'avantage de simplifier l'insertion du mouvement de l'eau au sein de la matrice solide souvent supposée immobile, nous pourrons écrire :

$$\text{Équation II-2 / } \frac{\mathbf{r}_s}{\mathbf{r}_e} (\vec{v}_s - \vec{v}_e) = -D_{s-e} \text{ grad} \left(\frac{\mathbf{r}_s}{\mathbf{r}_e} \right)$$

Avec :

- ρ_s : masse par unité de volume des molécules de chacun des composés solubles dans l'eau (en kg.m^{-3}),
- ρ_e : masse par unité de volume de l'eau (en kg.m^{-3}).
- v_s : vitesse moyenne absolue dans l'eau de l'ensemble des molécules solubles considérées (en m.s^{-1}).
- v_e : vitesse moyenne absolue de l'eau dans la matrice solide (en m.s^{-1}).
- D_{s-e} : Diffusivité du composé soluble au sein de l'eau (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

II-1.2.b.iv. Transfert interne des molécules d'Huiles Essentielles

Dans l'opération d'entraînement à la vapeur, les molécules des huiles essentielles ne sont généralement pas solubles dans l'eau et c'est principalement par diffusion au sein de la matrice solide (phase liquide) et dans les pores (phase gazeuse) que le transfert de ces molécules a, tout naturellement, lieu avec un mouvement allant du point à forte concentration vers le point à faible concentration.

$$\text{Équation II-3 / } \frac{\mathbf{r}_{he}}{\mathbf{r}_m} (\vec{v}_{he} - \vec{v}_m) = -D_{eff} \text{ grad} \left(\frac{\mathbf{r}_{he}}{\mathbf{r}_m} \right)$$

Avec :

- ρ_{he} : masse par unité de volume des molécules de chacun des composés d'huile essentielle dans la matrice solide (en kg.m^{-3}),
- ρ_m : masse par unité de la matrice solide (en kg.m^{-3}).
- v_{he} : vitesse moyenne absolue dans l'eau de l'ensemble des molécules solubles considérées (en m.s^{-1}).
- v_m : vitesse moyenne absolue de l'eau dans la matrice solide (en m.s^{-1}).
- D_{eff} : Diffusivité effective des molécules de chacun des composés d'huile essentielle dans la matrice solide (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Les possibilités d'évaporation à la surface d'échange-condensation à l'intérieur des pores interviennent dans la cinétique de l'opération avec une intervention de la porosité (volume des pores, surface spécifique en tant que surface d'échange, ...) et dans l'établissement de la diffusivité effective en question.

Or, on peut aisément justifier l'hypothèse simplificatrice d'un transfert intervenant dans une matrice solide supposée immobile. En négligeant les phénomènes de gonflement ou de retrait par mouillage, nous pouvons supposer négligeable l'évolution de la masse volumique de la matrice solide du milieu poreux (kg.m^{-3}) dans le temps malgré le phénomène d'extraction qui a cependant lieu :

$$\text{Équation II-4/} \quad \mathbf{r}_{he} \bar{v}_{he} = -D_{eff} \text{grad} \mathbf{r}_{he}$$

Quand on considère le cas d'un flux unidirectionnel du solvant selon l'axe Ox, il est possible d'établir :

$$\text{Équation II-5/} \quad \mathbf{r}_{he} v_{he} = -D_{eff} \frac{d\mathbf{r}_{he}}{dx}$$

La conservation de la masse et la continuité permettent d'établir alors une loi d'évolution de la concentration dite « la deuxième loi de Fick » selon la forme suivante :

$$\text{Équation II-6/} \quad \frac{\partial \mathbf{r}_{he}}{\partial t} = \text{div} \left[D_{eff} * \overrightarrow{\text{grad}} \mathbf{r}_{he} \right]$$

Où t est le temps.

L'hypothèse d'une diffusivité effective D_{eff} constante n'est émise qu'en vertu d'une homogénéité à la fois structurale et thermique. En effet, puisque D_{eff} varie avec la température et la porosité du système, une approche physique quantifiée et une analyse expérimentale adéquate sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Mais, il est parfaitement connu que la diffusivité thermique des matériaux végétaux est nettement plus élevée que celle de la matière ; la différence de température dans le produit n'a qu'un faible impact sur la valeur de D_{eff} . On pourra alors écrire la seconde loi de Fick :

$$\text{Équation II-7/} \quad \frac{\partial \mathbf{r}_{he}}{\partial t} = D_{eff} * \text{div} \left[\overrightarrow{\text{grad}} \mathbf{r}_{he} \right]$$

Si, en plus, le flux est unidirectionnel, on aboutit à l'équation suivante :

$$\text{Équation II-8/} \quad \frac{\partial \mathbf{r}_{he}}{\partial t} = \left[D_{eff} \frac{d^2 \mathbf{r}_{he}}{dx^2} \right]$$

La « concentration » de ces molécules à l'état gazeux se traduit préférentiellement en termes de pression partielle p_{he} :

$$\text{Équation II-9/} \quad \frac{\partial p_{he}}{\partial t} = \left[D_{eff} \frac{d^2 p_{he}}{dx^2} \right]$$

Cette relation peut être considérée pour chacun des composés de l'huile essentielle, ou appliquée d'une façon globale à la totalité des composés considérés.

Le gradient de température entre la surface à une température voisine de celle de la vapeur d'eau, et le cœur de la matrice solide est essentiel ; il permet le transfert de chaleur nécessaire à l'évaporation indispensable à l'extraction. Toutefois, il doit également provoquer un problème de transfert opposé (paradoxe d'Al-Haddad et al.). En effet, la répartition thermique au sein de la matière solide avec une température décroissante de la surface externe vers le centre, peut induire une situation « paradoxale » dans laquelle les composés volatils ont des pressions de vapeur d'autant plus élevées que la température est plus élevée.

II-1.2.c. PROBLEMATIQUES DES TRANSFERTS INTERNES DE MATIERE

Dans le cas des huiles essentielles superficielles, l'évaporation est rendue possible par le niveau de température défini principalement, dès qu'il est établi, par la pression de vapeur saturée utilisée.

Le cas des huiles essentielles contenues au sein de la matière première végétale est nettement plus complexe. Si ces huiles sont sous forme liquide, elles vont migrer par diffusion selon la loi de Fick. Ce transfert de matière se fera dans le sens de la migration des huiles vers la surface ; seules les parois cellulaires ainsi que la valeur de la diffusivité, généralement faible, semblent alors être des barrières à ces processus. Si ces huiles sont sous forme gazeuse, leur extraction nécessite une pression partielle à la surface interne du grain inférieure à celle qui existe au cœur de ce même grain. Les deux processus de transfert interne, de chaleur (par conduction) et de molécules d'un composé (sous forme gazeuse) impliquent, selon Al Haddad et al. [92], une situation paradoxale, avec un gradient thermique de conduction de la chaleur de la surface vers le cœur du produit induisant un gradient de pression partielle favorable à la diffusion des huiles vers le cœur du produit ; l'opération se trouve ainsi contrariée voire stoppée.

II-1.2.d. PROPOSITIONS D'INTENSIFICATION DES TRANSFERTS INTERNES DE MATIERE

II-1.2.d.i. Proposition des micro-ondes comme moyen d'intensification des transferts internes

La première proposition que l'on pourrait envisager pour remédier aux effets dus au paradoxe d'AL-HADDAD et al. [92], réside, tout naturellement, en l'utilisation des micro-ondes comme source de chauffage. Le gradient de température qui est alors instauré, du cœur du grain vers la périphérie, implique un gradient de pression partielle des composés volatils (huile essentielle) allant dans le même sens et agissant ainsi en vue de contribuer à leur extraction. D'autre part, le chauffage par micro-ondes pourrait contribuer à la fragilisation voire la rupture des parois cellulaires, couplées éventuellement à une certaine expansion de l'espace interstitiel. Ces divers éléments contribuent inévitablement à une intensification très pertinente de l'opération d'extraction des huiles essentielles.

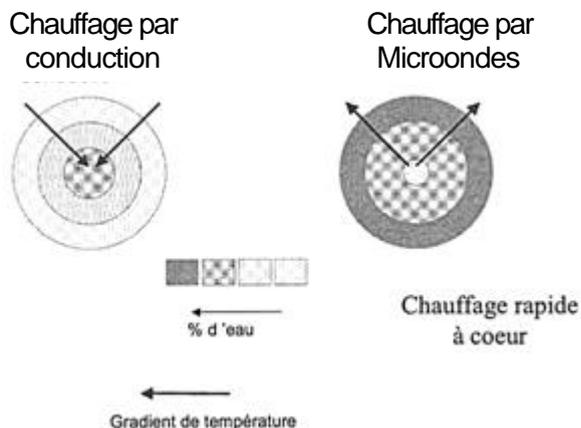


Illustration II-2. Méthodes de chauffage par convection et par micro-ondes [101].

II-1.2.d.ii. Proposition de la détente instantanée contrôlée DIC comme moyen d'intensification des transferts internes

L'utilisation de la DIC doit impliquer :

- ✚ Une autovaporisation (au sein même de la matière) très intense du fait de la pression partielle à la température initiale, de la température finale (liée à la température d'équilibre sous basse pression de vapeur d'eau, soit 35°C pour la pression de 4000 Pa). Notons que la faible durée du chauffage doit considérablement réduire la dégradation thermique des molécules concernées. D'autre part, l'instantanéité de l'opération de détente implique une quantité de vapeur libérée nettement supérieure à celle qu'aurait induit une détente progressive (thermodynamique de l'instantanéité).
- ✚ Un transfert de masse à l'état gazeux ayant pour élément moteur le gradient de pression totale entre le cœur et la surface du produit ; l'expansion induite par la DIC implique une perméabilité encore plus importante du système. De ce point de vue, la DIC apparaît ainsi comme une solution possible pour remédier à la situation paradoxale.
- ✚ Une expansion de la matière avec une grande augmentation de la porosité de la structure et, éventuellement, une rupture des parois cellulaires.

La réalisation de plusieurs opérations successives de DIC engendre, à travers l'expansion du matériau, une modification de l'aptitude de la matière première végétale vis-à-vis de l'extraction. Cette maîtrise de l'aptitude technologique est un élément essentiel pour envisager l'utilisation de la DIC en tant qu'opération d'intensification.

Notons enfin, qu'en termes d'énergie consommée, l'autovaporisation ne doit solliciter que l'énergie thermique propre du produit accumulée au cours de l'étape antérieure à la détente et la durée de traitement thermique réduit considérablement tout échange significatif de la chaleur avec l'extérieur.

II-1.3. ANALYSE DE L'OPERATION DE DIC

Nous pouvons généralement considérer trois processus intervenant successivement au cours des trois principales étapes de chacun des cycles de l'opération :

1. Lors de l'étape de mise sous pression d'air (pression haute P_h), le transfert de chaleur de la vapeur vers la surface du produit, par condensation puis nécessairement de la surface vers le cœur, par conduction n'est généralement pas accompagné de déshydratation.
2. La détente instantanée est accompagnée de la génération, par autovaporisation, d'une certaine quantité de composés volatils de l'huile essentielle en vue de rétablir la pression partielle de vapeur à la température de la surface considérée. La température de l'ensemble du produit baisse « instantanément ».

-
3. Lors de l'étape de haute pression P_h – haute température, il ne serait pas exclu qu'une certaine quantité (non négligeable) des molécules des composés de l'huile essentielle continue à s'évaporer, du fait du décalage entre la pression partielle de ces molécules et la pression totale à la température considérée ; par contre, l'eau ne doit pas s'évaporer au cours de cette étape tant que sa pression partielle reste égale à la pression totale.

II-1.4. CONCLUSION

Nous venons de voir que plusieurs étapes de l'extraction peuvent être améliorées, à partir de l'utilisation de la détente instantanée contrôlée DIC ; elle pourrait intervenir en vue de modifier l'aptitude technologique de la matière et d'améliorer considérablement les processus de transfert limitant l'opération (Peczalski et Laurent [102]) :

- diffusion de la chaleur selon les lois de Fourier,
- diffusion de la vapeur selon les lois de Fick,
- perméation des molécules présentes à l'état gazeux selon la loi de Darcy,

mais également comme solution à la situation qualifiée de paradoxale. Il faut noter que l'utilisation des micro-ondes peut aussi supprimer la situation paradoxale.

II-1.5. REFERENCES

99. M. Al Haddad, Contribution théorique et modélisation des phénomènes instantanés dans les opérations d'autovaporisation et de déshydratation. Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2007.
100. K. Allaf. Thermodynamics and transfer phenomena. Lebanese University, faculty of Science. 1982.
101. Archimex, document en ligne (www.archimex.com).
102. R. Peczalski et M. Laurent, Transfert dans les aliments solides. Outils simplifiés de calcul. Techniques de l'Ingénieur [S1]. F 2005. Volume agro-alimentaire.

PARTIE III
MATERIEL ET METHODES

CHAPITRE III-1. LES MATIERES PREMIERES

III-1.1.LA LAVANDE ET LE LAVANDIN

III-1.1.a. HISTORIQUE

Les évolutions de la culture du lavandin et de la production de son huile essentielle sont étroitement liées à celles de la lavande. En effet le lavandin résulte du croisement de deux espèces de lavande, naturellement présentes à l'état sauvage (Lavande fine ou vraie et Lavande aspic).

La lavande a été utilisée dès l'Antiquité en raison de ses propriétés aromatiques et médicinales. A cette époque il n'existait de champs cultivés, la lavande était cueillie à l'état sauvage. Au fil du temps, l'usage médical de la lavande s'est développé. Parallèlement, en France, l'industrie de la parfumerie s'est structurée dans la région de Grasse.

Dans la seconde moitié du XIX^{ème} siècle, la demande a brusquement augmenté. Il en a découlé une forte augmentation de la production d'huile essentielle à partir de lavandes sauvages. Il faut attendre le début du XX siècle pour voir les premières cultures.

Ensuite, les évolutions technologiques concernant les appareils et la méthode d'extraction vont se succéder. Les premiers alambics datent de 1905. Il s'agit d'alambics à feu nu, en cuivre et façonnés à la main. La distillation est d'abord une activité familiale, puis les premières distilleries apparaissent. Dans les années 1920, une évolution technique importante va modifier les appareils : l'alambic à bain-marie. Grâce au manomètre, la distillation se fait avec une pression et une température constantes. L'huile essentielle gagne ainsi en qualité et le distillateur en temps (de 2h à moins d'une heure). La fabrication devient industrielle avec deux grands constructeurs (fabrication en série) : Prince de Marseille et Eysseric de Nyon. Une nouvelle avancée est la mise au point d'une chaudière permettant de distiller plusieurs vases de fleurs en alternance. Cette chaudière fonctionne au départ avec de la paille (recyclage de la lavande distillée), puis avec du bois ou du charbon. Nous parlerons alors d'alambic à vapeur.

Malheureusement, en 1929, l'industrie de la lavande connaît, avec la crise économique, une chute importante des cours. C'est à ce moment-là que le lavandin voit le jour. Sa culture va se développer rapidement. Il est plus robuste que la lavande et présente un rendement en huile essentielle nettement supérieur.

Entre 1932 et 1959, l'industrie de la distillation des huiles essentielles de lavande et de lavandin connaît un bel essor. Si le nombre de distillerie diminue, les capacités, elles, augmentent énormément. Mais entre 1960 et 1962, une nouvelle crise va affecter cette industrie, ce qui entraîne une chute de production et une régression de cultures. Malgré tout, la mécanisation va se développer, notamment pour la récolte.

La lavandiculture connaîtra son extension maximale entre 1970 et 1978. Mais une nouvelle crise affectera le secteur de 1979 à 1980. Suite à cela, une démarche sera entreprise pour obtenir une AOC (Appellation d'Origine Contrôlée). Elle sera établie en 1981, pour faire face à la concurrence des huiles essentielles bulgares. Elle ne concerne que l'huile essentielle de lavande fine de population. Afin de stabiliser le marché, un plan de relance va être mis au point. Ce plan s'échelonnait de 1994 à 1999. En 2000, un système de régulation a été adopté afin de limiter les fluctuations du marché qui affectaient périodiquement ces marchés. Ce système tend à limiter la quantité d'huiles essentielles mises sur le marché, en s'appuyant sur des stocks de réserves. Dans son étude, A. Mignon Chedal [103] préconise le maintien des lavandes de population même si cette culture n'est que peu ou pas rémunératrice. Mais cet effort de conservation d'une part présente une importance en termes de développement rural, de tourisme local et d'aménagement du territoire en Haute-Provence, d'autre part assure un réservoir génétique pour l'élaboration de nouveaux clones performants.

III-1.1.b. BOTANIQUE

Les données suivantes sont principalement issues du manuscrit de F. Ségur [104]. Les lavandes et lavandins font partie de la famille des Lamiacées ou Labiées. Cette famille appartient aux Dicotylédones et se caractérise par des feuilles opposées, des fleurs zygomorphes à deux lèvres, presque toujours hermaphrodites et par une tige quadrangulaire.

Le genre *Lavandula* présente les caractères suivants :

- + sous-arbrisseau,
- + inflorescence en épi lâche ou serré,
- + bractées distinctes des feuilles,
- + calice velu-laineux tubuleux, avec 8 à 15 nervures, 5 dents inégales, les 4 inférieures très courtes et la supérieure prolongée par un appendice cordiforme,
- + corolle à tube saillant un peu dilaté à la gorge, à 2 lèvres (la supérieure à 2 lobes, l'inférieure à 3 lobes),
- + 4 étamines courtes, deux des quatre étamines appuyés sur la lèvre inférieure de la corolle,
- + anthères uniloculaires,
- + carpelles glabres et lisses,
- + fleurs pourpres à bleu violacées.

Le genre *Lavandula* regroupe un nombre assez restreint d'espèces. En France, il est possible d'en trouver trois : *L. angustifolia* ou *vera* Mill., *L. Stoechas* L. et *L. latifolia* Medic.

	<i>Lavandula vera</i>	<i>Lavandula stoechas</i>	<i>Lavandula latifolia</i>
Taille	30 à 60 cm	20 à 40 cm	30 à 80 cm

Rameaux	Simple, longuement nus au sommet	Peu allongé, feuillés presque jusqu'au sommet	Ramifiés
Epis	Un peu lâches	Compacts, quadrangulaires	Grêles et lâches
Caractéristiques des fleurs	Fleurs bleues ou violacées. Se détachent facilement.	Petites fleurs pourpres noirâtres avec une houppe de grandes bractées violettes.	Petites fleurs bleues ou violettes. S'arrachent facilement.
Caractéristiques des feuilles	Feuilles vertes	Feuilles grisâtres, tomenteuses.	Feuilles blanches, tomenteuses.
Odeur	Agréable	Légèrement camphrée	Nettement camphrée

Illustration III-1. Caractéristiques botaniques des trois principales espèces de lavandes en France.

En ce qui concerne le lavandin, il existe également trois variétés principales : les lavandins Abrial, Grosso et Super. Le lavandin est un hybride naturel, le plus souvent stérile, entre *Lavandula vera* et *Lavandula spica*. Le lavandin possède des caractéristiques intermédiaires entre celles de ses parents d'origine. Le premier hybride sélectionné fut le clone Abrial, découvert par le Professeur Abrial dans les années 30. Mais cet hybride a connu par la suite une phase de dépérissement et une forte diminution de sa culture. Le lavandin Super, créé dans les années 50, a pris le relais. Son huile essentielle est proche de celle de la lavande car elle est peu camphrée, à l'opposé de l'huile essentielle de son prédécesseur. Enfin, le lavandin Grosso, sélectionné en 1969 par Monsieur GROSSO, présente l'avantage d'avoir un rendement en huile essentielle très élevé. En contrepartie son huile essentielle s'éloigne de celle de lavande. Il n'en reste pas moins que ce lavandin est la variété la plus cultivée.

Ces différents clones se distinguent les uns des autres par leur apparence plus ou moins touffue et des nuances au niveau de leurs colorations plus ou moins bleutées. Par ailleurs, les huiles essentielles obtenues à partir de ces lavandins sont, certes toutes camphrées, mais elles n'ont pas exactement la même composition chimique.

III-1.1.c. CULTURE

Il existe deux régions de culture : la Provence-Alpes-Côte-d'Azur et Rhône-Alpes. Les surfaces cultivées ont été, pour l'année 2002, 3850 ha (16274 ha pour le lavandin). Elles sont réparties sur 502 exploitations (1740 exploitations pour le lavandin).

La culture débute, en mars, par la plantation de jeunes plants produits en pépinière situées en altitude ou de jeunes plants sauvages. Cette étape est aujourd'hui mécanisée, à l'aide d'une roue munie de pinces qui prennent les plants un par un. Cette roue dépose un plan tous les 30 cm et les raies sont espacées de 1 m 50.

D'avril à mai, il faut effectuer le désherbage et l'apport d'engrais organique. En ce qui concerne l'opération de désherbage, il peut être mécanique (= griffonnage) pour les plants de plus de 3 ans. Mais pour les plants de moins de 3 ans, trop petits qui seraient arrachés par le griffon, il est nécessaire de procéder à un désherbage à la bêche. Mi-juin, les plantes commencent à fleurir. Toute opération de désherbage est stoppée afin de ne pas abîmer les jeunes fleurs. La distillerie est mise en route avec le remplissage des cuves à gaz et

des citernes avec de l'eau de pluie, ... Les fleurs connaissent leur épanouissement maximal vers la mi-juillet. La maturation des épis de lavande est alors évaluée pour déterminer une date de début de la campagne, normalement entre le 20 et le 27 juillet, pendant 15 jours. Deux ou trois jours après le début de la campagne de récolte, la distillation peut débuter. Une fois la lavande récoltée, vers mi-août, le griffonnage peut reprendre. Les pieds de lavande ont une durée de vie d'environ 10 ans. Quand ce terme est atteint, ces pieds sont arrachés et brûlés, courant octobre.

Les plants sont obtenus soit à partir des graines, soit par bouturage. Dans le cas des lavandes dites de population, les graines récoltées sur de plantes adultes, puis semées vers le mois de novembre, germent à partir d'avril et les plants sont prêts au bout de 3 ans. Le bouturage des nouveaux plants est réalisé dans le cas des lavandes clonales et des lavandins.

III-1.1.d. LA MATIERE PREMIERE DE L'ETUDE

Le lavandin de la variété Grosso nous a été fourni par la société Distillerie Bleu Provence, située à Nyons. Dans le cas des méthodes classiques et actuelles, le facteur influençant le plus le rendement et la qualité de l'huile essentielle de lavandin semble être le taux d'humidité. Les professionnels de la distillation ont déterminé qu'un taux d'humidité d'environ 20% était le taux optimum. La matière première que nous avons pu obtenir se trouve sous forme sèche. Cette présentation nous permet une meilleure conservation. Afin d'élargir notre champs d'étude, il serait intéressant de pouvoir réhydrater partiellement cette matière première, mais aussi essayer de traiter la matière sous forme « fraîche » (le temps de transport étant incompressible, nous nous trouverons au jour de récolte plus un ou deux jours).

III-1.1.e. L'HUILE ESSENTIELLE

III-1.1.e.i. Obtention

Comme indiqué plus haut, il existe plusieurs techniques d'extraction des huiles essentielles : la distillation par entraînement à la vapeur, l'expression à froid, l'enfleurage, ... Dans le cas de la lavande et du lavandin, le procédé utilisé est l'extraction par entraînement à la vapeur.

Des études ont été réalisées afin de déterminer d'autres facteurs influençant le rendement et la qualité des huiles essentielles de lavandin et de lavande [2]. Ces travaux confirment que seules les fleurs de lavande ou de lavandin sont productrices d'huile essentielle. Le rendement atteindrait quasiment une valeur maximale après 30 minutes de distillation, la poursuite de la distillation n'augmentant que faiblement ce rendement. La composition de l'huile ne varie pas en fonction de la durée de distillation, sauf dans le cas d'une durée très courte (moins de 10 minutes). Ces travaux montrent qu'un stockage au congélateur modifie le rendement mais pas la composition. La récolte est préconisée au moment de la pleine floraison, par contre l'heure de la journée n'a semble-t-il que peu d'effet.

III-1.1.e.ii. Composition chimique

Les huiles essentielles ont pour composés majoritaires les terpénoïdes, mais contiennent par ailleurs beaucoup d'autres composés, dans des concentrations bien inférieures.

Constituants des huiles essentielles	Lavande de population norme AOC ¹ (%)	Lavande de population (%)	Lavande Maillette (%)
Cinéole 1.8	0, 2 à 0, 8	0, 5	0, 04
Cis β ocimène	5 à 9	4, 8	1, 32
Trans β ocimène	2, 5 à 4, 9	3	0, 45
Octanone 3	0, 7 à 2	1, 3	1, 2
Camphre	< 0, 5	0, 3	0, 39
Linalol	< 36	34, 9	38
Acétate de linalyle	30 à 46	30, 6	42
Terpinène 1 ol 4	3 à 5	6, 1	0, 18
Acétate de lavandulyle	> 2, 5	3, 2	0, 24
Lavandulol	> 0, 5	0, 85	0
α terpinéol	< 0, 5	0, 9	0, 2

¹ AOC = appellation d'origine contrôlée (Source AFNOR [105])

Illustration III-2. Composition chimique de quatre types de lavandes

Constituants des huiles essentielles	Lavandin Abrial (%)		Lavandin Grosso (%)		Lavandin Super (%)	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Cinéole 1.8	6	11	4	7	-	-
Cinéole 1.8 + β -phellandrène	-	-	-	-	3	7
Octanone 3	-	-	-	-	0.4	1.2
Butyrate d'hexyle	-	-	-	-	0.4	1.2
Limonène	0.5	1.5	0.5	1.5	-	-
Cis β ocimène	1.5	3	0.5	1.5	-	-
Trans β ocimène	3	7	traces	1	-	-
Camphre	7	11	6	8	3.5	6.5
Linalol	26	38	24	35	25	37
Acétate de linalyle	20	29	28	38	35	47
Terpinène 1 ol 4	0.3	1	1.5	5	traces	1
Bornéol			1.5	3	1.4	3
Lavandulol	0.4	1.2	0.2	0.8	traces	0.7
Acétate de lavandulyle	1	2	1.5	3	0.6	2.3

(Source AFNOR [105])

Illustration III-3. Composition chimique des trois principaux types de lavandin

III-1.1.e.iii. Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles de lavande (*Lavandula angustifolia*) et des trois principaux types de lavandins sont assez proches les unes des autres.

Illustration III-4. Caractéristiques physico-chimiques

Caractéristiques physico-chimiques	Lavandula angustifolia	Lavandin Abrial	Lavandin Grosso	Lavandin Super
Aspect	liquide, jaune clair		liquide limpide, jaune clair, odeur lavandée	

			légèrement camphrée	
Densité	min. = 0.880 max. = 0.890		min. = 0.891 max. = 0.899	min. = 0.886 max. = 0.896
Indice de réfraction à 20°C	min. = 1.458 0 max. = 1,464 0	min. = 1.460 0 max. = 1,466 0	min. = 1.458 0 max. = 1,462 0	min. = 1.456 0 max. = 1,461 0
Rotation optique à 20°C	entre -11,5° et -7°	entre -5° et -2°	entre -7° et -3.5°	entre -6° et -9°
Solubilité dans 70% d'alcool à 20°C	pas plus de 2 volumes d'éthanol à 70° avec un volume d'H.E. Pour obtenir une solution limpide.	pas plus de 4 volumes d'éthanol à 70° avec un volume d'H.E. Pour obtenir une solution limpide.	pas plus de 3 volumes d'éthanol à 70° avec un volume d'H.E. Pour obtenir une solution limpide.	pas plus de 3 volumes d'éthanol à 70° avec un volume d'H.E. Pour obtenir une solution limpide.
Indice d'acide	maximum = 1	maximum = 1	maximum = 1	maximum = 1
Indice d'ester	min. = 102,5 max. = 165	min. = 77 max. = 108	min. = 100 max. = 137	min. = 123 max. = 160
Point d'ébullition	71°C, produit inflammable.			
(Source AFNOR [105])				

Illustration III-5. Caractéristiques physico-chimiques

III-1.1.e.iv. Utilisations

La parfumerie est le principal utilisateur de l'huile essentielle de lavande qui, à moindre mesure, est aussi employée dans les secteurs de la pharmacie et de l'aromathérapie. L'huile essentielle de lavande est reconnue pour avoir de nombreuses indications : pouvoirs antibactérien, antifongique, propriétés sédatives, antidépressives ou antispasmodiques [106 à 111]. Toutefois il ne faut pas négliger son éventuelle toxicité, comme pour toutes les huiles essentielles. Par ailleurs, L'huile essentielle de lavandin est également utilisée au plan industriel pour les lessives, déodorants ou savons. Sa moindre considération est surtout le fait de la présence de camphre.

III-1.2.L'ORIGAN

III-1.2.a. HISTORIQUE

Bien qu'il ait été très utilisé depuis l'antiquité dans diverses préparations médicinales, notamment pour lutter contre la lèpre et la peste, l'origan est aujourd'hui, très peu employé.

III-1.2.b. BOTANIQUE

Le manuscrit de D. Rougelin [112] donne des informations précises. Comme la lavande et le romarin, les origans appartiennent également à la famille des Lamiacées ou Labiées. Ils possèdent donc les mêmes caractéristiques morphologiques caractéristiques et communes à l'ensemble de cette famille.

De nombreuses espèces sont communément nommées origan, alors qu'elles n'appartiennent pas à la famille des Lamiacées. Notre étude porte sur le genre *Origanum* défini par Linné en 1754. Ce genre comprend plusieurs espèces, qui sont capables de former des hybrides entre-elles, mais aussi avec d'autres genres de la famille des Lamiacées.

Le genre *Origanum* possède les caractères suivants :

- + partie souterraine plus ou moins ligneuse,
- + tiges, dont les plus basses sont en général ligneuses et persistantes, qui présentent, pour la plupart, des poils, au moins à la base,
- + feuilles sessiles ou pétiolées (le pétiole atteint alors le quart ou la moitié du limbe), dont le limbe est de forme et de taille variable ; elles portent des poils identiques à ceux de la tige, mais elles peuvent être glabres, elles sont alors généralement glauques,
- + inflorescence de type épi, présente, en principe, sur chaque tige et branche, pouvant prendre un aspect panicule en fonction du nombre de branches,
- + bractées arrondies, presque ovales, ou lancéolées ; les plus petites ressemblent à des feuilles, le plus grandes sont fines, membraneuses, souvent pourpres ou jaunâtres,
- + calice à 5 dents, 1 ou 2 lèvres aux dents plus ou moins marquées,
- + corolle formant un tube dressé avec 2 lèvres de 3 à 14mm de long, de couleur blanche, rose ou pourpre,
- + étamines dont les filets sont identiques ou très différents, faisant saillie en dehors de la corolle,
- + style, de forme et de taille variées, adaptées à la pollinisation, mais toujours faisant saillie en dehors de la corolle,
- + le fruit est un akène ovoïde, brun, de 1 à 1,5mm de long sur 0,5mm de large,
- + pollen hexacolporé, aplati ou sphéroïdal, de 30 à 50µm,

III-1.2.c. CULTURE

Les informations qui suivent proviennent du manuscrit de P. Debersac [114]. Les graines d'Origan sont semées en Octobre, puis repiquées en Avril. Les plants fleurissent en Juillet. La récolte a lieu en Août, soit par arrachage du plant (Lamy, 1973) ou par coupes répétées pendant tout l'été (Putievsky, 1977). Le rendement en huile essentielle ne semble pas dépendre de la quantité de fumure apportée, l'espacement entre les rangs et le mode de semis ; il dépend plutôt du stade de développement atteint par la plante au moment de la récolte (expérimentation réalisée par G. Milhaud et rapportée par Lamy, 1973). Par ailleurs, Putievsky et al (1977, 1984 et 1988) ont montré que, dans le cas où la plante n'est pas coupée régulièrement, les rendements maximums sont atteints à la fin de l'été et en automne. Dans le cas de coupes répétées, la plante ne fleurit pas et le rendement maximum se situe alors en Juin. L'explication de ce phénomène résiderait dans le fait que la croissance et la production d'essence sont liées à la fois à la longueur du jour et à une température encore modérée en cette saison (Clark et Menary, rapporté par Putievsky, 1988). Ozgüven et al. (1989), ont montré une grande influence du milieu environnemental sur les rendements. La culture au niveau de la mer a

des rendements en plante fraîche doubles de celle plantée à 1200m d'altitude ; les rendements en huile essentielle dépendent du stade de développement de la plante au moment de la récolte. Enfin, la composition de cette huile essentielle dépend de la double influence du lieu et de la période de récolte de la matière première.

III-1.2.d. LA MATIERE PREMIERE DE L'ETUDE

L'origan a été fourni par la société AromaGroup. Cette société ne nous a pas indiqué la nature précise de cette matière première.

III-1.2.e. L'HUILE ESSENTIELLE

III-1.2.e.i. Obtention

L'huile essentielle d'Origan est également obtenue par entraînement à la vapeur.

III-1.2.e.ii. Composition chimique

L'huile essentielle d'Origan renferme de nombreux composés, ayant, pour une même espèce, différents niveaux d'oxydation et plusieurs chimiotypes. Par ailleurs, les origines et les conditions d'obtention des huiles essentielles influencent également la composition. L'ensemble de ces paramètres explique la quasi-impossibilité d'obtenir une huile essentielle de qualité constante. De plus, il n'existe aucune normalisation (AFNOR ou Pharmacopées).

Les composés qu'il est possible de trouver dans ces huiles essentielles sont les suivants : p -cymène, γ -terpinène, thymol, carvacrol, linalool, myrcène, α -pinène, β -caryophyllène, terpinène-4-ol, camphre, bornéol.

III-1.2.e.iii. Caractéristiques physico-chimiques

Il n'existe pas de normalisation concernant l'Origan. Dans le tableau suivant nous donnons, à titre indicatif, quelques informations concernant les caractéristiques physico-chimiques de cette huile essentielle.

Aspect	liquide jaune foncé à brun clair
Odeur	phénolique, très aromatique
Saveur	amère, chaude, et épicée
Densité à 15°C	0,868 à 0,910
Pouvoir rotatoire à 20°C	-20° à -70°
Miscibilité à l'éthanol à 90% (V/V) à 20°C	1 à 3 volumes

Illustration III-6. Caractéristiques physico-chimiques (Garnier, 1961, [113])

III-1.2.e.iv. Utilisations

L'Origan est utilisé en cosmétologie, par l'industrie pharmaceutique et en qualité de condiment. Les propriétés pharmacologiques de l'huile essentielle d'Origan sont les suivantes : action antimicrobienne, surtout due au thymol et au carvacrol ; action antispasmodique, également attribuée à la présence de thymol et carvacrol ; action diurétique, générée par le terpinéol ; actions rubéfiante et emménagogue.

III-1.3.LE ROMARIN

III-1.3.a. HISTORIQUE

Le romarin est considéré comme une herbe sacrée depuis des millénaires. Il était associé aux rites funéraires de l'ancienne Egypte par les embaumeurs, puis par les Athéniens et les Romains pour les funérailles et autres rites religieux. Il est également employé, dans l'alimentation, comme épice depuis fort longtemps. De plus, il est reconnu comme une des meilleures sources d'antioxydants d'origine naturelle. Il est aussi utilisé en médecine. C'est le médecin grec Dioscorides (1 après J-C) qui signale, le premier, quelques-unes de ses propriétés médicinales. Le romarin est employé en phytothérapie, officiellement reconnue depuis 1986, comme médecine à part entière par le ministère de la santé, pour ses propriétés stimulantes au niveau hépatique, son action spasmolytique sur les intestins et sur l'estomac, ainsi que son action sur les muscles lisses du système respiratoire (il calme la toux et contribue au confort de l'asthmatique) [114].

L'huile essentielle est apparue plus tard. Elle aurait été isolée par R. Lulle en 1330 [114] et/ou mentionnée au XIII^{ème} siècle dans les écrits d'Arnold Villanovus [115]. Elle doit son succès à « l'eau de la Reine de Hongrie ». Cette reine, à 72ans, aurait retrouvé sa jeunesse et sa beauté passée grâce à cette potion magique, de composition inconnue, mais dont le principal constituant serait l'huile essentielle de romarin. Cette huile est utilisée en aromathérapie pour des propriétés qui diffèrent selon l'origine géographique de la matière première ; origine qui influence directement la composition de l'huile essentielle. Comme toutes les autres huiles essentielles, cette dernière représente une substance extrêmement puissante, qu'il est nécessaire d'utiliser avec précaution.

III-1.3.b. BOTANIQUE

Le romarin fait également partie de la famille des Lamiacées ou Labiées. Il possède donc les mêmes caractéristiques morphologiques caractéristiques et communes à l'ensemble de cette famille. Le genre *Rosmarinus* est représenté par trois espèces différentes, mais *Rosmarinus officinalis* L. est la principale. Ses caractères sont les suivants :

- ✚ arbuste toujours verts, de 60cm à 2m de haut et pouvant vivre jusqu'à 30 ans,
- ✚ tige, à l'écorce grisâtre, écailleuse et fissurée, se divisant en rameaux opposés tortueux, nœuds distancés de 0,5 à 2mm,
- ✚ feuilles opposées, coriaces, sessiles, linéaires, entières, de 1,5 à 4,5cm de long, aux bords enroulés vers le bas ; face supérieure vert sombre et glabre, face inférieure blanche, tomenteuse, parcourue par une nervure saillante, et portant poils articulés ramifiés et poils glandulaires fortement serrés,
- ✚ inflorescence spiciforme, à fleurs subsessiles, qui s'épanouissent toute l'année,

-
- + calice gamosépale, poudré-blanchâtre, tube en forme de cloche, à 3 lobes, le plus large est la lèvre supérieure et les deux autres forment la lèvre inférieure,
 - + corolle gamopétale, tubuleuse, à 2 lèvres (la supérieure à 2 lobes en forme de casque, l'inférieure à 3 lobes, avec le médian plus large, concave),
 - + 2 étamines, et des anthères allongées uniloculaires,
 - + le fruit est un tétrakène, de couleur brune,
 - + fleurs bleu pâle, lilas ou blanchâtres, maculées de petites taches violettes à l'intérieur.

Cette espèce très polymorphe, présente plusieurs variétés. Mais, à cette différenciation morphologique très aléatoire, nombreux botanistes préfèrent s'appuyer sur la composition chimique de l'huile essentielle pour lister quatre chémotypes, suivant le composé dominant :

- + romarin à cinéole,
- + romarin à verbénone,
- + romarin à camphre, bornéol,
- + et, parfois, romarin à myrcène.

III-1.3.c. CULTURE

A l'état sauvage, le romarin se rencontre sur l'ensemble du pourtour méditerranéen, de préférence sur sols calcaires et jusqu'à 2000 m d'altitude. Le milieu a une forte influence sur le développement de cette plante. Il existe des climatiques, édaphiques et biotiques.

Le romarin est une plante héliophyte ; il demande une sécheresse estivale accusée et un ensoleillement important et nécessite un hiver doux, des conditions hivernales clémentes, avec des précipitations neigeuses rares et peu abondantes. Si les températures hivernales sont trop basses, les plants d'un an et plus résistent, mais les plantules périssent (surtout celles situées dans des endroits humides).

Les vents provoquant un brassage important de l'atmosphère, pouvant permettre d'égaliser les températures macro et microclimatiques, sont d'une action positive sur le romarin qui résiste fort bien à leur action mécanique. Par contre, la présence de sels dans ces courants empêche leur installation trop près du rivage.

Le romarin ne se développe que sur des sols secs et bien drainés. Il est beaucoup plus rare dans des régions où le sol est asphyxié (par la présence d'eau) pendant presque toute l'année.

Cette plante recherche les sols riches en ions calcium, d'un pH entre 6 et 8, 4 et ayant une texture argilo-limono-sableuse. Par contre, elle est peu abondante sur les sols saturés en ions magnésium.

Le romarin a un besoin accru en luminosité. Si cette dernière est faible car la lumière est interceptée par des essences concurrentes, alors les tiges

s'allongent, deviennent plus frêles, les fleurs sont plus rares voire absentes et les parasites sont plus nombreux. Le piétinement par les ovins a un impact négatif car il diminue la quantité d'air dans le sol, ce qui gêne le développement des plantules.

Les incendies ont aussi une influence négative. Il n'existe pas de régénération par les souches, le romarin est progressivement remplacé par d'autres essences capables de se régénérer.

La présence d'abeilles et de fourmis moissonneuse a un effet positif car par leurs activités ces animaux facilitent la pollinisation croisée (absolument nécessaire chez cette espèce) [115].

La multiplication s'effectue par semis des graines, division des pieds ou boutures. Cette dernière technique est rapide et sûre. Des tronçons de 15 cm sont enterrés à mi-hauteur en mars-avril. L'enracinement se produit dans les deux mois suivants. La mise en place définitive a lieu à l'automne ou au printemps suivant, dès que les pieds ont suffisamment de racines. L'espacement varie de 0,75 à 1,5 m pour les interlignes, et il est de 0,5 cm entre les pieds d'un même rang.

La récolte, mécanique ou réalisée à l'aide d'une faucille, débute 18 mois après la plantation, à raison d'une coupe par an ; elle consiste à couper les brins à 30 cm du sol, les réunir en bouquets pour les suspendre ensuite. Elle se fait soit en mai avant floraison ou en septembre si l'on recherche le feuillage pour l'herboristerie ou l'industrie alimentaire, soit en pleine floraison (juillet) si le romarin est destiné à la distillation [115].

III-1.3.d. LA MATIERE PREMIERE DE L'ETUDE

Le romarin a été fourni par la société Distillerie Bleu Provence, située à Nyons.

III-1.3.e. L'HUILE ESSENTIELLE

III-1.3.e.i. Obtention

L'huile essentielle de romarin est produite par entraînement à la vapeur. Suivant les sources, le rendement varie entre 1 et 2 %, [115-116].

III-1.3.e.ii. Composition chimique

La composition qualitative de cette huile essentielle est relativement fixe, par contre les proportions des composants varient en fonction de l'origine géographiques et des conditions du milieu.

Constituants des huiles essentielles	Types Maroc et Tunisie		Type Espagne	
	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
a- pinène	9	14	18	26
Camphène	2,5	6	8	12
β- pinène	4	9	2	6
Myrcène	1	2	2	5
Limonène	1,8	4	3	5
Cinéole 1.8	38	55	16	25
para-cymène	0,8	2,2	1	2
Camphre	5	15	13	18,5

Acétate de bornyle	0,1	1,6	0,5	2,5
a-terpinéol	1	2,6	1	2
Bornéol	1,5	5	2,5	5
Verbénone	n.d.*	0,4	0,4	2,5

* n.d. = non détectable (Source AFNOR [105])

Illustration III-7. Composition chimique des trois principaux types

III-1.3.e.iii. Caractéristiques physico-chimiques

Au niveau des caractéristiques physico-chimiques, nous distinguons aussi deux grands types de romarin. Toutefois ces propriétés sont assez proches, excepté au niveau de la miscibilité à l'éthanol à 80 %.

Caractéristiques physico-chimiques	Types Maroc et Tunisie	Type Espagne
Aspect	liquide, mobile, limpide, incolore à jaune pâle, odeur caractéristique, agreste, cinéolée, plus ou moins camphrée	
Densité	min. = 0,907 max. = 0,920	min. = 0,895 max. = 0,905
Indice de réfraction à 20°C	min. = 1,464 0 max. = 1,470 0	min. = 1,467 0 max. = 1,473 0
Pouvoir rotatoire à 20°C	entre -2° et +5°	
Miscibilité à l'éthanol à 80% (V/V) à 20°C	pas plus de 2 volumes d'éthanol à 80° avec 1 volume d'H.E. Pour obtenir une solution limpide.	20 volumes, avec parfois une opalescence
Indice d'acide	maximum = 1	
Indice d'ester	minimum = 2 maximum = 15	
Indice d'ester après acétylation	min. = 30 max. = 72	min. = 30 max. = 55

(Source AFNOR [105])

Illustration III-8. Caractéristiques physico-chimiques

III-1.3.e.iv. Utilisations

L'huile essentielle de romarin est employée en aromathérapie pour différentes propriétés. Elle est reconnue pour ses propriétés stimulantes sur l'activité locomotrice. Cette activité est due à la stimulation de l'organe de l'odorat mais aussi l'activation pharmacologique directe du système nerveux central. Cette huile essentielle possède aussi des propriétés antifongiques et antiseptiques. Elle a également une action antispasmodique sur le sphincter d'Oddi, mais 7 à 8 fois moins importante que celle de l'huile essentielle de menthe. [115]. Il existe d'autres activités pharmacologiques et indications : stimulation des fonctions hépatiques, antispasmodique, antidiarrhéique, diurétique, antirhumatismal, analgésique, emménagogue, cicatrisant [116].

L'huile essentielle de romarin est également utilisée dans l'industrie cosmétique (savons, parfums, ...) ainsi que par l'industrie alimentaire (boissons alcoolisées, desserts, bonbons, ...) [117].

III-1.4. REFERENCES

103. A. Mignon Chedal, Les perspectives d'avenir de la production de plantes à parfum dans le sud-est de la France : dynamique du marché international et rôle de l'état. Thèse de doctorat, 2002.

-
104. F. Ségur, Etude du polymorphisme d'une population de lavande (*Lavandula angustifolia* Mill.) ; Détermination de critères précoces de sélection. Thèse de doctorat, 1990.
 105. Association Française de Normalisation, Huiles essentielles, Tome 2, Monographies relatives aux huiles essentielles. 6^{ième} édition. AFNOR, Paris, 2000.
 106. A-S. Carette épouse Delacour, Lavande et son huile essentielle. Thèse de doctorat, 2000.
 107. HMA. Cavanagh, JM. Wilkinson, Biological activities of lavender essential oils . *Phytotherapy Research*, 301-308, 16, 2002.
 108. N. Clarenton, La lavande (*Lavandula angustifolia*, Mill.). Thèse de doctorat, 1999.
 109. V. Hajhashemi, A. Ghannadi, B. Sharif, Anti-inflammatory and analgesic properties of the leaf extracts and essential oil of *Lavandula angustifolia* Mill. *Journal of Entopharmacology*, 67-71, 89, 2003.
 110. JV. Larrondo, M. Agut, MA. Calvo-Torras, Antimicrobial activity of essences from labiates. *Microbios*, 171-172, 82, 1995.
 111. M. Moss, J. Cook, K. Wesnes, P. Duckett, Aromas of rosemary and lavender essential oils differentially affect cognition and mood in healthy adults. *The International Journal of Neurosciences*, 15-38, 113, 2003.
 112. D. Rougelin, L'origan : *Origanum vulgare* L. Thèse de doctorat, 1993.
 113. S. Soucille épouse Fort, Contribution à l'étude comparative des origans (sensu labiaceae) et de leurs huiles essentielles. Thèse de doctorat, 1991.
 114. P. Bebersac, Influence d'extraits naturels de romarin sur l'initiation de la cancérogenèse. Thèse de doctorat, 2001.
 115. N. Abdoulhousen, Romarin officinal, *Rosmarinus officinalis* L. (Lamiaceae). Thèse de doctorat, 1990.
 116. C. Bedrossian, Le romarin : analyse chromatographique de l'huile essentielle. Thèse de doctorat, 1999.
 117. www.reseauproteus.net, avril 2005

CHAPITRE III-2. METHODES ET SYSTEMES DE CARACTERISATION

III-2.1.LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Cette technique chromatographique permet d'analyser différents types d'échantillons (solides, liquides ou gazeux) à la seule condition que la molécule visée puisse être mise sous phase gazeuse. L'échantillon liquide (dans notre cas) est transformé sous forme gazeuse au niveau de l'injecteur par chauffage (nous aurons à choisir une température d'injection). Il est alors pris en charge par un vecteur gazeux inerte (dans notre cas, l'hélium). Ce dernier entraîne l'échantillon gazeux et le fait pénétrer dans une colonne, elle-même enfermée dans un four à température programmable.

Cette colonne peut être de deux types: colonne remplie ou colonne capillaire. Dans le cas des huiles essentielles, les colonnes capillaires semblent plus adaptées (AFNOR et articles). Ces colonnes capillaires sont en métal, verre ou, le plus souvent, en silice fondue. Sur la paroi interne de cette colonne nous avons une phase stationnaire. Les substances de l'échantillon traversent la totalité de la colonne où est placée la phase stationnaire. Elles arrivent à l'extrémité de la colonne après un certain temps, différents suivant les substances, elles sont alors détectées et enregistrées.

La chromatographie en phase gazeuse permet donc de séparer un mélange gazeux complexe par une succession continue d'équilibres entre phase mobile gazeuse et phase stationnaire.

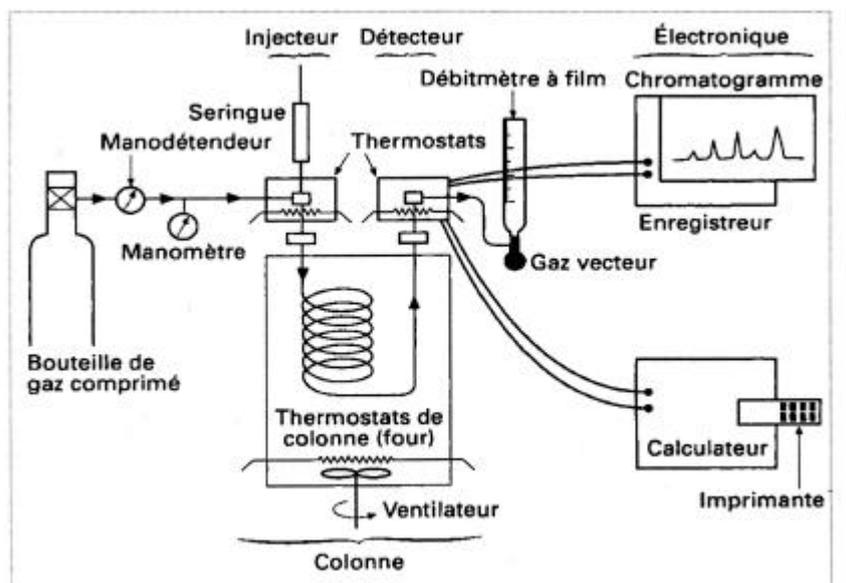


Illustration III-9. Principe de la chromatographie en phase gazeuse [118].

Les substances de l'échantillon ont une affinité plus ou moins grande avec la phase stationnaire ; elles sont donc retenues par cette phase stationnaire pendant un temps plus ou moins long. Nous avons un équilibre entre la concentration de ces substances dans phase fixe (phase stationnaire) et celle dans la phase mobile (gazeuse). Quand les conditions thermodynamiques

sont remplies de façon idéale, nous avons une distribution gaussienne des molécules, ce qui se traduit, sur le chromatogramme, par un pic. Dès que ces conditions ne sont plus idéales, nous observons une déformation plus ou moins importante du pic.

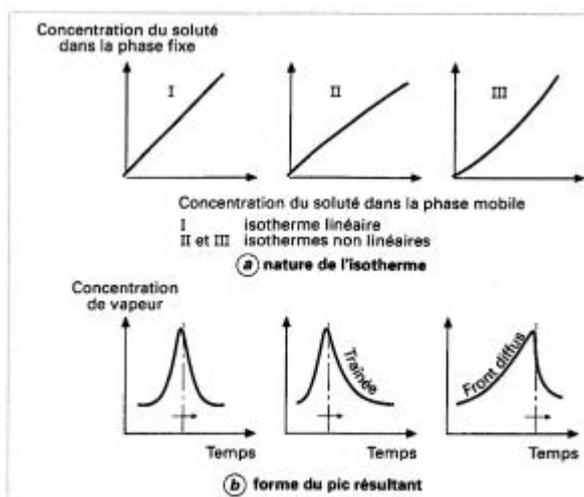


Illustration III-10. Relation entre la nature de l'isotherme et la forme du pic [118].

La phase stationnaire est toujours constituée par des liquides lourds, c'est-à-dire des molécules à longue chaîne et des polymères. La nature chimique de la phase stationnaire détermine le type de colonne : polaire ou apolaire, à un degré plus ou moins élevé, indiqué dans la dénomination de la colonne.

III-2.2.LA SPECTROMETRIE DE MASSE

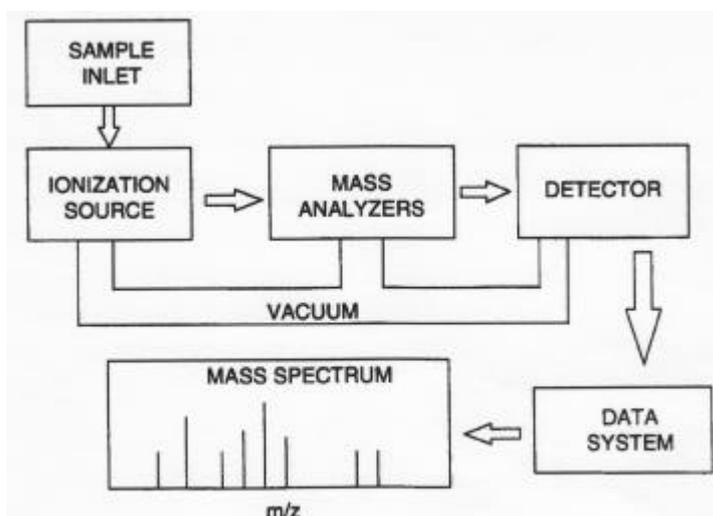


Illustration III-11. Principe de la de masse [119]

L'échantillon à analyser est injecté dans chambre où il est ionisé. Dans le spectromètre de masse, les ions sont séparés selon leur ration « masse/charge = m/z », à l'aide d'un champ magnétique ou électrique. Il s'agit le plus souvent de quadropoles ou de trappes à ions.

La source d'ionisation peut être chimique ou par impact d'électrons. Notre appareil utilise l'ionisation par impact d'électrons créés à un filament puis

attirés par un collecteur réglé à 70 eV. Ainsi les ions créés sont alors dirigés vers l'analyseur de masse.

Il existe plusieurs types d'analyseurs. Notre appareil est équipé d'une trappe à ions. Les ions produits sont donc séparés, et un multiplicateur d'électron peut alors comptabiliser les ions et générer des spectres de masse. La trappe est chauffée, nous devons sélectionner la température de détection.

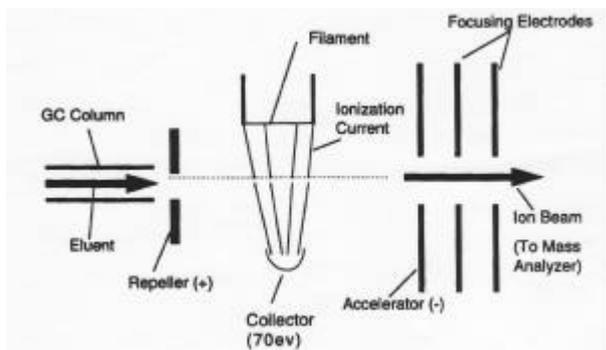


Illustration III-12. Schéma de principe d'une source d'ionisation par impact d'électrons [119].

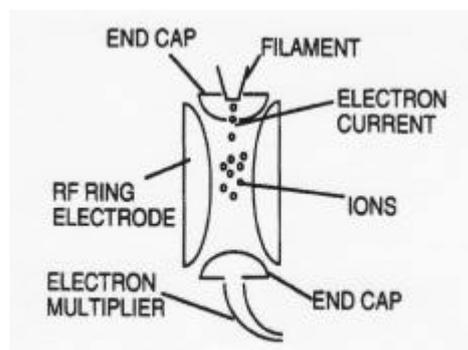


Illustration III-13. Schéma de principe d'une trappe à ions [119].

Le chromatographe utilisé était le modèle 3900, de la société VARIAN couplé à un spectromètre de masse, modèle SATURN 2100T, également de la société VARIAN. Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse CPG et de la spectrométrie de masse SM, est rendu possible du fait que ces deux techniques nécessitent une température élevée, et une très faible quantité d'échantillon à l'état gazeux. La principale difficulté rencontrée lors de ce couplage est due à la grande différence de pression. En effet, la spectrométrie de masse requiert un niveau de pression très bas : 10^{-5} à 10^{-6} Torr, alors que la chromatographie en phase gazeuse se déroule à un niveau de pression plus élevé ; une interface est alors utilisée.

Il existe deux types d'interfaces possibles : une ligne de transfert chauffée qui relie directement la colonne au spectromètre de masse ou un séparateur de jet. Le premier type est adapté aux colonnes capillaires et avec des débits inférieurs ou égaux à 5ml/min. Le deuxième se rencontre sur des appareils plus anciens, avec des colonnes remplies et des débits aux environs de 30 ml/min. Notre appareil possède une interface directe (nous devons fixer une température de transfert de ligne).

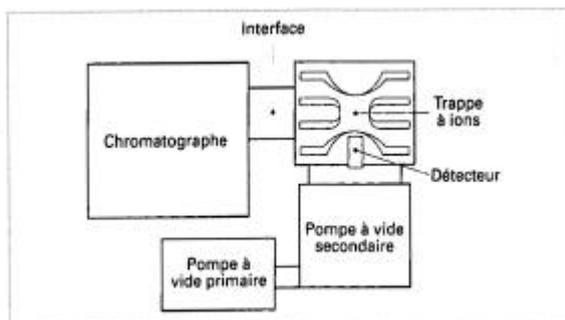


Illustration III-14. Principe du couplage CPG / SM [118].

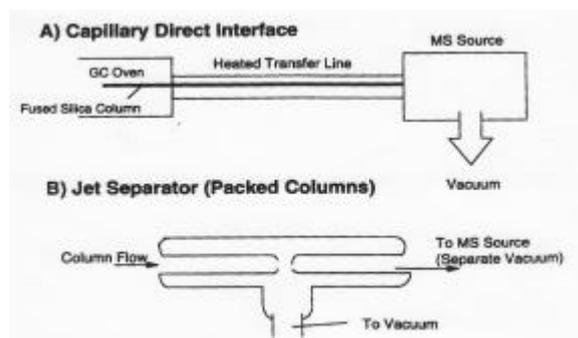


Illustration III-15. Interfaces possibles entre CPG et SM [119].

III-2.3. IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION

Le chromatogramme est une série de pics représentant la grande majorité des composants de l'huile essentielle. La position de ces pics est caractéristique de la nature du composant, mais est aussi fonction du type de colonne utilisé. Par ailleurs, la surface des pics est grossièrement proportionnelle à la concentration de la substance dans l'échantillon d'huile essentielle. Par CPG, la composition chimique qualitative et quantitative de l'huile essentielle est déterminée.

III-2.3.a. ANALYSE QUALITATIVE

Certains auteurs utilisent l'identification par l'indice de rétention. Ces indices sont calculés par co-injection de la substance à analyser avec un mélange d'alcane. Mais cette méthode n'est envisageable que dans le cas d'une montée de la température de la colonne linéaire.

Dans notre cas, nous avons sélectionné des méthodes avec des températures programmées. Ceci nous a permis d'optimiser la séparation et l'allure des pics. Nous avons donc effectué notre identification par comparaison avec des bibliothèques de spectres.

III-2.3.b. ANALYSE QUANTITATIVE

Des solutions externes ont été utilisées comme étalons ; elles ont été obtenues à partir de la dilution dans du chloroforme du nonadecanoate de méthyle, avec les concentrations suivantes : 200, 600, 1200, 2000, 3000 et 5000 µg/ml.

III-2.4. MATÉRIELS ET MÉTHODOLOGIES EMPLOYÉS

La caractérisation des produits obtenus après extraction par solvant des matières résiduelles, celle des produits récupérés après extraction par DIC et celle des huiles essentielles ont été effectuées par Chromatographie en Phase Gazeuse couplé à la Spectrométrie de Masse

III-2.4.a. LE LAVANDIN

La colonne employée est une colonne capillaire VARIAN, WCCOT Fused Silica, avec une phase polaire (polyéthylène glycol) modèle CB-Wax 52 CB, de 30 m de long, 0,25 mm de diamètre intérieur et une épaisseur de film pour la phase stationnaire de 0,25 µm. L'hélium en tant que gaz vecteur a un débit constant de 1 ml/min, un volume d'injection de 0,1 µl, avec un ratio de 1/20. La température, maintenue à 65 °C pendant 3 minutes, augmente par la suite de 1 °C/min jusqu'à 77 °C, de 30 °C/min jusqu'à 107 °C, de 2 °C/min jusqu'à 115 °C, de 30 °C/min jusqu'à 145 °C et enfin de 2 °C/min, pour atteindre une température finale de 170 °C. La température d'injection est de 200 °C, celle de détection de 220 °C et celle du transfert de ligne de 230 °C.

III-2.4.b. L'ORIGAN

La colonne employée est une colonne capillaire VARIAN, Factor Four, avec une phase apolaire (poly diméthylsiloxane) modèle VF-5ms, de 30 m de long, 0,25 mm de diamètre intérieur et une épaisseur de film pour la phase

stationnaire de 0,25 μm . L'hélium comme gaz vecteur a un débit constant de 1 ml/min ; le volume d'injection est de 1 μl , avec un ratio de 1/20. La température, après avoir été maintenue à 65° C pendant 5 minutes, doit par la suite augmenter de 4°C/min jusqu'à 120 °C, de 0,8 °C/min jusqu'à 130 °C, et enfin de 4°C/min, pour atteindre une température finale de 190°C. La température d'injection est de 200 °C, celle de détection de 180 °C et celle du transfert de ligne de 230 °C.

III-2.4.c. LE ROMARIN

La colonne employée est une colonne capillaire VARIAN, Factor Four, avec une phase apolaire (poly diméthylsiloxane) modèle VF-5ms, de 30 m de long, 0,25 mm de diamètre intérieur et une épaisseur de film pour la phase stationnaire de 0,25 μm . L'hélium, gaz vecteur, a un débit constant de 1 ml/min, un volume d'injection de 3 μl , et un ratio de 1/50. La température, maintenue à 67° C pendant 3 minutes, augmente ensuite de 15°C/min jusqu'à 100 °C, de 5 °C/min jusqu'à 101 °C, et enfin de 10°C/min, pour atteindre une température finale de 230°C. La température d'injection était de 250 °C, celle de détection de 180 °C et celle du transfert de ligne de 230 °C.

III-2.5.REFERENCES

118. J. Tranchant, Chromatographie en phase gazeuse. Techniques de l'Ingénieur, PE 1485, 2004.
119. H. M. Mc Nair and J. M. Miller, Basic Gas Chromatography – Techniques in Analytical Chemistry. A Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, INC, 1997.

CHAPITRE III-3.TRAITEMENTS ET EXTRACTIONS CLASSIQUES

Les méthodes classiques de traitement et d'extraction ont été utilisées sur la matière première ; elles visent alors la comparaison, principalement en termes de cinétique et de rendement de l'huile essentielle dans sa globalité et/ou dans ses différentes composantes, avec l'opération d'extraction par DIC. Opérées d'une façon similaire sur les solides résiduels à la suite d'un traitement DIC, elles permettent de quantifier l'effet du traitement DIC en question.

III-3.1.ENTRAINEMENT A LA VAPEUR

L'installation utilisée dans l'extraction par entraînement à la vapeur est une unité pilote d'enseignement de la société Pignat. Ce dispositif a été légèrement adapté. Ainsi, la matière première est placée dans un porte-échantillon, lui-même positionné au-dessus d'un volume d'eau qui est porté à ébullition. La vapeur d'eau ainsi produite traverse la matière première. L'huile essentielle, mélangée à la vapeur d'eau, monte vers un condenseur. Ce mélange est alors refroidi et est recueilli dans l'extracteur. Dans cet extracteur, l'huile essentielle est captée grâce à un volume déterminé d'hexane, dans lequel l'huile essentielle se mélange préférentiellement. Ainsi l'eau située en partie inférieure de l'extracteur peut être utilisée pour poursuivre le process de distillation.

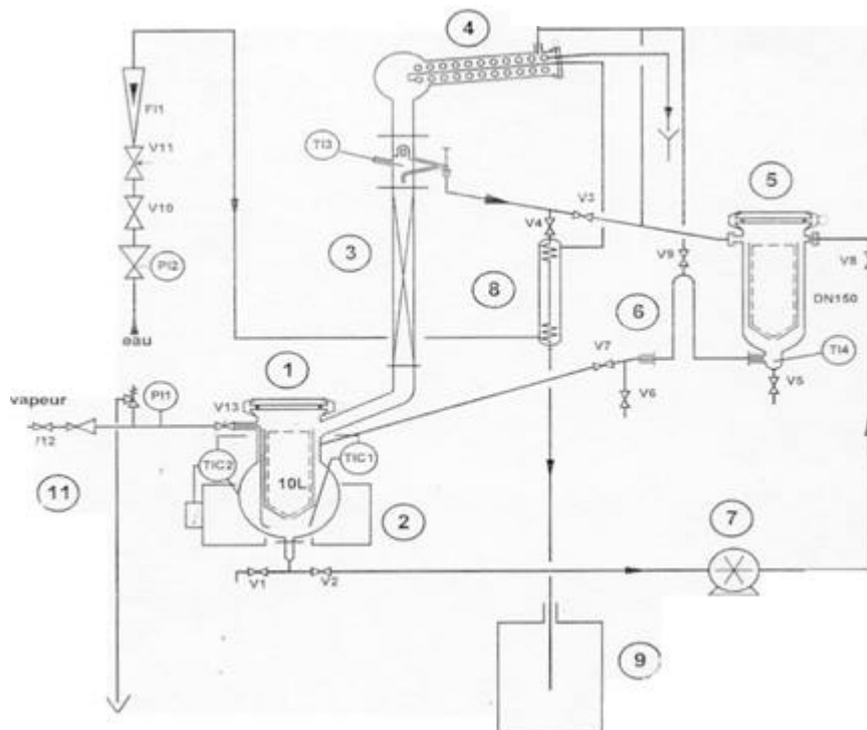


Illustration III-16. Schéma de principe : (1) bouilleur ; (2) chauffe-ballon ; (3) colonne de distillation ; (4) condenseur (refroidissement par courant d'eau) ; (5) extracteur ; (6) siphon permettant ou non le recyclage de l'eau condensée.

L'huile essentielle ainsi obtenue est analysée en vue de déterminer la composition chimique ainsi que le rendement des divers échantillons.

III-3.2. HYDRODISTILLATION

Nous avons utilisé des ballons de 250 ml. Dans ces derniers nous avons introduit la matière première à étudier et un volume d'eau distillée. L'ensemble a été porté à ébullition. Les vapeurs produites ont été condensées grâce à un système de refroidissement, dont la température de consigne peut être fixée à divers niveaux.

III-3.3. EXTRACTIONS PAR SOLVANT

Ces extractions ont été réalisées, selon les cas, avec un appareillage « simple » ou en employant un appareil de type « Randall ».

III-3.3.a. L'EXTRACTION « SIMPLE »

L'installation était la même que celle utilisée pour réaliser l'hydrodistillation : un ballon de 250 ml, dans lequel nous avons introduit la quantité souhaitée de matière première et un volume connu de solvant. L'ensemble a été porté à ébullition grâce à un chauffe-ballon et les vapeurs ont été condensées par un système de refroidissement dont la température a été fixée à une certaine valeur.

Cette technique nous a permis de réaliser les étapes préliminaires d'étude de l'extraction par solvant pour les matières premières choisies pour nos travaux, excepté pour le lavandin pour lequel ces études ont été effectuées avec l'appareillage de type Randall. Dans un premier temps, nous avons testé plusieurs solvants, afin de déterminer le solvant le plus efficace quantitativement et qualitativement. Dans un second temps, nous avons mené à bien une cinétique d'extraction. Notre objectif était de déterminer le temps nécessaire pour éliminer, de la matière première la plus grande quantité possible de composés extractibles. Cette durée d'extraction a été notre référence et, une fois appliquée sur un échantillon, nous avons considéré avoir supprimé la majeure partie de la fraction extractible de ce dernier.

III-3.3.a.i. Choix du solvant d'extraction pour l'origan et le romarin

i.a. Méthodologie

Pour l'origan, nous avons testé trois solvants : éther de pétrole, chloroforme et pentane. Une quantité de 5 g d'origan a été placée dans un filtre à thé, puis dans le ballon de 250 ml, avec un volume de solvant de 100 ml. L'extraction a été poursuivie pendant 2 heures. La température de refroidissement était maintenue à 5°C.

Dans le cas du romarin, nous avons choisi les mêmes solvants : éther de pétrole, chloroforme et pentane. Nous avons placé 4 g de romarin dans un filtre à thé, puis dans le ballon de 250 ml, avec un volume de solvant de 100 ml. L'extraction a été effectuée pendant 3 heures. La température de refroidissement était de 5°C.

i.b. Résultats

Dans les deux cas, le chloroforme s'est avéré être le solvant le plus performant, tant quantitativement que qualitativement. Par ailleurs, lors de cette analyse, nous avons retenu et identifié 25 composés différents.

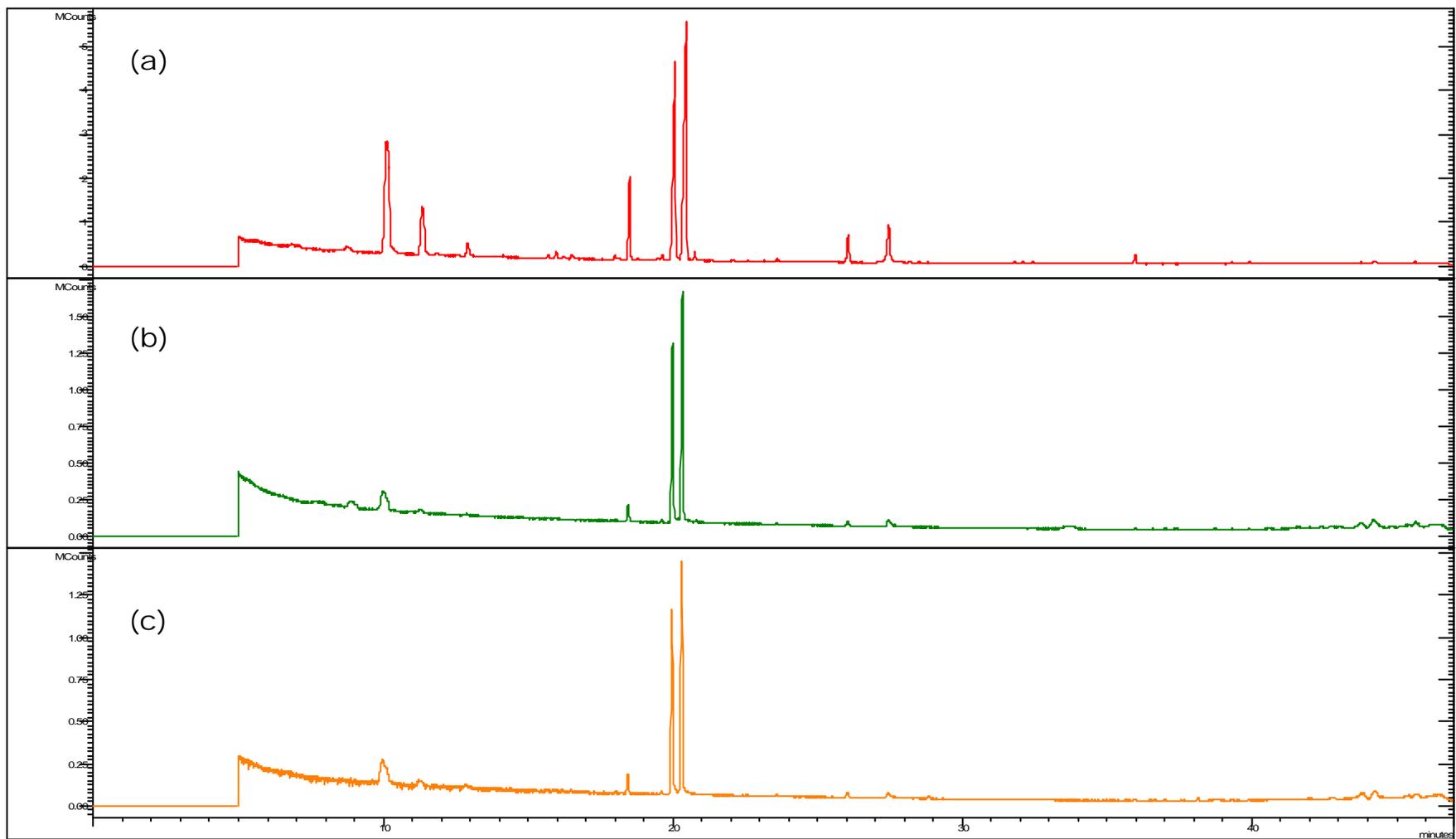


Illustration III-17. Chromatogrammes suite à l'extraction par solvant pour l'origan : (a) Chloroforme, (b) Ether de pétrole, (c) Pentane.

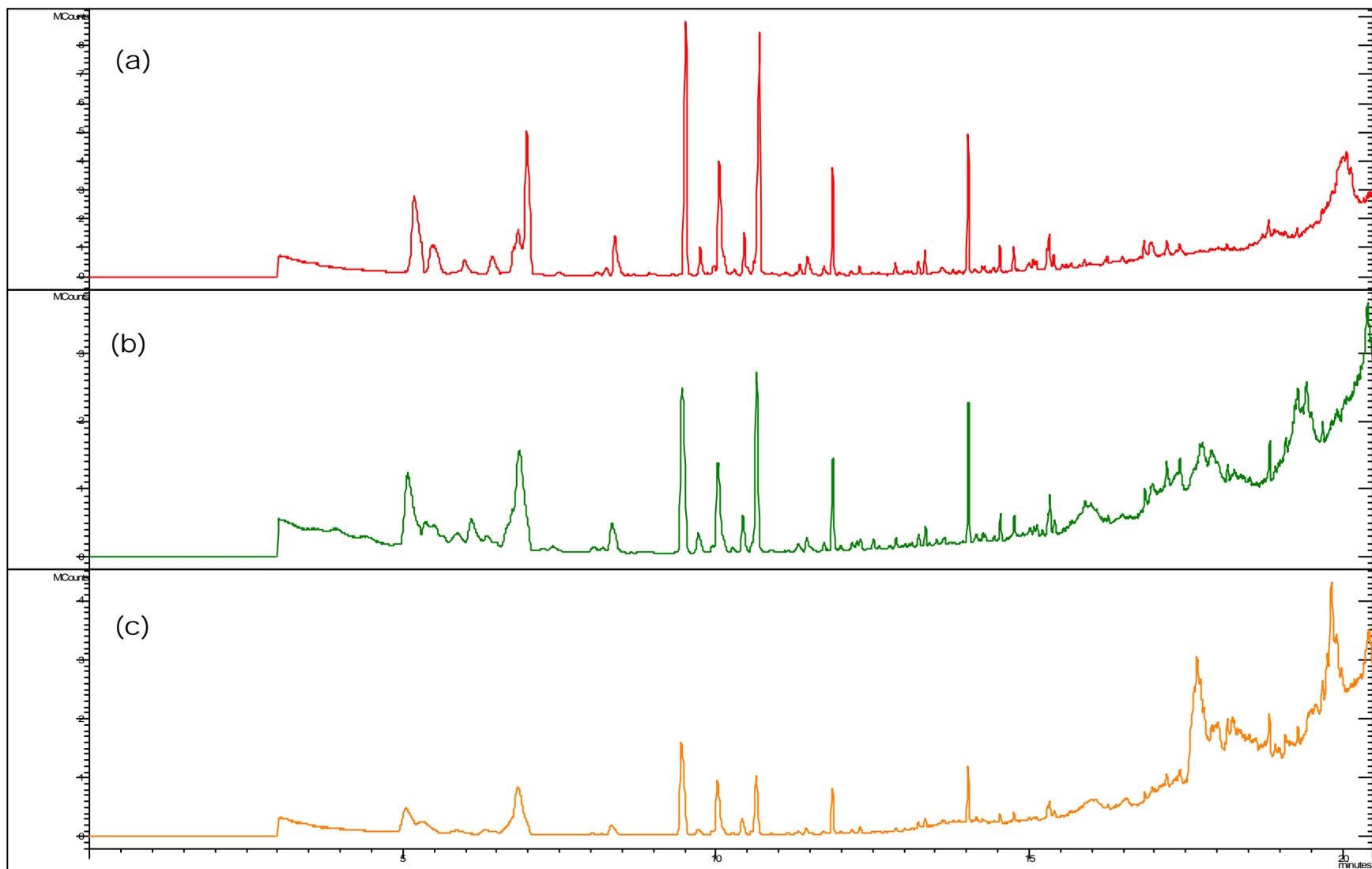


Illustration III-18. Chromatogrammes suite à l'extraction par solvant pour le romarin : (a) Chloroforme, (b) Ether de pétrole, (c) Pentane.

N°	Temps de rétention	Nom du composé [120]	CAS [120]	Formule brute [120]	Poids moléculaire [120]	Température d'ébullition (°C à 100 kPa) [121]
1	6, 755	1R- α -Pinène	7785-70-8	C10H16	136	155, 1
		α -Pinène	80-56-8			155, 1
2	8, 361	β -Pinène	127-91-3	C10H16	136	165, 5
3	9, 693	3-Méthylène-1, 5, 5-triméthylcyclohexène	16609-28-2	C10H16	134	
4	10, 008	p-Cymène	99-87-6	C10H14	134	176, 6
5	11, 241	Terpinolène	586-62-9	C10H16	136	184, 6
6	11, 786	2-Cyclohexen-1-ol, 1-méthyl-4-(1-méthylethyl)-, trans-	29803-81-4	C10H18O	154	
7	12, 845	Linalol	78-70-6	C10H18O	154	198

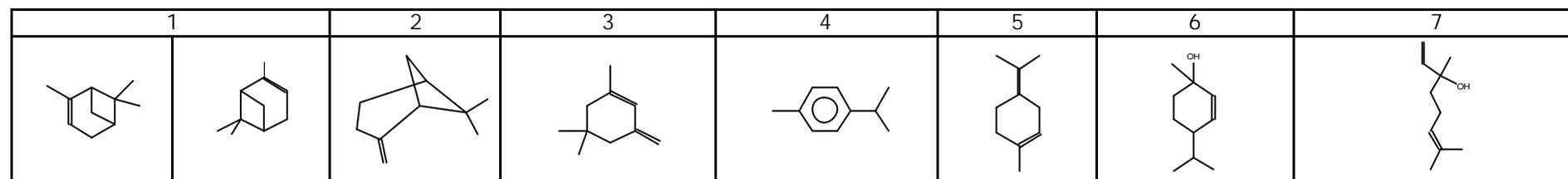


Illustration III-19. Identification des 25 composés extraits de l'origan : composés 1 à 7.

N°	Temps de rétention	Nom du composé [120]	CAS [120]	Formule brute [120]	Poids moléculaire [120]	Température d'ébullition (°C à 100 kPa) [121]
8	15, 748	Borneol	507-70-0	C10H18O	154	208
		Borneol, (1S, 2R, 4S)-(-)-	464-45-9			208
9	15, 923	1-Terpinen-4-ol	562-74-3	C10H18O	154	212
10	16, 216	p-Cymen-8-ol	1197-01-9	C10H14O	150	
11	16, 496	α -Terpineol	98-55-5	C10H18O	154	217
12	17, 953	Benzène, 2-méthoxy-4-méthyl-1-(1-méthylethyl)-	1076-56-8	C11H16O	164	
13	18, 434	Thymoquinone	490-91-5	C10H12O2	164	
14	20, 145	Thymol	89-83-8	C10H14O	150	230, 4

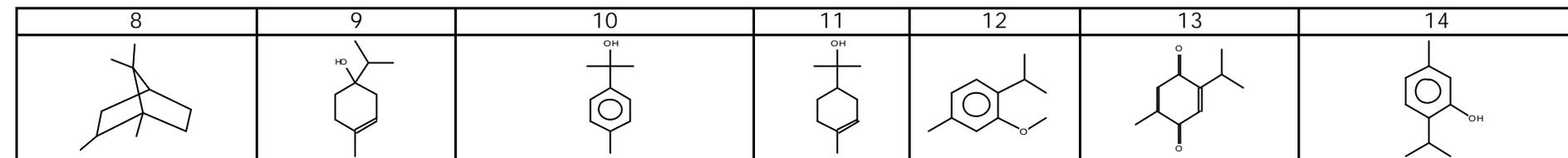


Illustration III-20. Identification des 25 composés extraits de l'origan : composés 8 à 14.

N°	Temps rétention	Nom du composé [120]	CAS [120]	Formule brute [120]	Poids moléculaire [120]	Température d'ébullition (° C à 100 kPa) [121]
15	20, 502	Carvacrol	499-75-2	C10H14O	150	
16	22, 594	Eugenol	97-53-0	C10H12O2	164	
		Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-, (E)-	19784-98-6			
17	23, 146	1, 2, 4-Cyclopentanetrione, 3-(2-pentenyl)-	54644-27-8	C10H12O3	180	
18	23, 950	1, 4-Benzenediol, 2, 6-bis(1, 1-diméthylethyl)- (1-Hydroquinone, 2, 6-di-tert-butyl)-	2444-28-2	C14H22O2	222	
19	25, 940	Caryophyllene	87-44-5	C15H24	204	
20	27, 726	1, 2-Benzenediol, 4-(1, 1-diméthylethyl)-	98-29-3	C10H14O2	166	

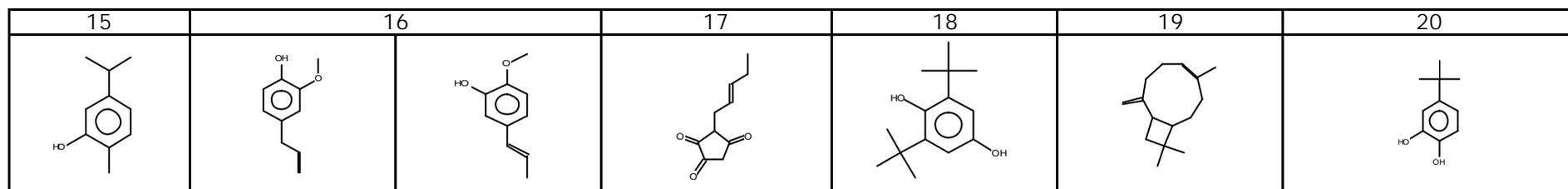


Illustration III-21. Identification des 25 composés extraits de l'origan : composés 15 à 20.

N°	Temps rétention	Nom du composé [120]	CAS [120]	Formule brute [120]	Poids moléculaire [120]	Température d'ébullition (° C à 100 kPa) [121]
21	31, 686	α -Himachalene	3853-83-6	C15H24	204	
22	32,007	τ -Cadinene,	39029-41-9	C15H24	204	
		τ -Muurolene	30021-74-0			
23	32,366	β -Cadinene	523-47-7	C15H24	204	
24	35, 105	1, 4-Benzenediol, 2-(1, 1-diméthylethyl)-	1948-33-0	C10H14O2	166	
		Phenol, 4-methoxy-2, 3, 6-triméthyl-	53651-61-9			
25	35, 862	Caryophyllene oxide	1139-30-6	C15H24O	220	

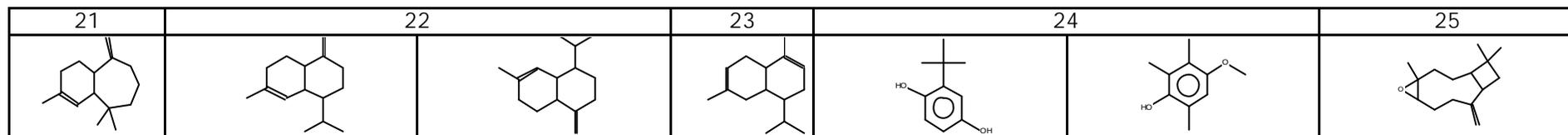


Illustration III-22. Identification des 25 composés extraits de l'origan : composés 21 à 25.

N°	Temps rétention	Nom du composé [120]	CAS [120]	Formule brute [120]	Poids moléculaire [120]	Température d'ébullition (°C à 100 kPa) [121]
1	5, 124	1R- α -pinène	7785-70-8	C ₁₀ H ₁₆	136	155, 1
		α -pinène	80-56-8			155, 1
2	5, 433	Camphène	79-92-5	C ₁₀ H ₁₆	136	160, 1
3	5, 933	β -pinène	127-91-3	C ₁₀ H ₁₆	136	165, 5
		L- β -pinène	18172-67-3			165, 5
4	6, 691	p-cymène (Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-)	99-87-6	C ₁₀ H ₁₄	134	176, 6
		α -cymène	535-77-3			
5	6, 770	Limonène	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	136	174, 5

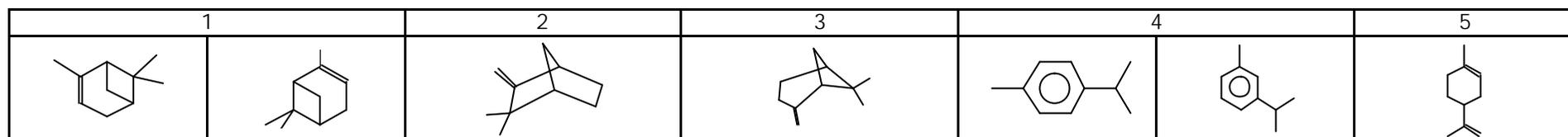


Illustration III-23. Identification des 25 composés extraits du romarin : composés 1 à 5.

N°	Temps rétention	Nom du composé [120]	CAS [120]	Formule brute [120]	Poids moléculaire [120]	Température d'ébullition (°C à 100 kPa) [121]
6	6, 940	Eucalyptol (Cineole)	470-82-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154	175, 4
7	8, 015	Terpinolène (Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-)	586-62-9	C ₁₀ H ₁₆	136	184, 6
8	8, 336	Linalol (1, 6-Octadien-3-ol, 3, 7-dimethyl-)	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154	198
9	9, 479	L-camphor	464-48-2	C ₁₀ H ₁₆ O	152	207, 6
10	9, 707	3-Pinanone	15358-88-0	C ₁₀ H ₁₆ O	152	
11	9, 906	Camphenol, 6-	3570-04-5	C ₁₀ H ₁₆ O	152	
12	9, 984	Borneol	507-70-0	C ₁₀ H ₁₈ O	154	208
		Bornéol, (1S, 2R, 4S)-(-)-	464-45-9			208

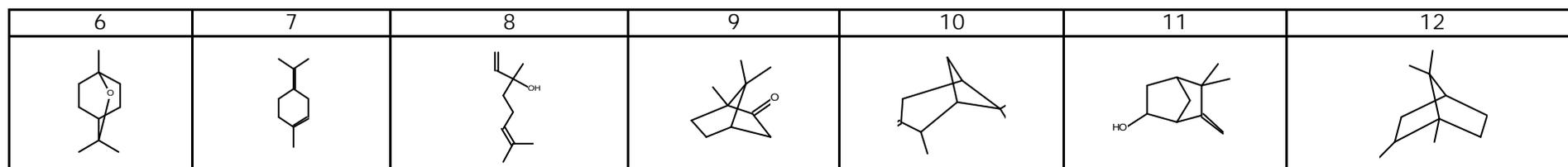


Illustration III-24. Identification des 25 composés extraits du romarin : composés 6 à 12.

N°	Temps rétention	Nom du composé [120]	CAS [120]	Formule brute [120]	Poids moléculaire [120]	Température d'ébullition (°C à 100 kPa) [121]
13	10, 086	1-Terpinen-4-ol	562-74-3	C10H18O	154	212
14	10, 375	L- α -terpinéol	10482-56-1	C10H18O	154	217
15	10, 688	cis-Verbénone	1196-01-6	C10H14O	150	
16	11, 686	p-Mentha-1, 8-dien-3-one, (+)-	16750-82-6	C10H14O	150	
17	11, 831	Bornyl acetate	76-49-3	C12H20O2	196	242, 9
18	12,006	Thymol (1-Phenol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-)	89-83-8	C10H14O	150	230, 4
19	12,153	Carvacrol	499-75-2	C10H14O	150	

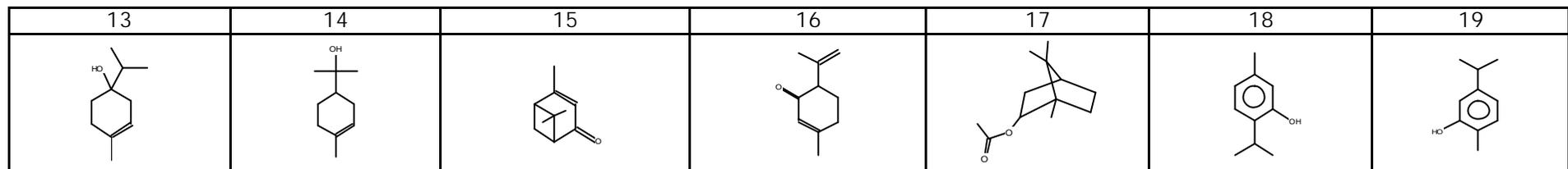


Illustration III-25. Identification des 25 composés extraits du romarin : composés 13 à 19.

N°	Temps rétention	Nom du composé [120]	CAS [120]	Formule brute [120]	Poids moléculaire [120]	Température d'ébullition (°C à 100 kPa) [121]
20	12, 831	Verbenone	80-57-9	C10H14O	150	
21	12,936	Eugenol	97-53-0	C10H12O2	164	
		Piperitenone	491-09-8	C10H14O	150	
22	13, 184	δ -Elemene	30824-67-0	C15H24	204	
23	13, 279	Copaene	3856-25-5	C15H24	204	
24	13, 570	Eucarvone (Name: 2, 4-Cycloheptadien-1-one, 2, 6, 6-trimethyl-)	503-93-5	C10H14O	150	
25	13, 967	Caryophyllene	87-44-5	C15H24	204	

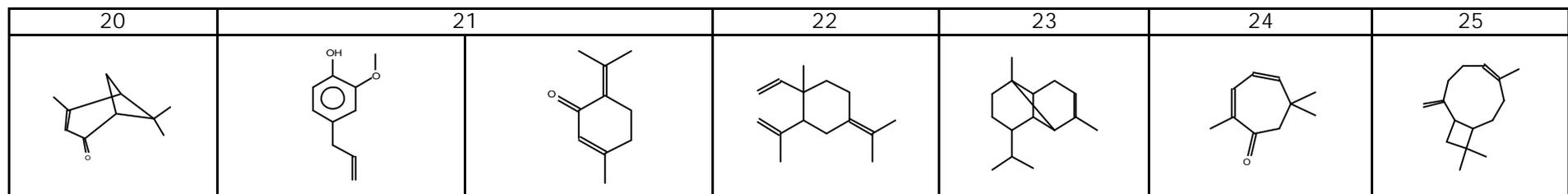


Illustration III-26. Identification des 25 composés extraits du romarin : composés 20 à 25.

III-3.3.a.ii. Cinétique d'extraction pour l'origan et le romarin

ii.a. Méthodologie

Le solvant sélectionné, le chloroforme, a été placé dans un ballon à 3 cols. La matière première, contenue dans une poche filtrante, a été plongée dans ce solvant. Dès lors, le temps d'extraction a été décompté. L'ensemble a été porté à ébullition. Le ballon était surmonté d'un système de refroidissement. La consigne de température, pour le refroidissement, était de 5°C. Les conditions de réalisation de cette cinétique ont été les suivantes :

Matière première	Quantité de matière première	Volume de solvant
Origan	12 g	200 ml
Romarin	8 g	200 ml

Illustration III-27. Tableau récapitulatif des conditions de réalisation de la cinétique d'extraction par solvant

La caractéristique de ce ballon à 3 cols, nous a permis d'effectuer des prélèvements au fur et à mesure de l'extraction des composés, sans avoir à interrompre cette extraction.

Plusieurs prélèvements ont été effectués, à différents temps d'extraction : 30 minutes ; 1 heure 30 ; 2 heures, 3 heures, 4 heures, 5 heures, 6 heures, 7 heures, 8 heures.

Pour établir cette cinétique, un seul essai a été réalisé. Par contre, chaque prélèvement effectué a subi deux injections, donc deux analyses par point. Nous avons comparé les résultats de l'injection 1 à ceux de l'injection 2. La différence entre ces deux injections est toujours inférieure à 10%. Les résultats finaux sont donc une moyenne des résultats obtenus avec ces deux injections. Lors de cette analyse chromatographique, nous avons suivi l'évolution de l'aire des composés en fonction de la durée d'extraction.

ii.b. Résultats

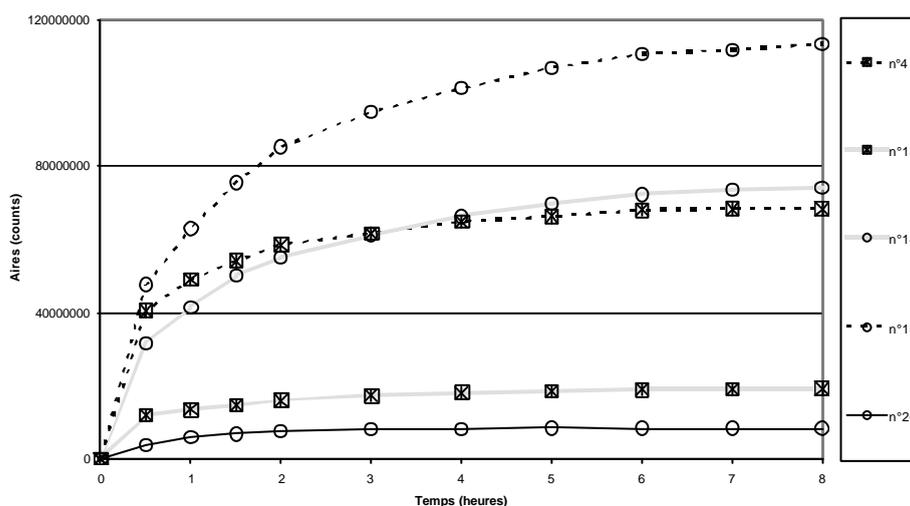


Illustration III-28. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 25 identifiés pour l'origan, pour les composés 4, 13, 14, 15 et 20.

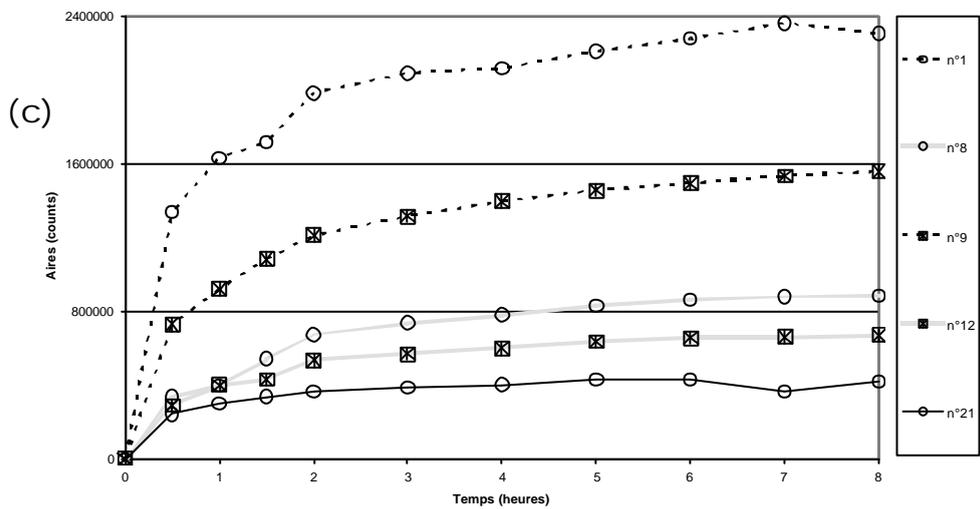
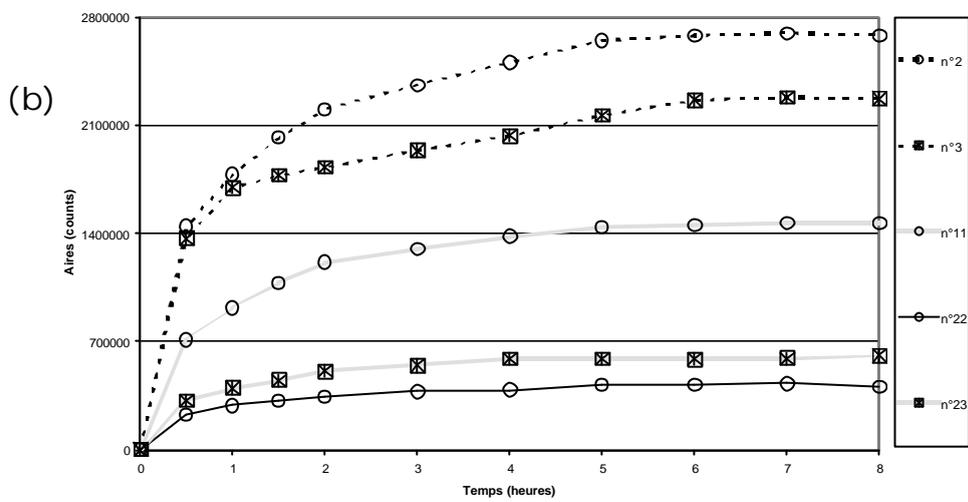
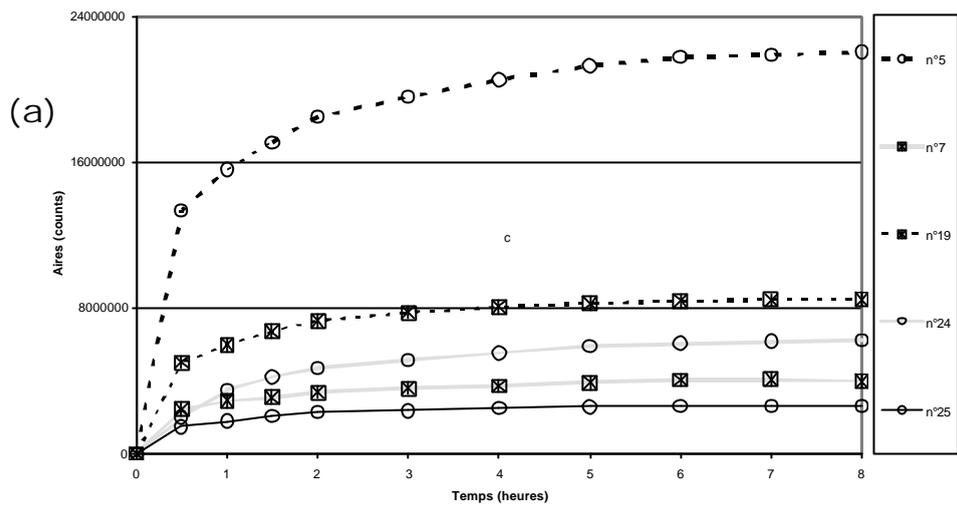


Illustration III-29. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 25 identifiés pour l'origan: (a) pour les composés 5, 7, 19, 24 et 25 ; (b) pour les composés 2, 3, 11, 22 et 23 ; (c) pour les composés 1, 8, 9, 12 et 21.

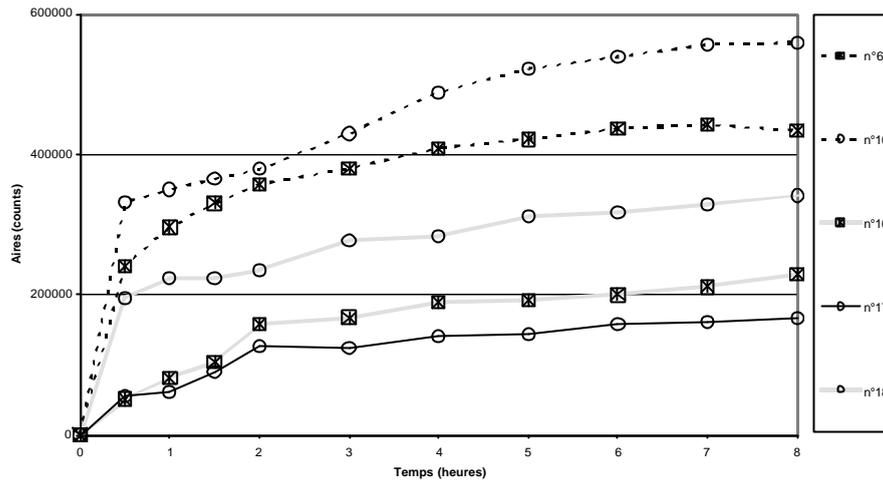


Illustration III-30. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 25 identifiés pour l'origan, pour les composés 6, 10, 16, 17, et 18.

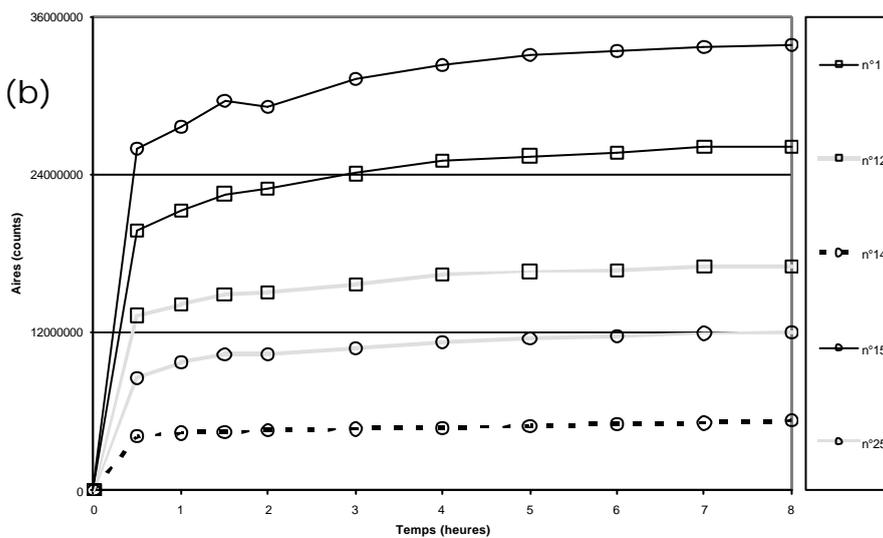
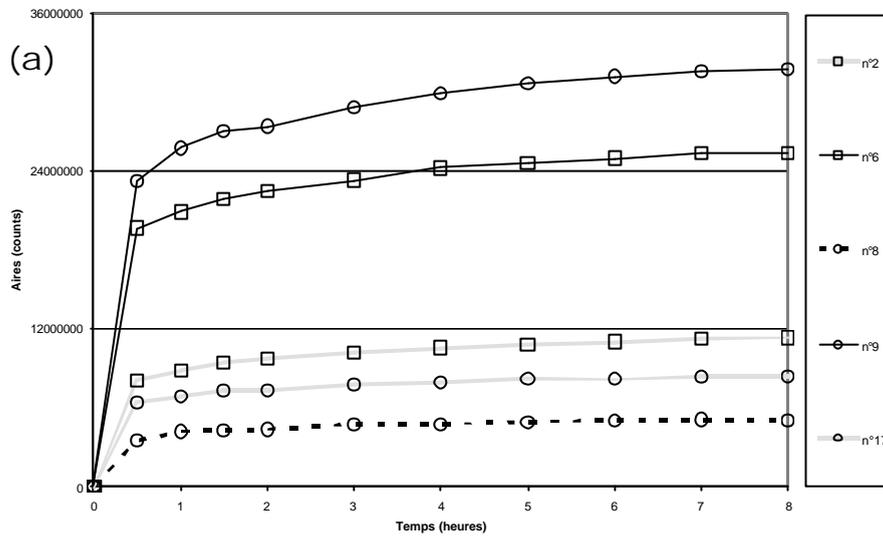


Illustration III-31. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 25 identifiés pour le romarin: (a) pour les composés 2, 6, 8, 9 et 17; (b) pour les composés 1, 12, 14, 15 et 25.

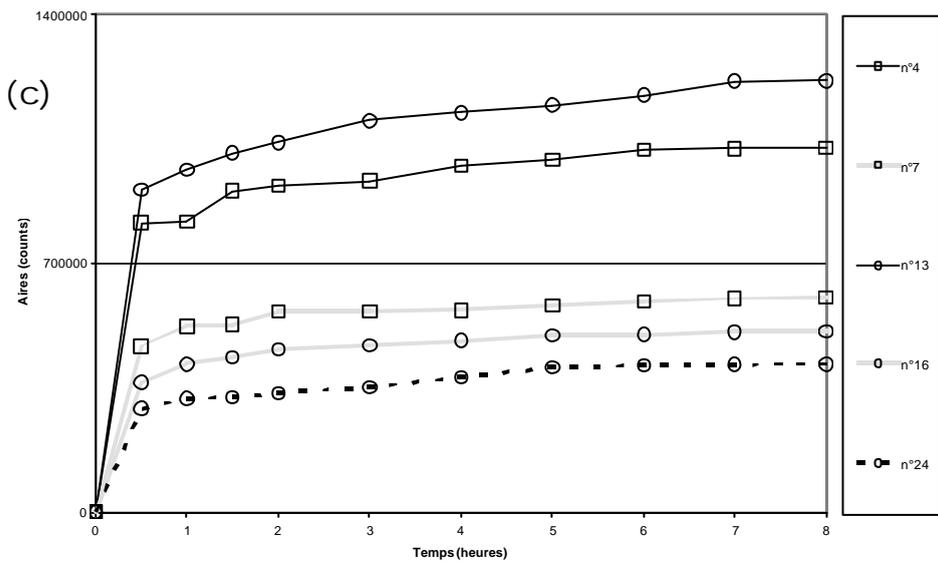
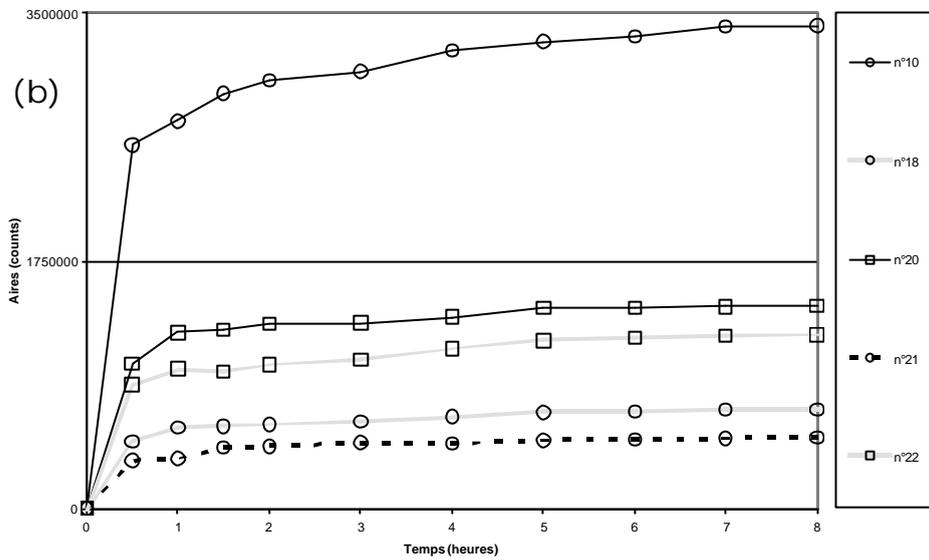
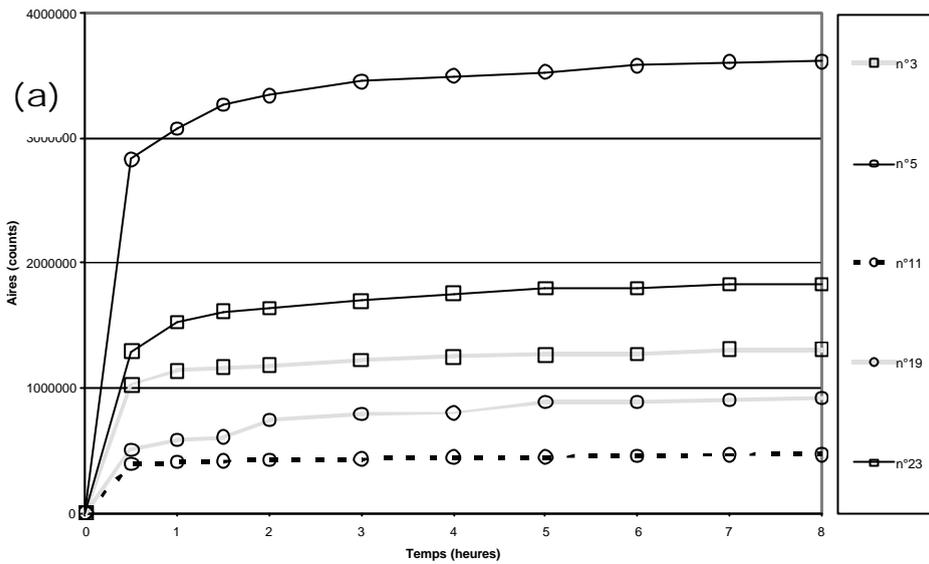


Illustration III-32. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 25 identifiés pour le romarin: (a) pour les composés 3, 5, 11, 19 et 23 ; (b) pour les composés 10, 18, 20, 21 et 22; (c) pour les composés 64, 7, 13, 16 et 24.

Dans les cas de l'origan et du romarin, nous avons obtenu des courbes de cinétique d'extraction harmonieuses, sans ou avec très peu d'à-coups quel que soit le composé considéré. Le comportement du lavandin est nettement plus aléatoire.

L'étude de ces cinétiques nous révèle une extraction qui augmente avec le temps pour atteindre, après 6 heures d'extraction, un palier de stabilité de la plupart des composés; seuls, quelques rares composés continuent à augmenter au-delà de ce temps, mais de façon très peu significative.

III-3.3.b. L'EXTRACTION DE TYPE « RANDALL »

Une installation Randall modèle SER 148 de la société Velp Scientifica a été utilisée dans notre étude. Cette installation permet de réaliser une extraction par solvant plus rapide et plus intense que celle effectuée lors d'une extraction « simple ». Le solvant est mis dans un bécher, porté à ébullition à l'aide d'une plaque chauffante et les vapeurs ainsi produites sont ensuite condensées par un système de refroidissement. Le circuit étant fermé, le solvant condensé revient dans le bécher. La matière première est placée dans une cartouche. Elle peut être soit immergée dans le solvant (extraction effectuée au niveau du bécher, mais aussi par le courant de solvant évaporé puis refroidi), soit émergée (extraction réalisée par le seul solvant évaporé puis refroidi). Par la suite, la récupération éventuelle du solvant est possible à travers son évaporation, tout en empêchant son retour dans le bécher. Cette phase n'a pas été réalisable dans notre étude en raison de la grande volatilité des composés extraits.

L'extraction étant alors beaucoup plus efficace et plus intense qu'une extraction simple, nous avons estimé qu'une durée d'extraction de référence de 5 heures serait alors suffisante pour éliminer complètement les composés contenus dans la matière première.



Illustration III-33. Vue d'ensemble

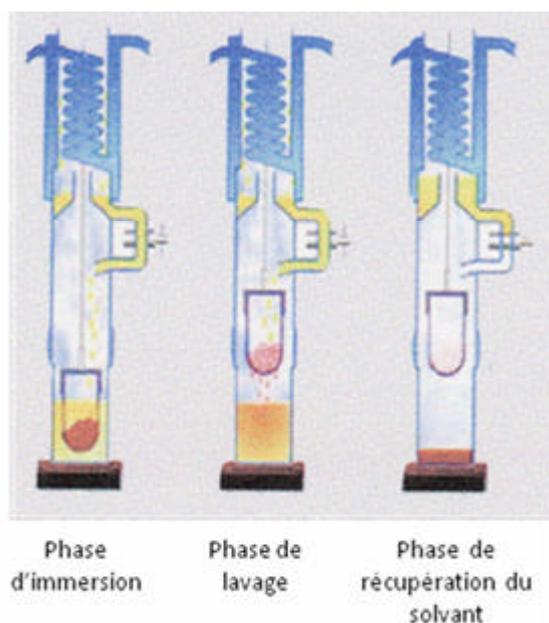


Illustration III-34. Schéma de fonctionnement

III-3.3.b.i. Choix du solvant d'extraction pour le lavandin

i.a. Méthodologie

Une étude comparative de plusieurs solvants a été nécessaire dans le cas du lavandin ; trois solvants ont été testés : éther de pétrole, chloroforme et hexane. Une quantité de 4 g de lavandin a été placée dans la cartouche, avec un volume de solvant de 75 ml. L'extraction a été poursuivie pendant 2 heures.

i.b. Résultats

Lors de cette analyse chromatographique, chaque échantillon a subi deux injections. 22 composés ont été identifiés. Au terme de ces extractions, nous avons pu constater que le chloroforme était également le solvant le plus efficace, qualitativement et quantitativement.

III-3.3.b.ii. Cinétique d'extraction pour le lavandin

ii.a. Méthodologie

Cette cinétique a également été établie avec un appareil de type Randall. Nous avons utilisé 75 ml de chloroforme, notre solvant de référence. La quantité de matière première a été de 4 g. La durée d'extraction a progressivement augmentée : 1 heure, 2 heures, 4 heures et 6 heures. Pour chaque durée une phase d'immersion a été suivie par une phase de lavage.

Durée totale d'extraction (heures)	Durée de l'immersion (minutes)	Durée de lavage (minutes)
1	57	3
2	115	5
4	230	10
6	345	15

Illustration III-35. Données relatives à la cinétique d'extraction.

ii.b. Résultats

Au terme de chaque temps d'extraction, deux essais ont été réalisés, avec un prélèvement afin d'effectuer une analyse chromatographique quantitative à travers l'évolution de l'aire des pics de ces composés en fonction du temps. Les résultats des deux essais traités de façon distincte, permettent d'avoir, pour chaque composé, la valeur moyenne ainsi que le degré de répétabilité.

Les résultats ainsi obtenus ont montré la similitude des deux essais avec une marge d'erreur toujours inférieure à 10% quel que soit le composé considéré. La quantité de composés extraits augmente généralement avec le temps pour atteindre, au bout de 2 heures de durée d'extraction, un palier de stabilité pour la plupart des composés. Seuls, quelques composés continuent à augmenter au-delà de ce temps, mais de façon très peu significative. Dans le cas de quelques rares composés, une diminution peut être observée ; il s'agirait soit d'une dégradation du composé, soit des erreurs consécutives principalement à la variabilité de l'échantillonnage ainsi qu'aux différentes manipulations. Malgré cette évolution, le choix d'une durée d'extraction de deux heures comme temps de référence, reste acceptable.

N°	Temps rétention	Nom du composé [120]	CAS [120]	Formule brute [120]	Poids moléculaire [120]	Température d'ébullition (°C à 100 kPa) [121]
1	11, 776	Limonène	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	136	178
2	11, 989	Eucalyptol	470-82-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154	176, 4
3	16, 800	Linalol	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154	198
4	18, 268	Camphor	21368-68-3	C ₁₀ H ₁₆ O	152	204
5	18, 852	Lavandulol	498-16-8	C ₁₀ H ₁₈ O	154	
6	19, 178	Borneol	507-70-0	C ₁₀ H ₁₈ O	154	208
7	19, 445	1-Terpinen-4-ol	562-74-3	C ₁₀ H ₁₈ O	154	212
8	19, 771	n-Hexyl butyrate	2639-63-6	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	
9	20, 032	α-Terpineol	98-55-5	C ₁₀ H ₁₈ O	154	217
10	21, 491	Hexyl isovalerate	10632-13-0	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186	
11	21, 717	Linalool acetate	115-95-7	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	220

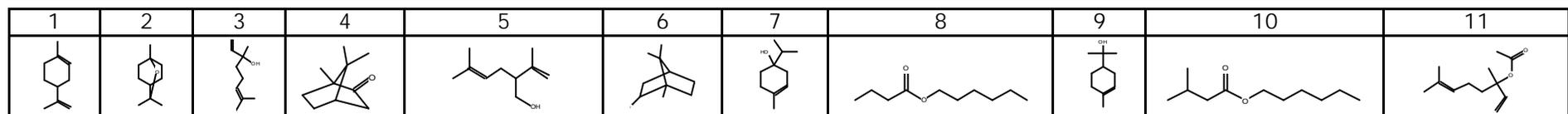


Illustration III-36. Identification des 22 composés extraits du lavandin : composés 1 à 11.

N°	Temps rétention	Nom du composé [120]	CAS [120]	Formule brute [120]	Poids moléculaire [120]	Température d'ébullition (°C à 100 kPa) [121]
12	22, 315	Lavandulyl acetate	20777-39-3	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196	196, 29
13	23, 968	Ethyl linalool	72845-33-1	C ₁₂ H ₂₂ O	182	
14	24, 484	Acetic acid, 1, 3, 7-trimethylocta-2, 6-dienyl ester	91418-25-6	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	210	
15	25, 231	Caryophyllene	87-44-5	C ₁₅ H ₂₄	204	
16	25, 834	(Z)- α-farnesene	28973-97-9	C ₁₅ H ₂₄	204	
17	26, 925	α-humulene	6753-98-6	C ₁₅ H ₂₄	204	123
18	27, 084	Geranyl propionate	105-90-8	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	210	
19	27, 555	τ-cadinene	39029-41-9	C ₁₅ H ₂₄	204	
20	29, 665	Caryophyllene oxide	1139-30-6	C ₁₅ H ₂₄ O	220	
21	31, 552	τ-Cadinol	5937-11-1	C ₁₅ H ₂₆ O	222	
22	32, 982	α-Bisabolol	515-69-5	C ₁₅ H ₂₆ O	222	

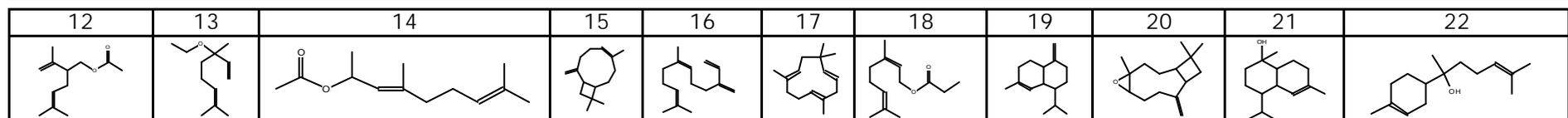


Illustration III-37. Identification des 22 composés extraits du lavandin : composés 8 à 15.

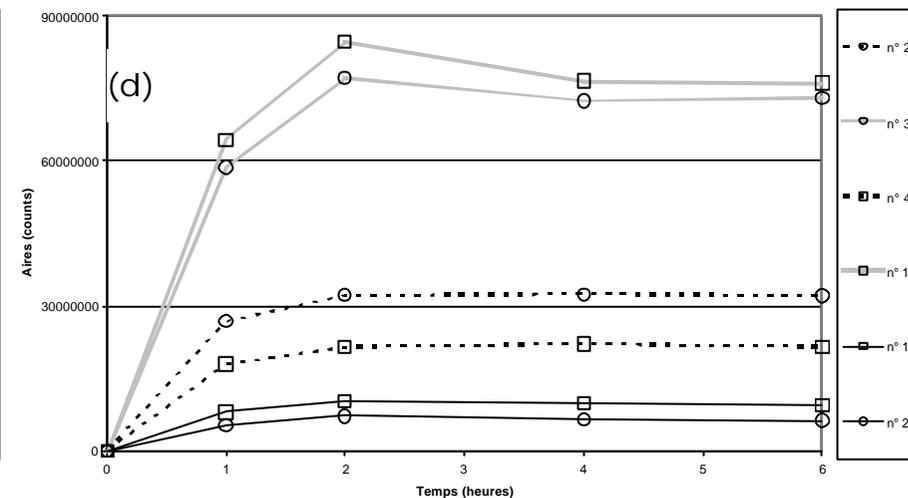
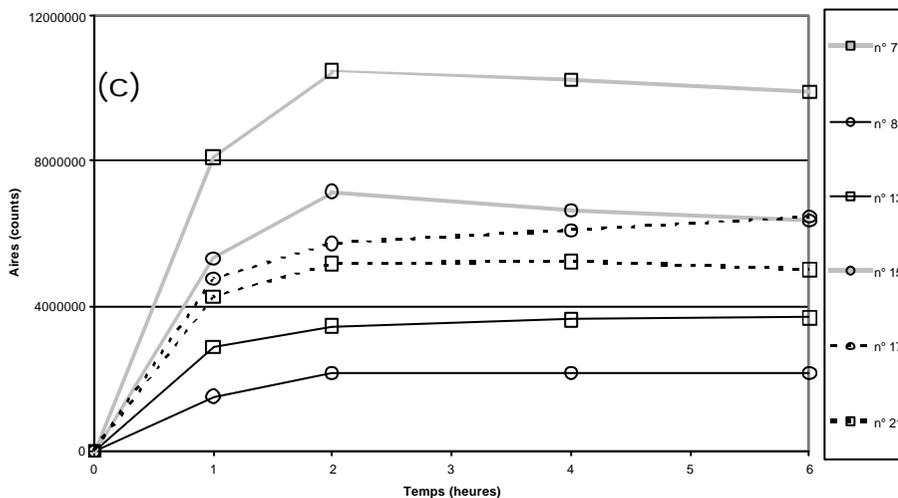
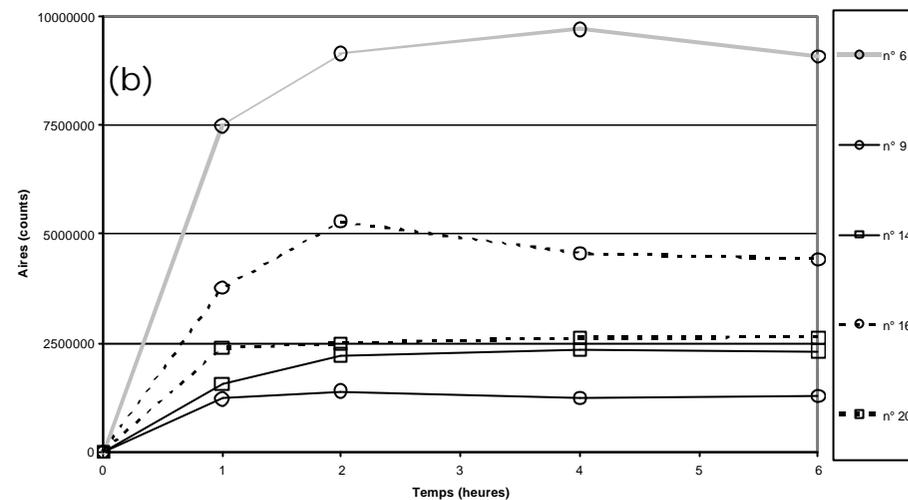
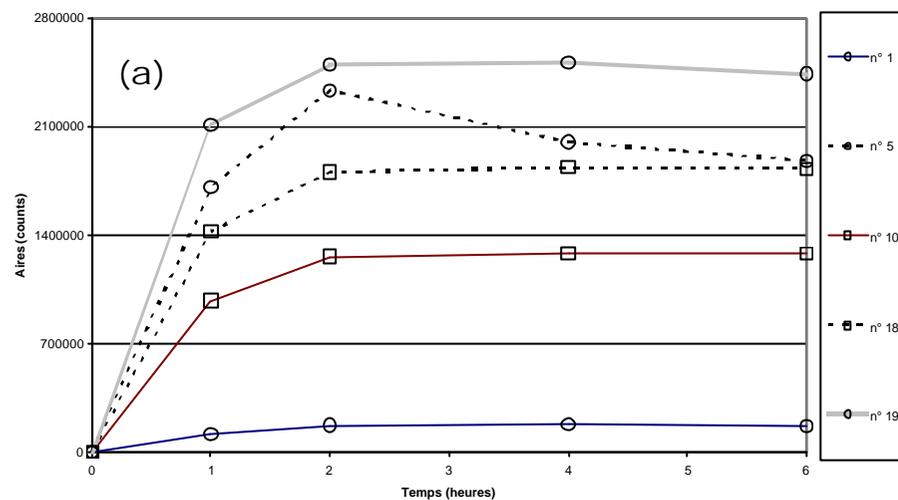


Illustration III-38. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 22 identifiés pour le lavandin : (a) pour les composés 1, 5, 10, 18 et 19; (b) pour les composés 6, 9, 14, 16 et 20; (c) pour les composés 7, 8, 13, 15, 17 et 21; (d) pour les composés 2, 3, 4, 11, 12 et 22. Essai 1.

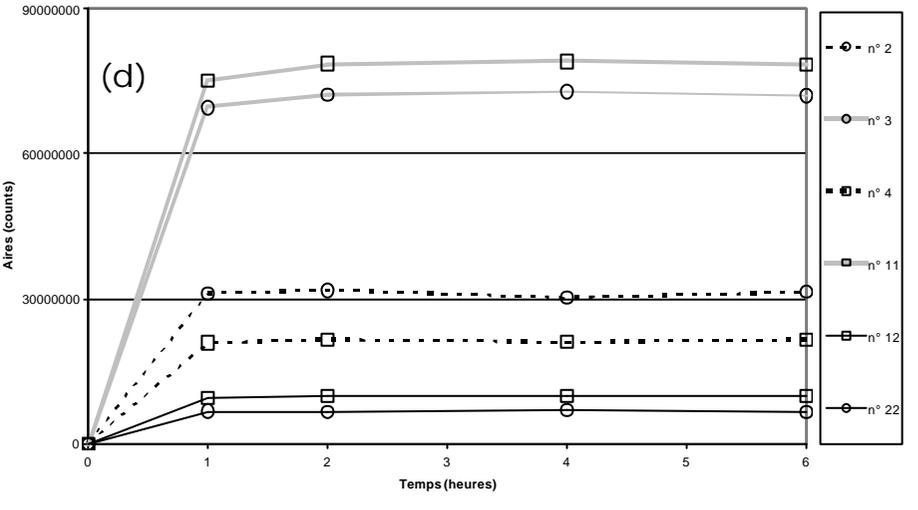
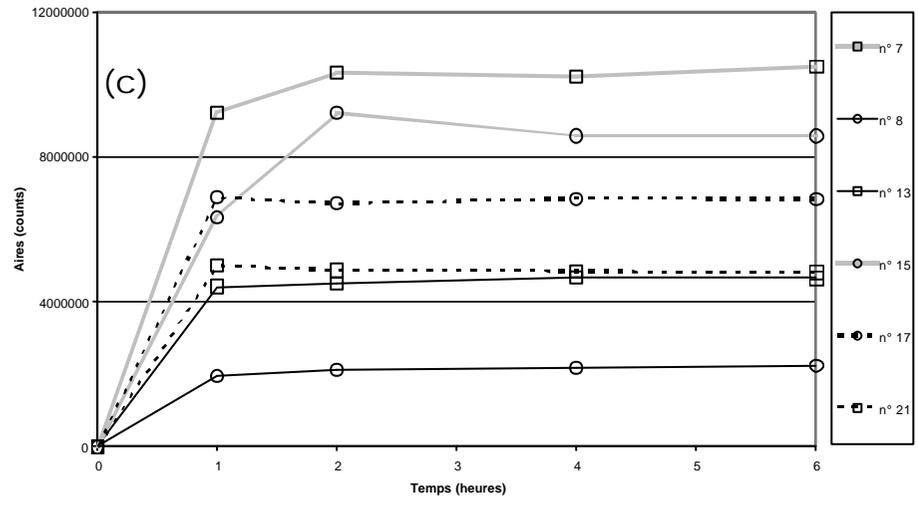
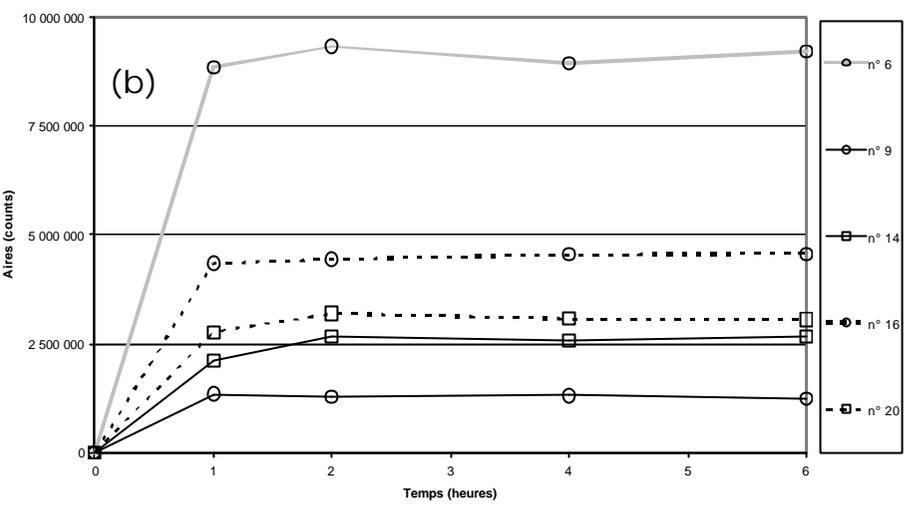
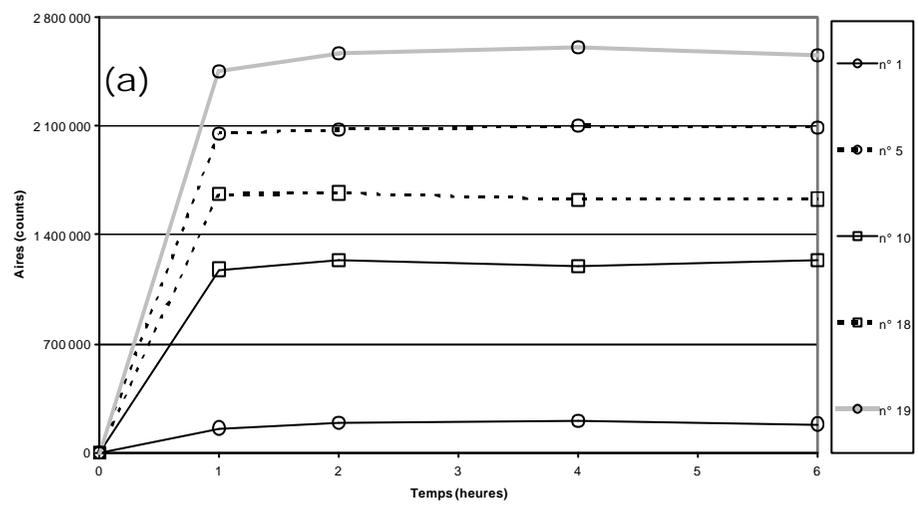


Illustration III-39. Cinétique d'extraction par chloroforme, des composés 1 à 22 identifiés pour le lavandin : (a) pour les composés 1, 5, 10, 18 et 19; (b) pour les composés 6, 9, 14, 16 et 20; (c) pour les composés 7, 8, 13, 15, 17 et 21; (d) pour les composés 2, 3, 4, 11, 12 et 22. Essai 2

III-3.4.EVALUATION DE L'EFFICACITE DE L'EXTRACTION PAR DIC

Après avoir défini la durée d'extraction, nous avons appliqué le même mode opératoire aux produits solides résiduels de la DIC, en vue de déterminer l'efficacité de l'opération. En effet, nous considérons à premier abord, que le produit résiduel contient d'autant plus encore de l'huile essentielle, moins le traitement DIC appliqué aura été efficace et pertinent. Par comparaison avec l'extraction par solvant effectuée également sur la matière première servi de référence, nous avons procédé à la quantification de l'effet des divers traitements par DIC à travers « le taux d'extraction » défini par :

Équation III-1:

$$\text{Taux d' extraction (\%)} = \frac{(\text{aire pour la matière première} - \text{aire pour l'échantillon})}{(\text{aire pour la matière première})}$$

Les conditions d'extraction par solvant, appliquées tant aux résidus solides traités par DIC, qu'à la matière première brute, sont les suivantes :

Matière première	Quantité de matière première (g)	Volume de chloroforme (ml)	Temps total d'extraction (heures)	Temps d'immersion (minutes)	Temps de lavage (minutes)
Lavandin	4	75	2	115	5
Origan	3	50	5	285	15
Romarin	2	50	5	285	15

Illustration III-40. Récapitulatif des conditions d'extraction par solvant.

III-3.5.REFERENCES

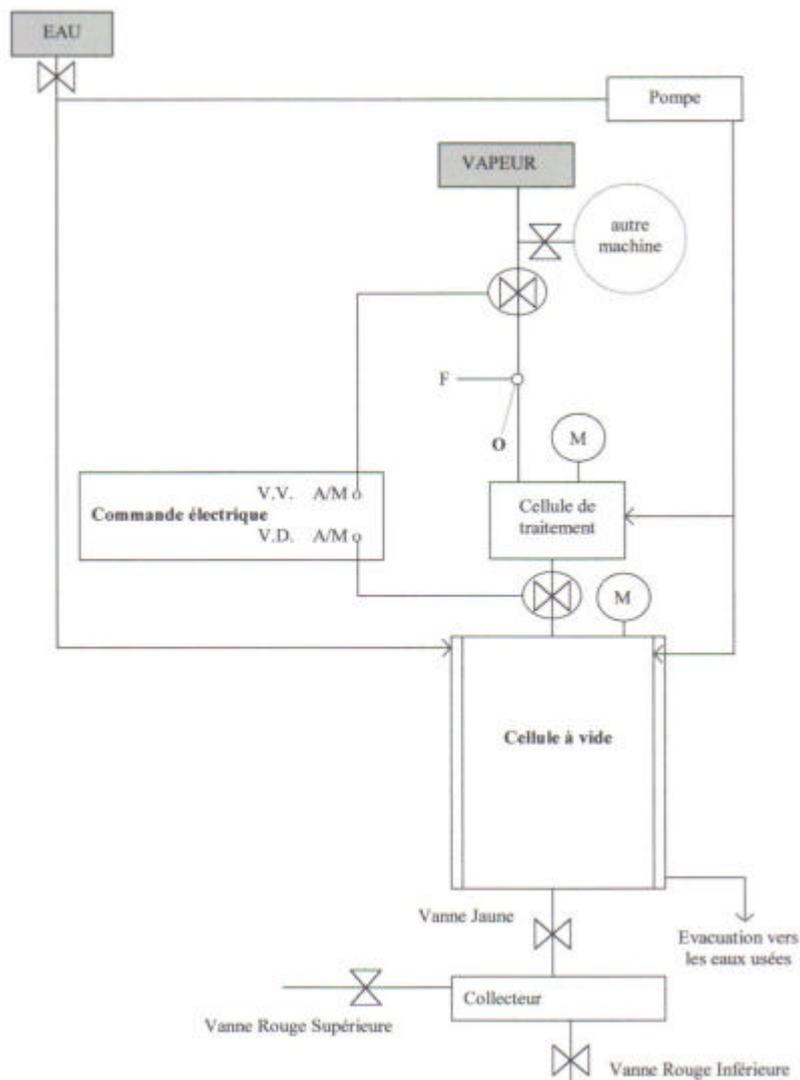
120. Varian, Librairie NIST MS Database, 1998.
121. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005 <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.

CHAPITRE III-4. TRAITEMENT - EXTRACTION PAR DIC ET ETUDES DE LA MATIERE RESIDUELLE APRES DIC

III-4.1. REACTEUR DIC

L'unité DIC employée dans notre étude est une installation de type laboratoire. Elle se compose de trois parties essentielles :

- ✚ d'une cellule de traitement, dans laquelle l'échantillon est placé,
- ✚ d'un système à vide comportant une pompe à anneau liquide et une cuve à vide,
- ✚ d'une vanne de détente qui, en position ouverte, permet la connexion « instantanée » entre les deux premiers éléments.



M : manomètre V.V. : vanne vapeur V.D. : vanne de détente

Illustration III-41. Principaux éléments et systèmes de contrôle dans un réacteur de DIC.

III-4.2.LA CELLULE DE TRAITEMENT

Sans généralement avoir besoin d'une préparation spécifique (broyage, ...), une certaine quantité de matière première est mise dans un porte-échantillon formé d'un panier en métal perforé que l'on place dans la cellule de traitement DIC de 6 litres de volume. Dans le cas de produit pulvérulent, la matière première est placée dans un premier compartiment au maillage plus fin, lui-même positionné dans le porte-échantillon métallique.

Dans cette cellule de traitement, la pression de vapeur peut atteindre jusqu'à 600 kPa, mesurée avec une précision de ± 5 kPa ; un système d'acquisition des mesures permet de suivre l'évolution de la température et de la pression. A l'aide d'une double enveloppe capable de recevoir la vapeur sous pression, la cellule de traitement permet une réduction importante des échanges entre le milieu extérieur et la vapeur de traitement, ce qui réduirait considérablement la condensation. La première étape de traitement consistant à instaurer un vide primaire dans la cellule, est obtenue par connexion directe avec à la pompe à vide, une pression de $5 \pm 0,5$ kPa est ainsi établie.

Un ensemble électro-pneumatique permet de piloter une partie des opérations : ouverture et fermeture du couvercle, injection de la vapeur dans la cellule de traitement et la double enveloppe... Une vanne manuelle permet de réguler la pression de vapeur d'eau (et/ou de l'air) au niveau désiré.

III-4.3.SYSTEME A VIDE

Le système à vide est formé d'une pompe à anneau liquide de 3 kW de type HIBON et d'un réservoir ayant un volume de 360 litres environ. Un manomètre mécanique de type BOURDON, ayant une précision de 1kPa, permet de mesurer la pression dans la cuve.

Grâce à une double enveloppe capable d'être parcourue par un courant d'eau froide ou chaude, la cuve à vide pourrait agir en tant que condenseur ou en tant qu'élément d'une distillation sous vide.

III-4.4.LA VANNE DE DETENTE

Il s'agit d'une vanne à boisseau sphérique électro-pneumatique de type SFERACO. Son ouverture, d'un diamètre de 100 mm, est très rapide (0,2 seconde), assurant une détente particulièrement abrupte ce qui justifie le terme de détente instantanée.

III-4.5.LE MODE OPERATOIRE DU TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

L'opération débute par l'instauration d'un vide à un niveau de pression voisin de 5 kPa dans la cellule de traitement et la cuve à vide ; dès qu'on ferme la vanne de connexion, on procède à l'injection de la vapeur dans la cellule à l'aide d'une vanne manuelle et l'on cherche à maintenir ainsi un niveau constant de pression. Dès lors, le temps de traitement est décompté. Au terme de ce dernier, les vannes manuelles et automatiques d'injection de

vapeur sont fermées, en même temps, la vanne de détente est déclenchée. Nous aurons ainsi réalisé un cycle de traitement.

Cette détente ramène le niveau de pression dans la cellule de traitement à un niveau voisin de son niveau initial (5kPa), par équilibre avec la cuve à vide. S'en suit une autovaporisation de l'eau et d'autres composés volatils contenus dans cette matière première, induisant le refroidissement de la matière traitée ainsi que des transformations de sa structure. La condensation dans la cuve à vide génère un bouillard amenant l'ensemble à une émulsion du mélange, et une condensation contre la paroi généralement refroidie par un courant d'eau froide, circulant dans la double enveloppe.

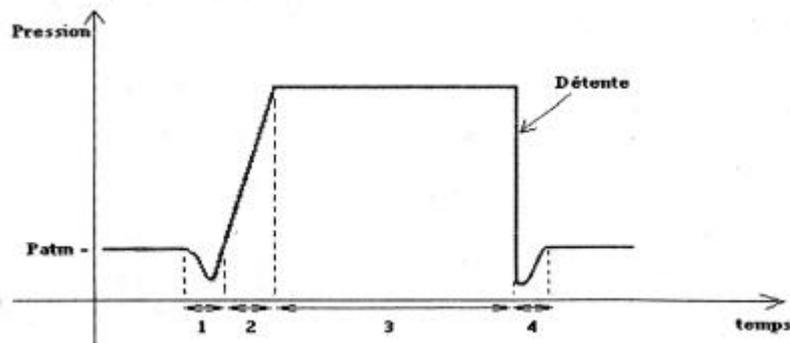


Illustration III-42. Evolution du niveau de pression lors d'un cycle de traitement par DIC : (1) vide initial ; (2) montée de la pression au niveau souhaité ; (3) maintien de la pression pendant un certain temps de traitement ; (4) remise à la pression atmosphérique au terme du cycle.

Il est possible de faire subir au produit plusieurs cycles de traitement réalisés pendant un certain temps, au terme duquel l'opération s'achève par la remise sous pression normale.

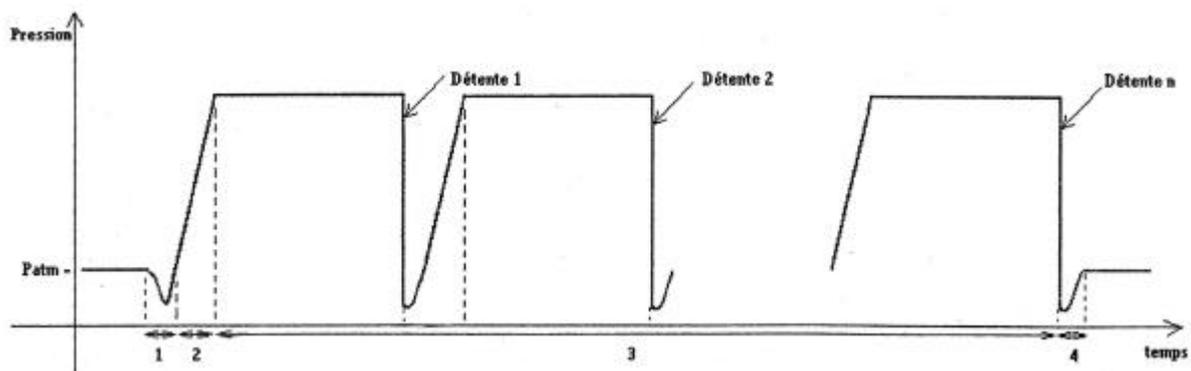


Illustration III-43. Evolution du niveau de pression lors d'un cycle de traitement par DIC : (1) vide initial ; (2) montée de la pression au niveau souhaité ; (3) maintien de la pression pendant une certaine fraction de temps, avec des détente successives, le cumul de toutes les fractions de temps correspond à la durée de traitement ; (4) remise à la pression atmosphérique au terme du nombre déterminé de cycles.

Au terme du traitement, la cellule de traitement est ramenée à la pression atmosphérique et la matière résiduelle solide ainsi que l'émulsion condensée sont séparément récupérées. L'éventualité d'un chauffage de la double enveloppe du réservoir à vide et d'une condensation dans un système

indépendant devrait permettre une distillation et une isolation des composantes de l'émulsion.

III-4.6.METHODOLOGIE DU PLAN D'EXPERIENCES

Etudier l'influence de plusieurs paramètres sur le résultat d'un phénomène ou d'un procédé requiert la réalisation d'un nombre d'expériences d'autant plus grand qu'est adopté un « design expérimental » simple réalisé en ne faisant varier que l'un des paramètres à chaque fois. Le nombre d'expériences à effectuer peut nettement diminuer par l'adoption de la méthodologie du plan d'expériences.

Cette méthodologie utilise une terminologie spécifique : « On appelle **facteur** toute série d'éléments de même nature qui peuvent être comparés au cours d'une même expérience ». Les facteurs sont des variables **quantitatives** ou éventuellement **qualitatives** ayant une influence sur la **variable réponse**. Un facteur comporte plusieurs états distincts ou **niveaux**. Chaque combinaison des niveaux des différents facteurs est dite « **traitement** ». Chaque traitement est appliqué à une **unité expérimentale** (ou essai) qui fera l'objet d'au moins une observation appelée **réponse observée** ou **mesurée**. Le nombre d'unités expérimentales sur lesquelles un traitement particulier est appliqué, correspond au nombre des **répétitions** de ce traitement » [122].

Tous nos facteurs sont des variables quantitatives, aussi nous avons pu utiliser la méthodologie des plans pour surfaces de réponses. Cette dernière a déjà été employée avec succès pour l'étude et l'optimisation de l'extraction des huiles essentielles [123-125].

Le plan d'expériences employé est un plan composite centré. Chaque facteur possède cinq niveaux ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$). Par ce type de plan, il est possible de quantifier les effets séparés, les interactions éventuelles et les effets quadratiques. L'analyse de ce plan permet de proposer un modèle qui prend la forme d'une équation polynomiale du 2^{ème} degré. A partir de ces équations, nous pouvons tracer les surfaces de réponse et les courbes d'iso-réponses. L'équation prend la forme suivante :

$$\text{Équation III-2 : } Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j$$

dans laquelle Y est la réponse ; β_0 , β_i , β_{ii} et β_{ij} sont les coefficients de régression ; X_i et X_j sont les facteurs (dans notre cas ce sont les paramètres opératoires de la DIC) ; et k est le nombre de facteurs.

Dans un plan composite centré, le plan factoriel (niveaux $+1$ et -1) s'enrichit de répétitions au centre (niveau 0), qui évaluent la répétabilité des essais et des unités expérimentales à l'extérieur du domaine (niveaux $+\alpha$ et $-\alpha$), appelés points axiaux. Ces derniers sont situés à une distance α du centre (niveau 0). La valeur de α est déterminée par le nombre de facteurs (k), selon la formule :

$$\text{Équation III-3 : } \alpha = \sqrt[4]{2k}$$

Dans le cas de deux facteurs, $\alpha = 1, 4142$

Le plan factoriel complet (incomplet si le nombre de facteur est supérieur à 5) génère un certain nombre d'essais, soit 2^k .

Les points axiaux sont toujours au nombre de 2 pour un facteur, donc le nombre d'essais est de $2k$.

Nous avons à fixer le nombre de points au centre, N_0 .

Le nombre d'expériences à mener est donné par la formule suivante : $2k + 2^k + N_0$

k étant le nombre de paramètres

N_0 étant le nombre de répétitions réalisées avec les conditions « centrales ».

Nous avons utilisé Le logiciel Statgraphics en vue de générer ce type de plan composite centré et fournir les différentes unités expérimentales à effectuer. Une fois ces essais réalisés, le tableau de données sera complété avec les réponses obtenues ; le logiciel est alors en mesure de calculer l'influence des facteurs et identifier leurs interactions éventuelles, les traduire en termes de modèle dont il évalue la pertinence et avec lequel il construit les surfaces de réponse.

III-4.7.ETUDE DE LA MATIERE RESIDUELLE OBTENUE PAR TRAITEMENT DIC

Nous avons étudié la matière première avant et après traitement par la technique DIC. Nous avons mesuré les masses volumiques puis réalisé des observations à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

III-4.7.a. LES MESURES DES MASSES VOLUMIQUES

III-4.7.a.i. La masse volumique intrinsèque

Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un pycnomètre, modèle ACCUPYC 1330, de Micromeritics. La cellule utilisée avait un volume de $3,5 \text{ cm}^3$. L'appareil a été calibré, à 20 °C , à l'aide d'une sphère de $2,425055 \text{ cm}^3$.

III-4.7.a.ii. La masse volumique apparente

Cette mesure a été réalisée en suivant le protocole établi par N. Louka en 1996 [126]. La masse volumique est calculée en mesurant le volume occupé par quelques grammes de matière première, traitée ou non, immergés dans un bain de poudre fine (catalyseur de cracking, diamètre $80 \mu\text{m}$), qui ne diffuse pas dans les échantillons. Ce volume est déterminé par mesure de la différence de masse d'un système à volume constant. L'homogénéisation de l'état de la poudre est assurée par un dispositif de tapotage.

Le volume constant est obtenu l'aide d'une éprouvette graduée de 25 ml. Dans cette dernière, nous avons placé l'échantillon et ajouté autant de poudre que nécessaire afin d'obtenir, au terme de la série de tapotages, un

volume constant de 25 ml. L'ensemble éprouvette, poudre avec ou sans échantillon, a été pesé.

L'essai sans échantillon nous a permis de connaître la masse volumique de la poudre, soit r_{poudre} . La masse de l'échantillon a été mesurée par pesée, soit $m_{échantillon}$.

La masse volumique du produit est donnée par la formule :

$$r_{échantillon} = r_{poudre} \left[\frac{m_{échantillon}}{\Delta m} \right]$$

où $\Delta m = m_1 - m_2$,

m_1 étant la masse du volume constant (25 ml) de poudre sans échantillon.

m_2 étant la masse du complément en poudre versé sur le produit pour atteindre ce même volume.

III-4.7.b. L'OBSERVATION EN MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Ces observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage, modèle FEI Quanta 200F, commercialisé par la société Philips, appartenant au Centre Commun d'Analyse de l'Université de La Rochelle. Ces observations ont été réalisées sous vide partiel, selon des grossissements adaptés, spécifiés dans les documents présentés.

III-4.8. REFERENCES

122. J-J. Daubin et C. Duby, Techniques mathématiques pour l'industrie agroalimentaire. Tec & Doc, Paris, Londres, New-York, 2002.
123. S. Sonsuzer, S. Sahin and L. Yilmaz, Optimization of supercritical CO₂ extraction of *Thymbra spicata* oil. The Journal of Supercritical Fluids, 30, 189-199, 2004.
124. S-A. Rezzoug, C. Boutekedjiret and K. Allaf, Optimization of operating conditions of rosemary essential oil extraction by a fast controlled pressure drop process using response surface methodology. Journal of Food Engineering, 71, 9-17, 2005.
125. L. H. Chang, T. T. Jong, H. S. Huang, Y. F. Nien, C. M. J. Chang, Supercritical carbon dioxide extraction of turmeric oil from *Curcuma longa* Linn. And purification of turmerones. Separation and Purification Technology, 47, 119-125, 2006.
126. N. Louka, Maîtrise de la qualité des produits agro-alimentaires séchés ; modification texturale et réduction du coût énergétique par Détente Instantanée Contrôlée «DIC» vers le vide. Conception et réalisation d'un nouveau procédé industriel. Thèse de doctorat, 1996.

PARTIE IV
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE IV-1. LE LAVANDIN

IV-1.1. INFLUENCE DE LA DUREE DE TRAITEMENT ET DE LA PRESSION

IV-1.1.a. CHOIX DES PARAMETRES

Le nombre de paramètres opératoires de l'opération de DIC est très important ; il s'agit de la pression de vapeur d'eau, du nombre de détentes, de la durée du traitement, de l'humidité, etc..... Afin d'étudier ces influences, nous avons utilisé la méthode des plans d'expériences. Les paramètres envisageables sont nombreux Mais notre matière première est d'origine végétale et présente donc une certaine hétérogénéité. Par ailleurs, la réhumidification est souvent difficile à mettre en œuvre, peut accentuer l'hétérogénéité initiale et pourrait provoquer des modifications chimiques ou physiques de la matière première. En conséquence nous avons choisi de limiter le nombre de paramètres et de sélectionner les paramètres les plus significatifs : la pression et le temps de traitement.

IV-1.1.b. CHOIX DES DOMAINES

Le choix des domaines concernant ces deux paramètres a été induit de travaux antérieurs, sur différentes essences de bois [127] et sur le romarin [128]. Pour la pression, nous avons une limite imposée par l'installation, qui est un maximum de 5.10^5 Pa (pression relative). La cellule de traitement DIC est toujours placée sous vide avant de procéder au traitement, donc notre limite maximale de pression absolue est de 6.10^5 Pa. Nous avons choisi les valeurs extrêmes de pression afin de couvrir au maximum le domaine possible (de 0 à 6.10^5 Pa). L'extraction de l'huile essentielle de lavandin, par les méthodes classiques, nécessite plusieurs heures. Il était donc pertinent d'étudier la possibilité de réaliser la même opération mais en quelques minutes. Le domaine de temps se situe entre 61 et 479 secondes et celui de la pression entre $1,4.10^5$ et $5,6.10^5$ Pa.

	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Temps (secondes)	61	122	270	418	479
Pression (Pascal)	$1,4.10^5$	2.10^5	$3,5.10^5$	5.10^5	$5,6.10^5$

Illustration IV-1. Domaine de variation dans le plan d'expériences.

Avec deux paramètres, ayant chacun cinq niveaux, quatre combinaisons sont possibles, ainsi que quatre points axiaux ; nous considérons un nombre de répétitions quatre répétitions. Au total nous obtenons 12 points à réaliser.

	Temps (secondes)	Pression (Pascal)
1	270	$1,4.10^5$
2	418	2.10^5
3, 9, 11, 12	270	$3,5.10^5$
4	270	$5,6.10^5$
5	122	5.10^5
6	479	$3,5.10^5$
7	122	2.10^5
8	418	5.10^5
10	61	$3,5.10^5$

Illustration IV-2. Points de traitement dans le plan d'expériences.

IV-1.1.c. CHOIX DES REPONSES

Chaque point réalisé lors du plan d'expérience est susceptible de nous donner une réponse : rendement, composition de l'extrait, composition de la matière résiduelle, etc. Nous aurions pu étudier l'extrait obtenu par le traitement DIC et recueilli à la sortie de la cuve à vide. Mais, lors de chaque essai nous ne pouvons traiter qu'une quantité limitée de matière première, générant donc peu d'huile essentielle. Par ailleurs cette quantité d'huile essentielle avait une grande probabilité d'adhérer aux parois de la cuve à vide (au moins partiellement). Ceci aurait faussé la réponse pour le point, mais aussi pour les points suivants faute d'une procédure de nettoyage fastidieuse. Nous avons donc choisi de concentrer notre analyse sur la matière résiduelle.

Cette matière résiduelle a subi une extraction par solvant. A partir de ce point nous avons eu deux possibilités :

- faire une analyse directe par chromatographie en phase gazeuse,
- pratiquer une évaporation totale du solvant pour séparer l'huile essentielle.

Nous avons testé la deuxième solution. Mais les résultats n'ont pas été satisfaisants. Nous avons donc opté pour la première solution : analyse directe de l'échantillon par chromatographie en phase gazeuse.

Pour chaque essai, nous avons récupéré la matière résiduelle après le traitement DIC. Cette matière première (prise d'essai de 4 g) a subi une extraction par solvant (75 ml de chloroforme), pendant 2 heures (115 minutes d'immersion, suivies de 15 minutes de « rinçage »). Cette opération a été réalisée à l'aide de l'appareil d'extraction de type Randall. Un échantillon de chaque extraction a été analysé par chromatographie en phase gazeuse. L'aire des 22 composés, identifiés lors de la cinétique d'extraction par solvant, a été calculée. Par comparaison avec l'aire des pics relevée pour la matière première non traitée, nous avons établi l'efficacité de l'extraction. Les réponses de notre plan d'expériences sont donc le taux d'extraction pour chacun des 22 composés. Cette analyse statistique nous a permis d'identifier les effets respectifs de la pression et du temps de traitement.

Nous avons effectué deux plans distincts PE1 et PE2. Chacun des douze points de ces deux plans a été injecté à deux reprises pour l'analyse chromatographique. Le résultat final est la moyenne des deux injections, mais les deux plans ont été traités séparément afin d'être comparés. Les points de référence, c'est-à-dire la matière première non traitée, ont été constitués par les deux essais de deux heures réalisés lors de la cinétique d'extraction par solvant.

IV-1.1.d. RESULTATS : LES EFFETS DE LA PRESSION ET DU TEMPS DE TRAITEMENT

Les composés 1, 13 et 17 ne donnent pas de réponse. Leur extraction est totale quels que soient le niveau de pression et le temps de traitement. L'ensemble des autres composés donne une réponse.

Pour les autres composés, les résultats des plans PE 1 par rapport à MP I, PE 1 par rapport à MP II, PE 2 par rapport à MP I et PE 2 par rapport à MP II sont très semblables. Nous avons donc décidé de faire un commentaire commun.

Les diagrammes de Pareto nous indiquent l'influence de chaque facteur et leur caractère significatif ou non. Nous avons choisi un niveau de confiance de 95% (matérialisé par la barre verticale dans les diagrammes de Pareto).

Pour la majorité des composés, la pression est le facteur ayant la plus grande influence et son influence est toujours significative. Seuls les composés 8 et 9, dans les plans PE1 par rapport à MP I et par rapport à MP II, présentent le facteur pression comme facteur principal mais non significatif. Dans tous les cas où le facteur pression est le plus influent, le facteur temps a aussi une grande importance et est significatif, sauf dans le cas des composés 2, 8, 9 et 10.

Pour les composés 5, 6, 21 et 22, le temps est le facteur le plus influent. De plus son influence est toujours significative. Il faut noter que le facteur pression reste malgré tout très influent et toujours significatif également.

L'ensemble de ces conclusions est précisé par les courbes des effets séparés des deux paramètres.

Dans tous les cas, excepté le composé 9, plus la pression est élevée et plus le taux d'extraction est fort. Pour les composés 8, 10, 11 et 14, lors de l'augmentation de la pression, le taux d'extraction semble atteindre un maximum. Pour le composé 9, nous avons la situation inverse : plus la pression augmente, plus l'extraction est faible. Ce résultat s'explique certainement par des difficultés d'intégration pour ce composé au niveau du chromatogramme. Toutefois, quand la pression s'élève, le taux d'extraction atteint un minimum à partir duquel ce taux augmente à nouveau. Cette tendance est nettement visible pour les plans PE 1 par rapport à MP I et MP II, moins marquée dans le cas des plans PE 2 par rapport à MP I et MP II.

Dans la plupart des composés, plus la durée de traitement augmente, plus le taux d'extraction est élevé. Dans le cas des composés 8, 10, 11 et 14, le facteur temps présente un maximum. Pour les composés 2 et 9, le facteur temps semble avoir peu ou pas d'influence.

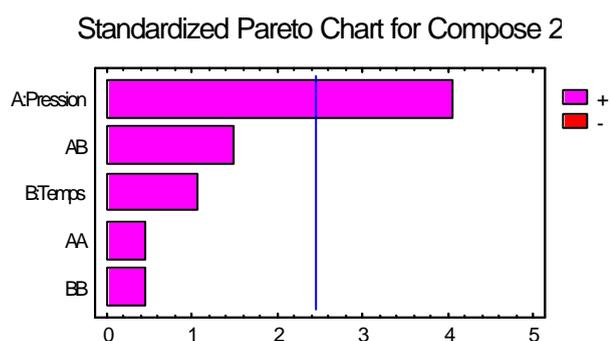


Illustration IV-3. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composé 2. PE 1 par rapport à MP I.

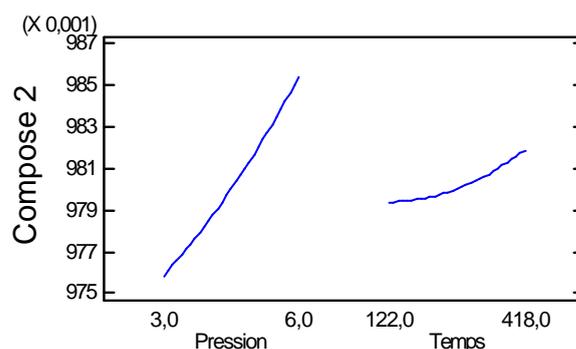


Illustration IV-4. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composé 2. PE 1 par rapport à MP I.

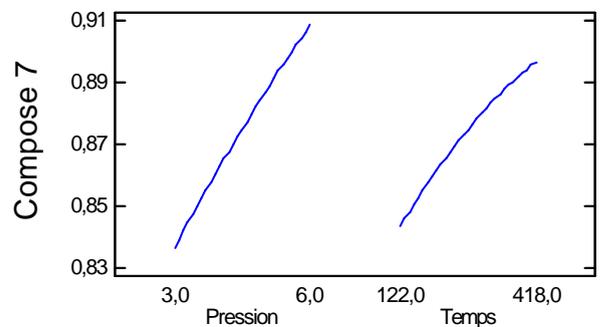
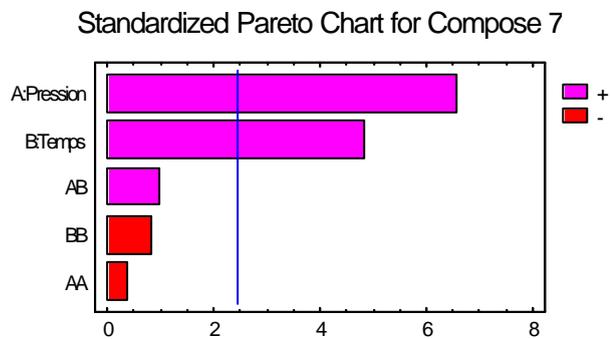
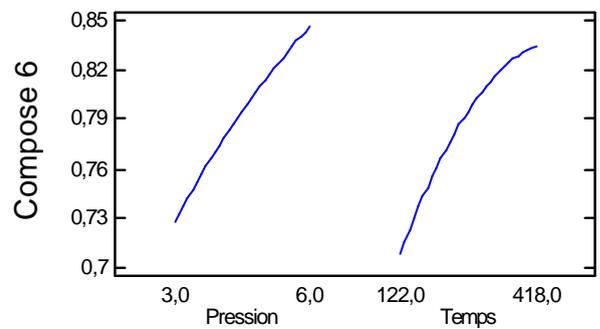
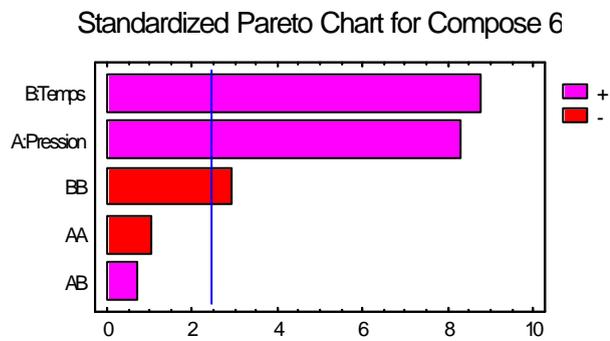
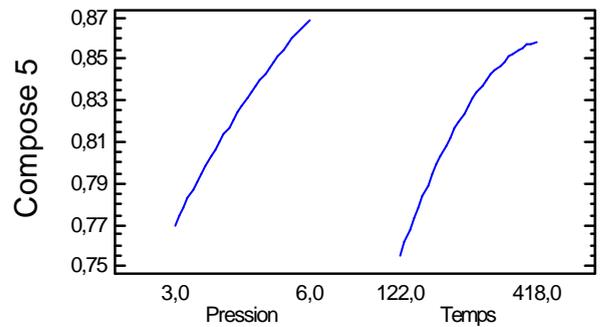
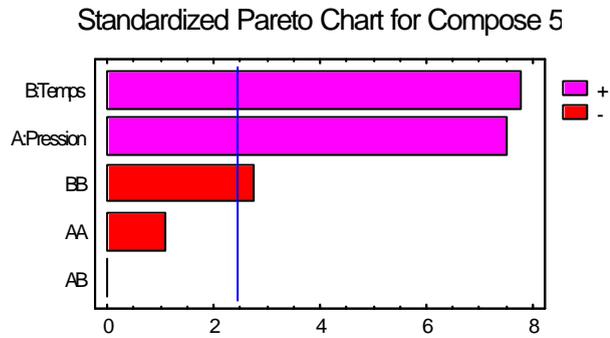
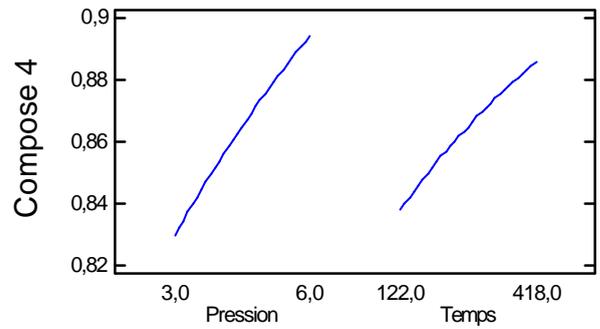
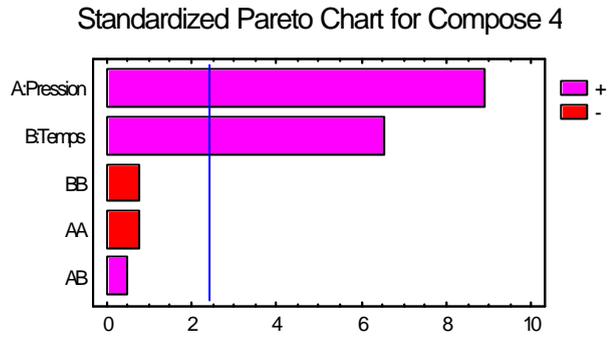
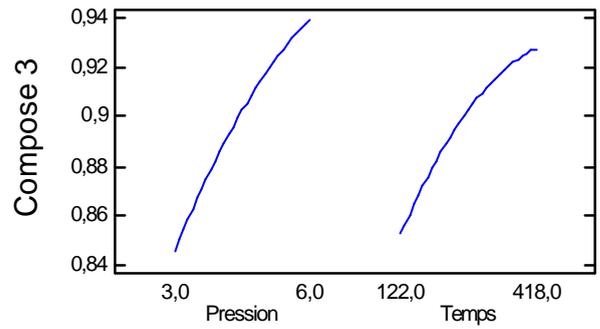
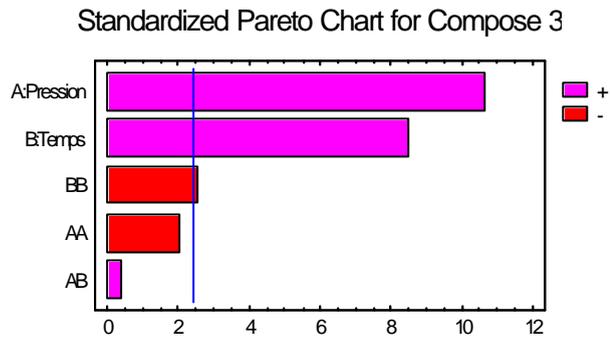
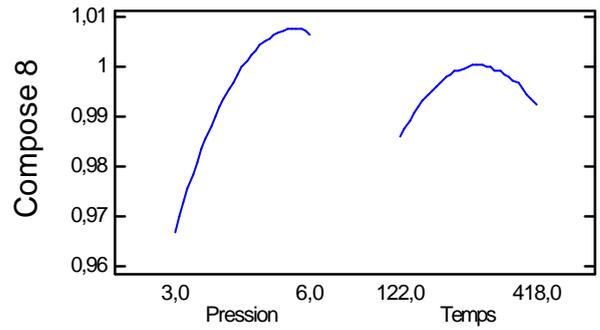
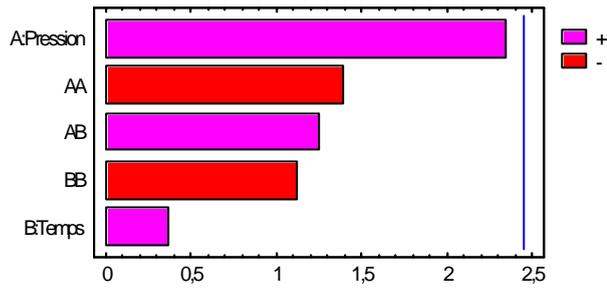


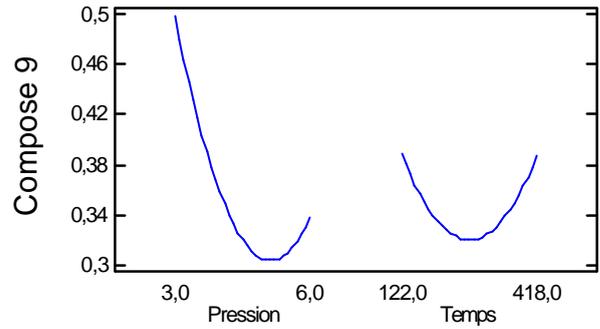
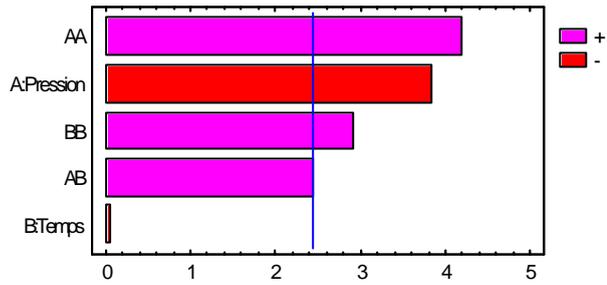
Illustration IV-5. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. PE 1 par rapport à MP I.

Illustration IV-6. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. PE 1 par rapport à MP I.

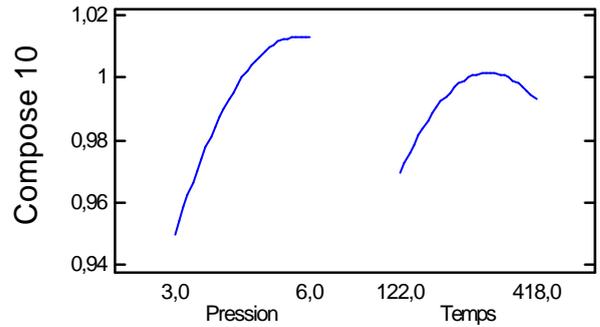
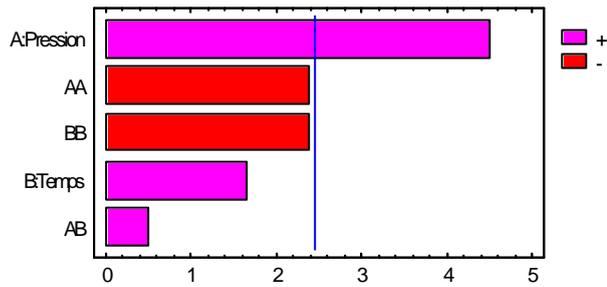
Standardized Pareto Chart for Compose 8



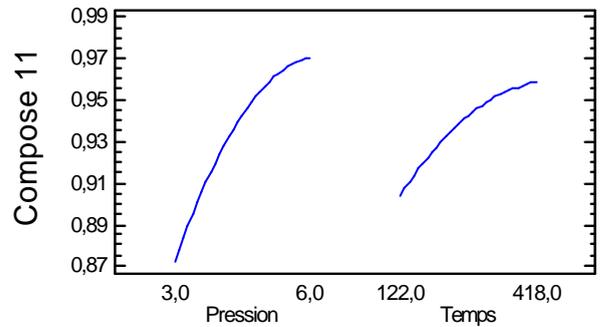
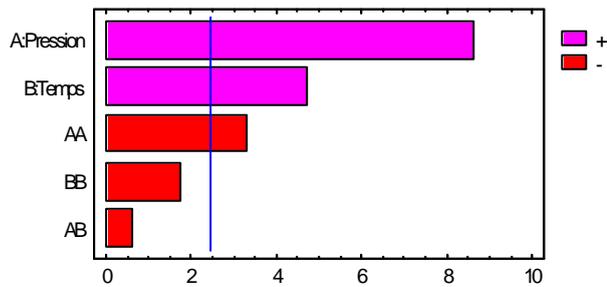
Standardized Pareto Chart for Compose 9



Standardized Pareto Chart for Compose 10



Standardized Pareto Chart for Compose 11



Standardized Pareto Chart for Compose 12

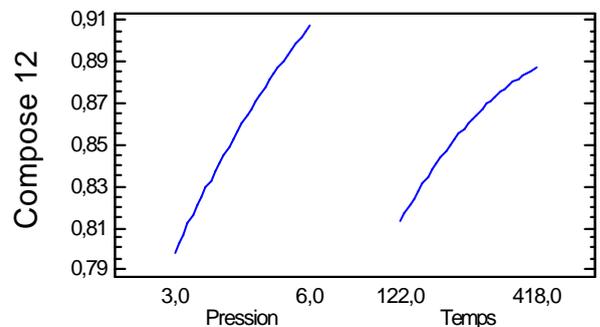
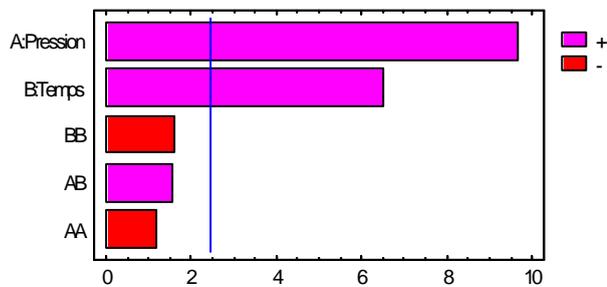
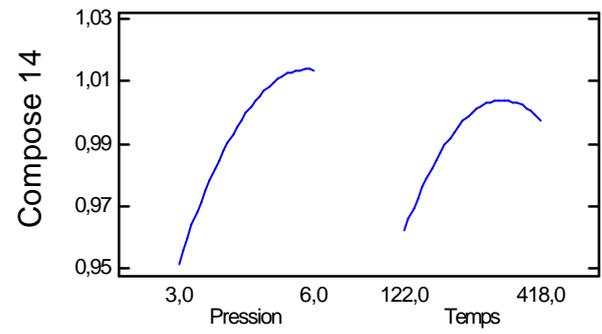
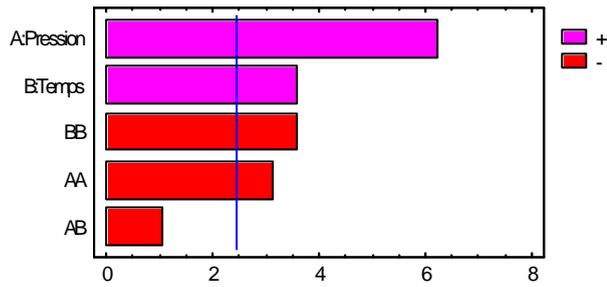


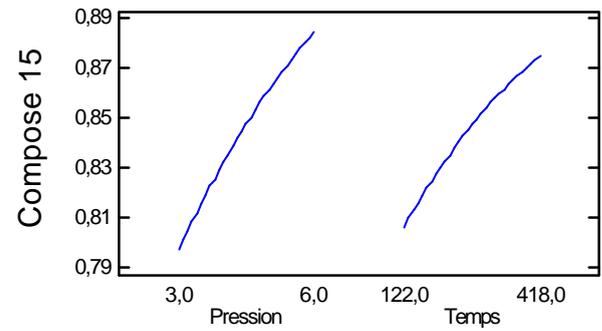
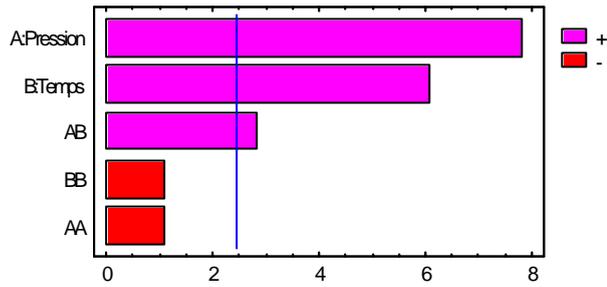
Illustration IV-7. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. PE 1 par rapport à MP I.

Illustration IV-8. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. PE 1 par rapport à MP I.

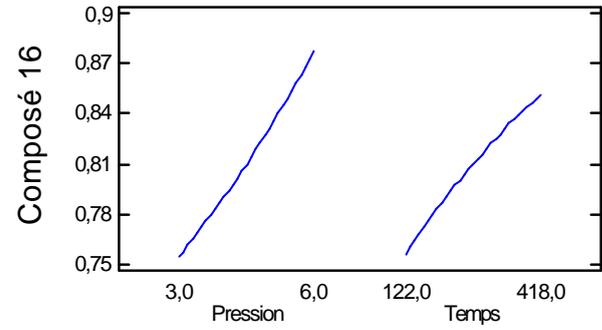
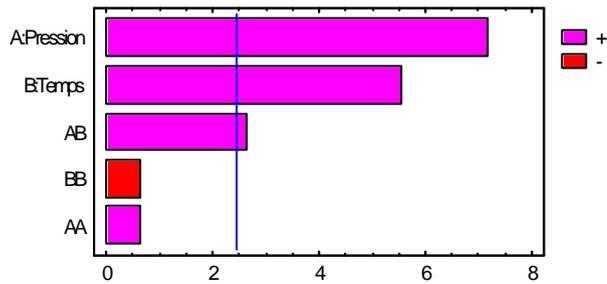
Standardized Pareto Chart for Compose 14



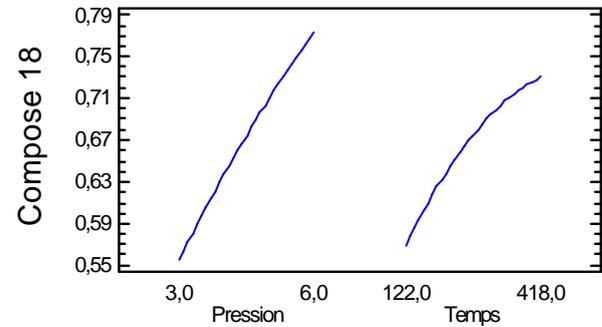
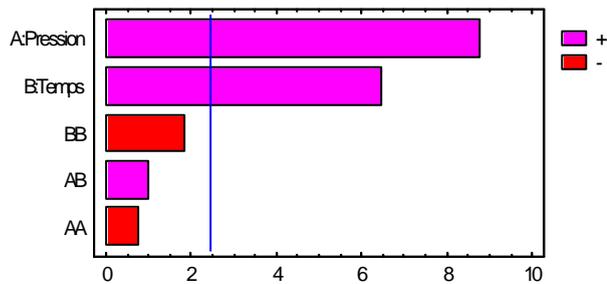
Standardized Pareto Chart for Compose 15



Standardized Pareto Chart for Composé 16



Standardized Pareto Chart for Compose 18



Standardized Pareto Chart for Compose 19

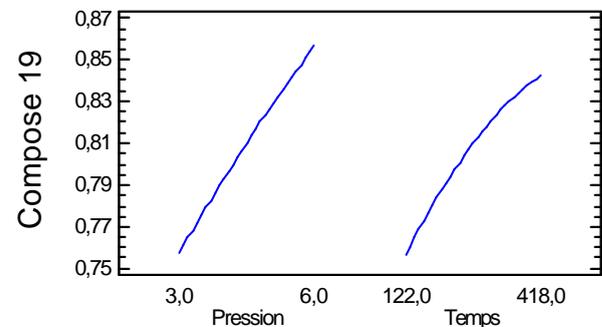
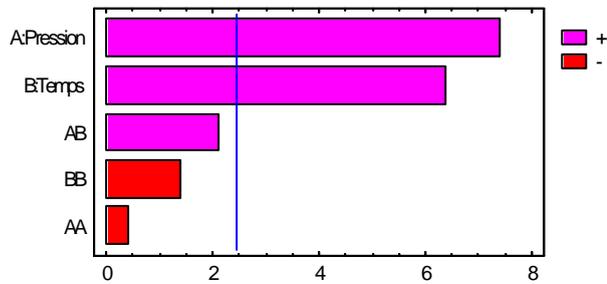
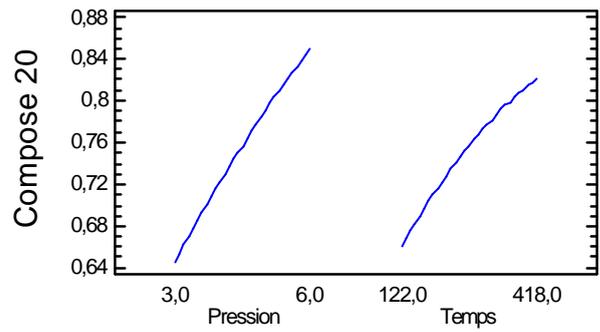
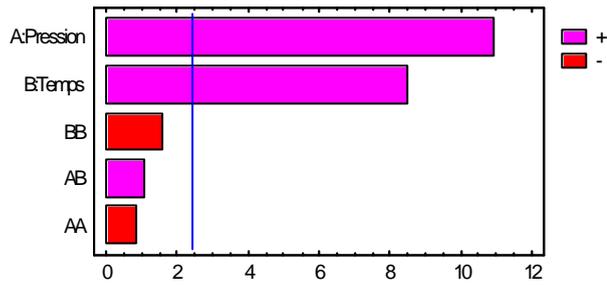


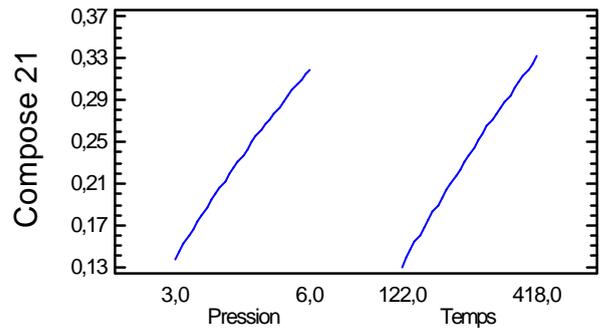
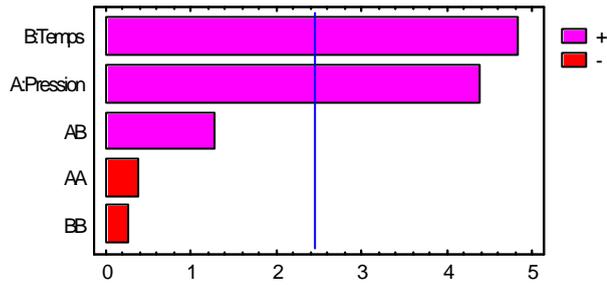
Illustration IV-9. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 14 à 16, 18 et 19. PE 1 par rapport à MP I.

Illustration IV-10. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 14 à 16, 18 et 19. PE 1 par rapport à MP I.

Standardized Pareto Chart for Compose 20



Standardized Pareto Chart for Compose 21



Standardized Pareto Chart for Compose 22

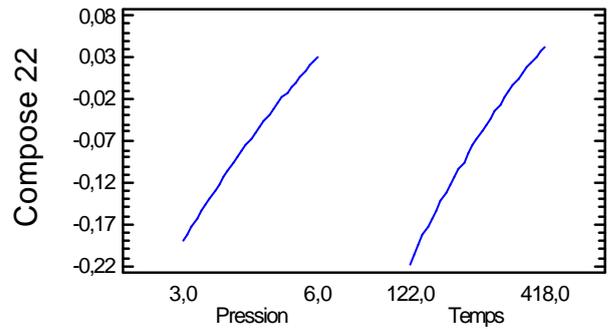
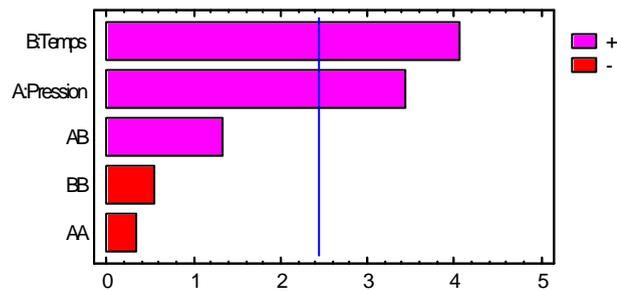


Illustration IV-11. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 20 à 22. PE 1 par rapport à MP I.

Illustration IV-12. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 20 à 22. PE 1 par rapport à MP I.

Standardized Pareto Chart for Compose 2

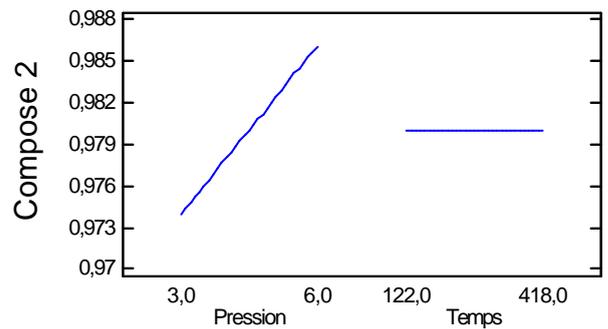
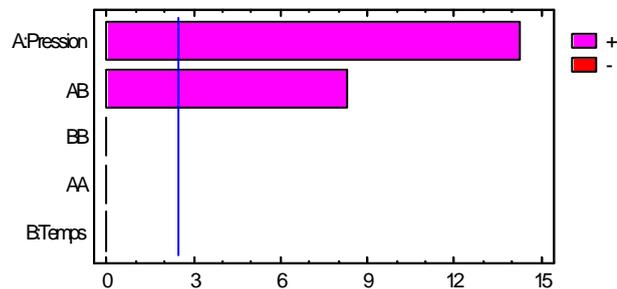
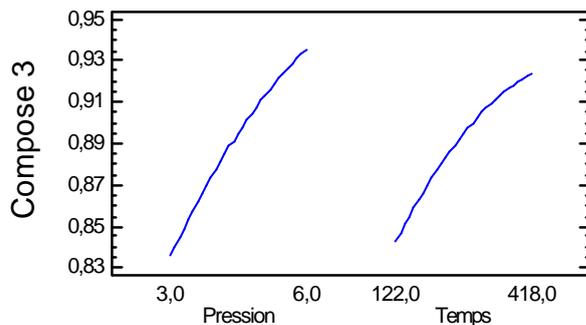
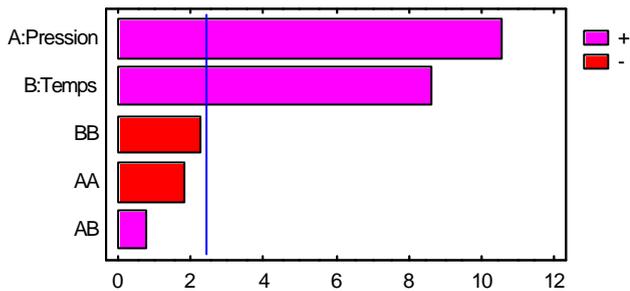


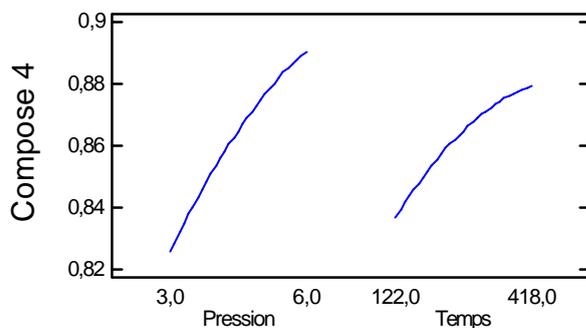
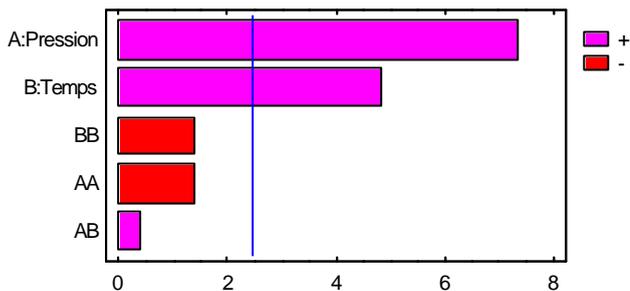
Illustration IV-13. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composé 2. PE 1 par rapport à MP II.

Illustration IV-14. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composé 2. PE 1 par rapport à MP II.

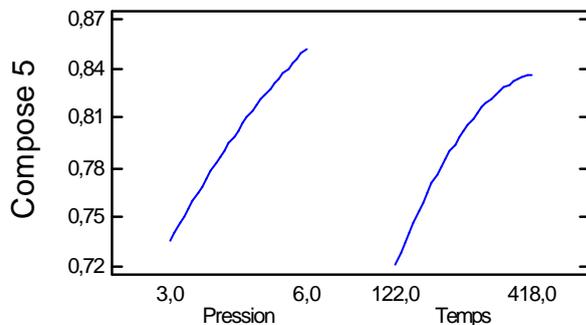
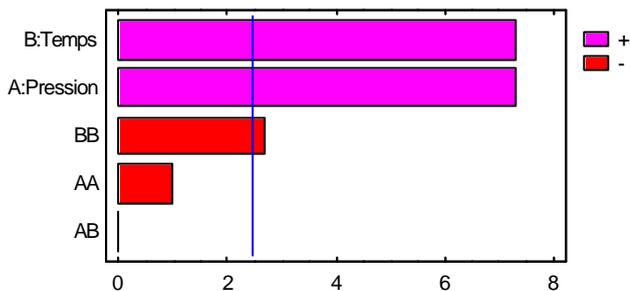
Standardized Pareto Chart for Compose 3



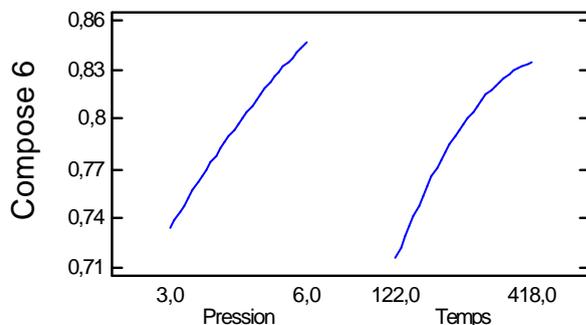
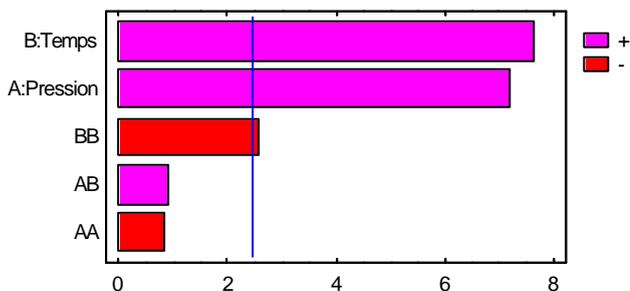
Standardized Pareto Chart for Compose 4



Standardized Pareto Chart for Compose 5



Standardized Pareto Chart for Compose 6



Standardized Pareto Chart for Compose 7

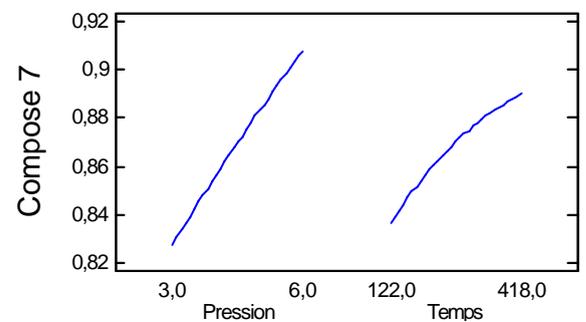
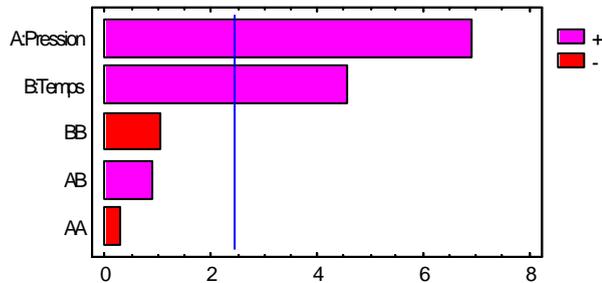
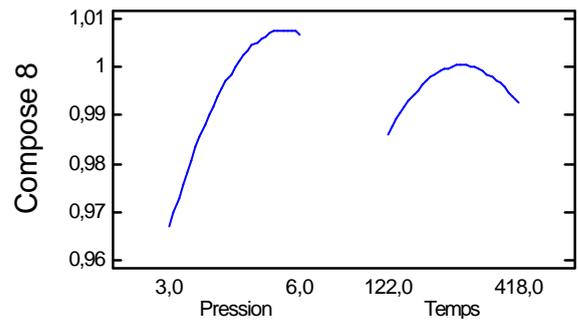
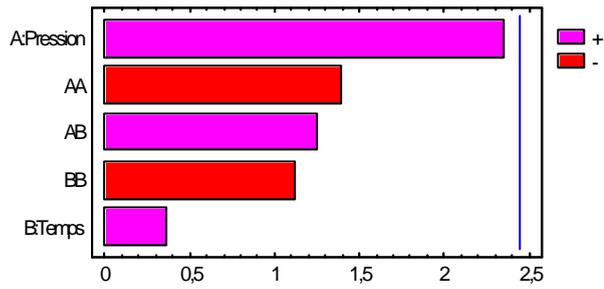


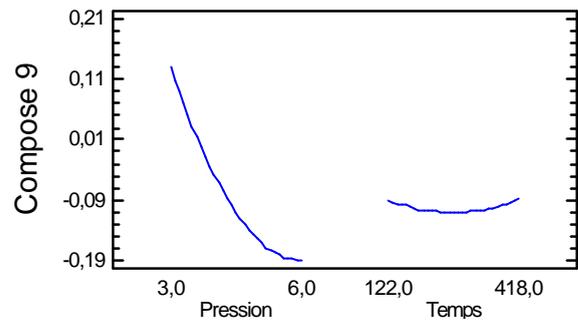
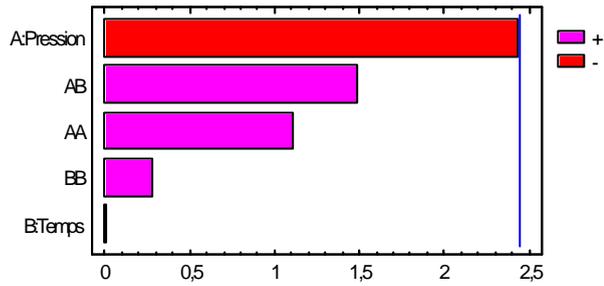
Illustration IV-15. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. PE 1 par rapport à MP II.

Illustration IV-16. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. PE 1 par rapport à MP II.

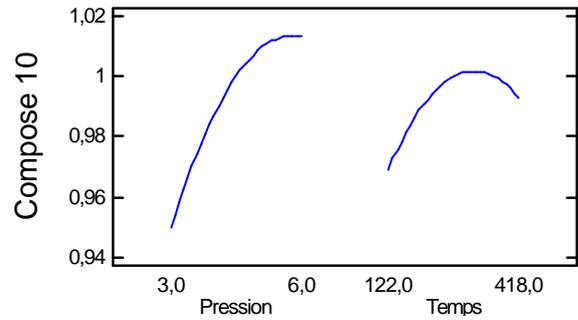
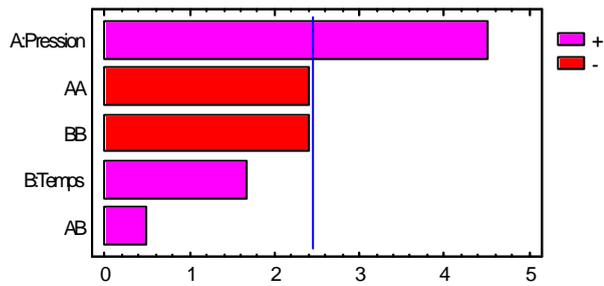
Standardized Pareto Chart for Compose 8



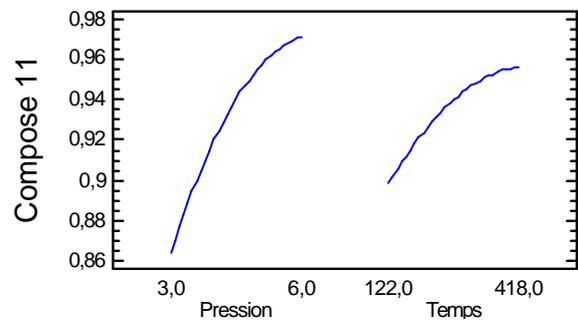
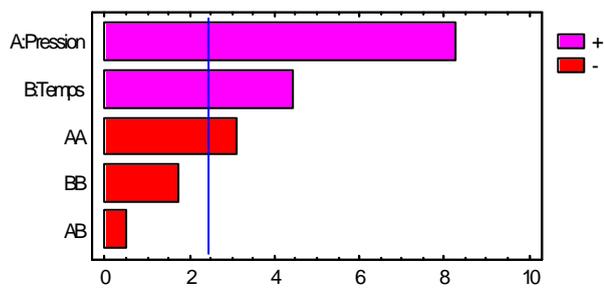
Standardized Pareto Chart for Compose 9



Standardized Pareto Chart for Compose 10



Standardized Pareto Chart for Compose 11



Standardized Pareto Chart for Compose 12

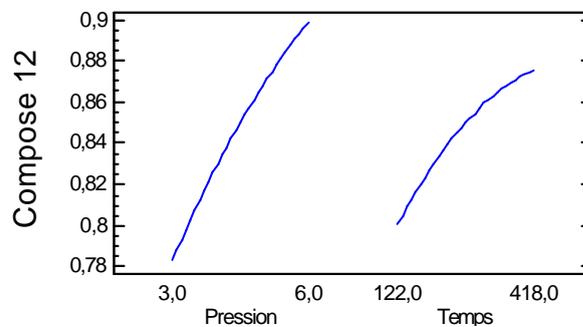
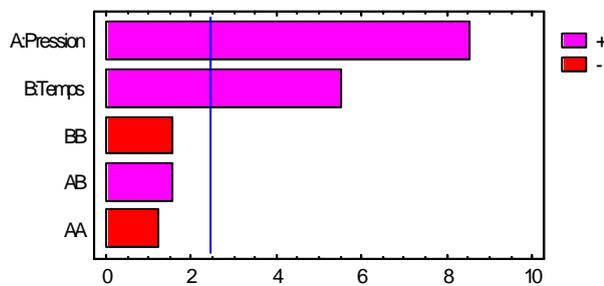
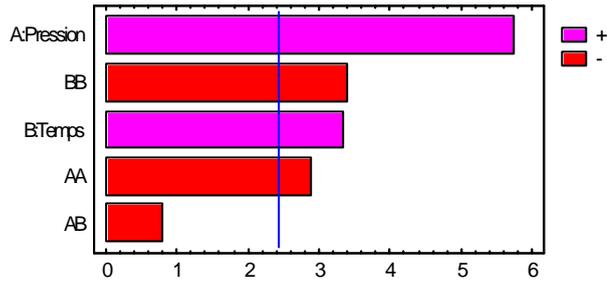


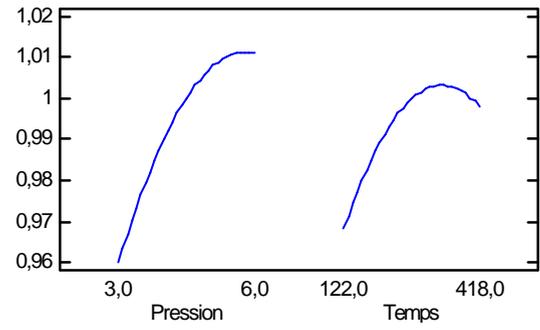
Illustration IV-17. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. PE 1 par rapport à MP II.

Illustration IV-18. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. PE 1 par rapport à MP II.

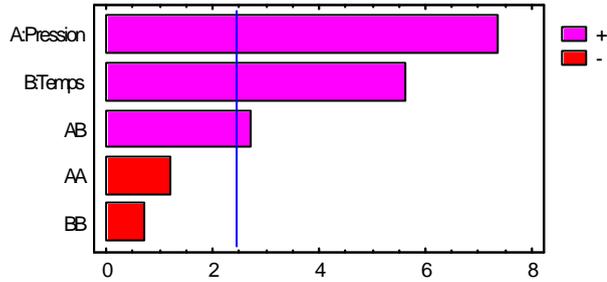
Standardized Pareto Chart for Composé 14



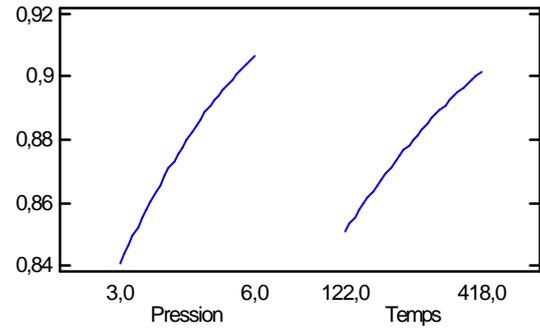
Composé 14



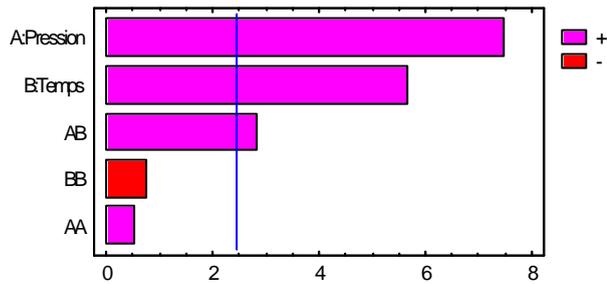
Standardized Pareto Chart for Composé 15



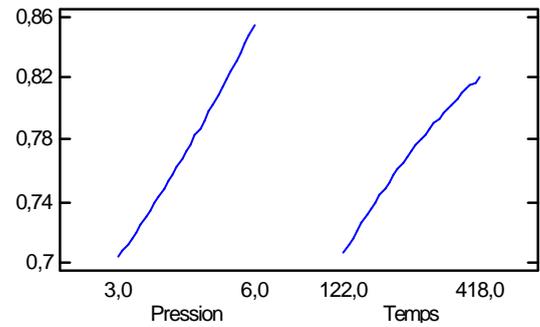
Composé 15



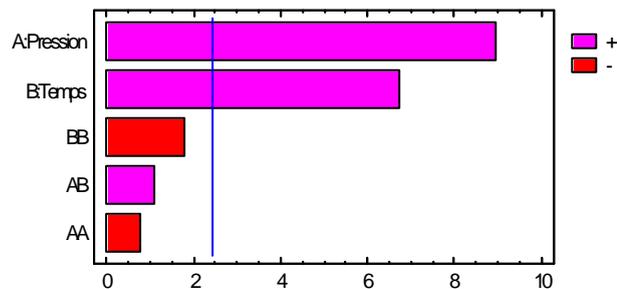
Standardized Pareto Chart for Composé 16



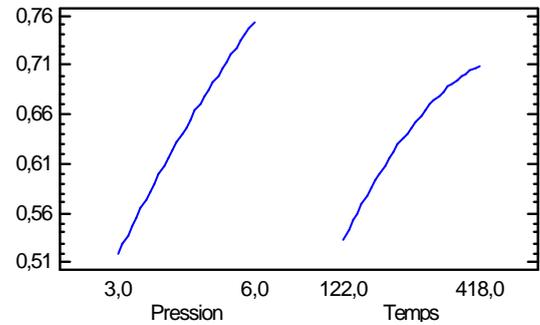
Composé 16



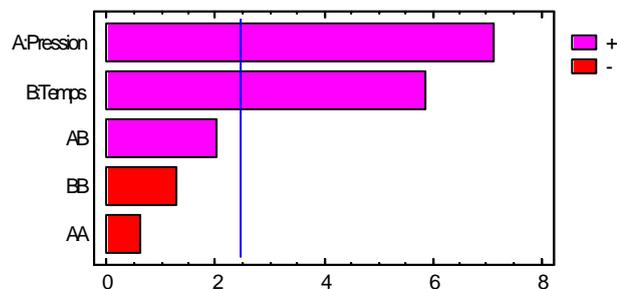
Standardized Pareto Chart for Composé 18



Composé 18



Standardized Pareto Chart for Composé 19



Composé 19

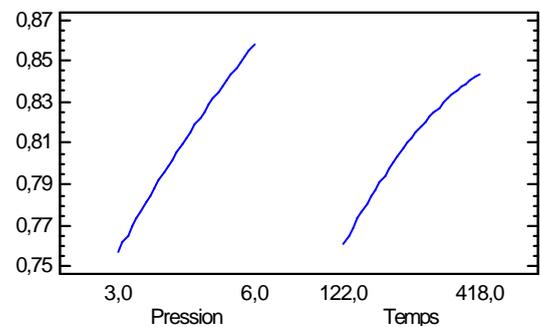
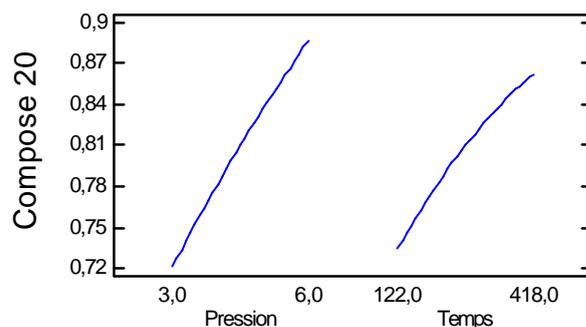
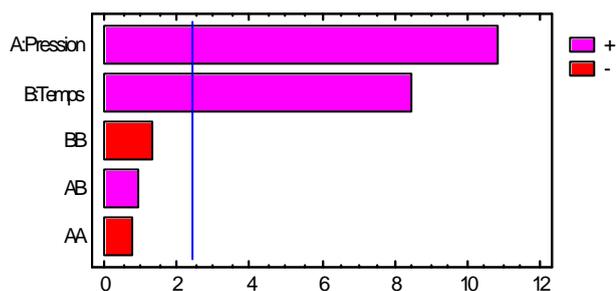


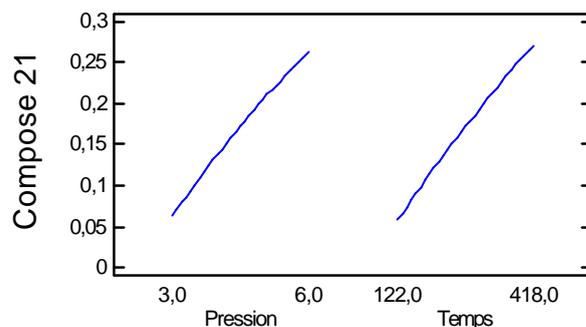
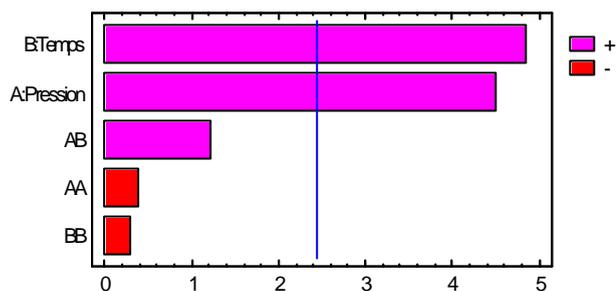
Illustration IV-19. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 14 à 16, 18 et 19. PE 1 par rapport à MP II.

Illustration IV-20. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 14 à 16, 18 et 19. PE 1 par rapport à MP II.

Standardized Pareto Chart for Compose 20



Standardized Pareto Chart for Compose 21



Standardized Pareto Chart for Compose 22

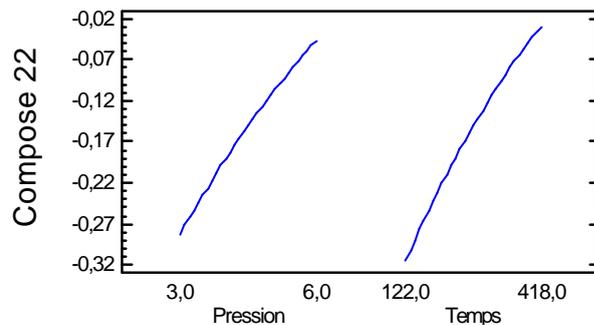
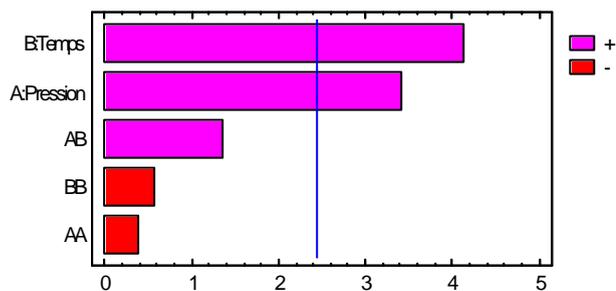


Illustration IV-21. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 20 à 22. PE 1 par rapport à MP II.

Illustration IV-22. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 20 à 22. PE 1 par rapport à MP II.

Standardized Pareto Chart for Compose 2

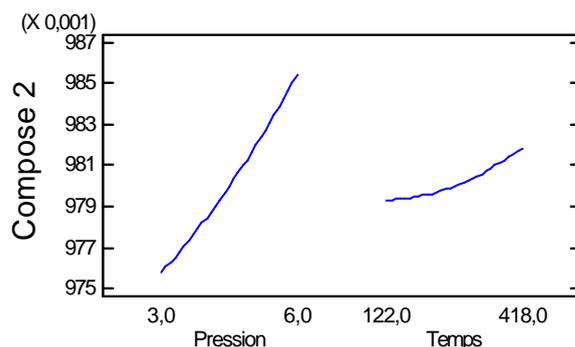
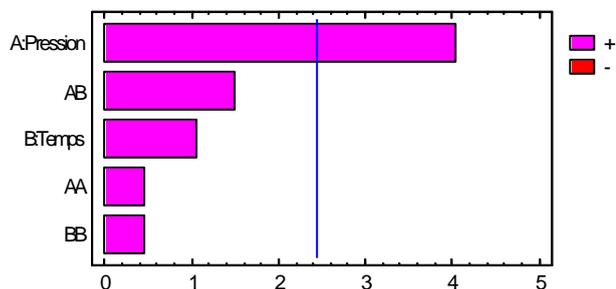
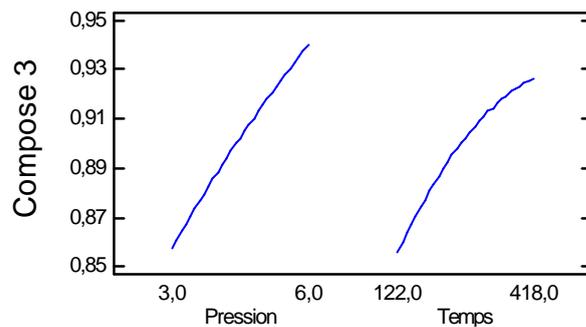
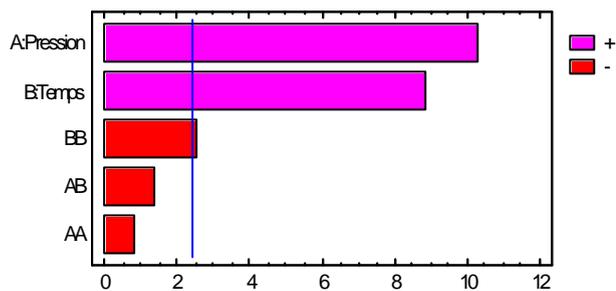


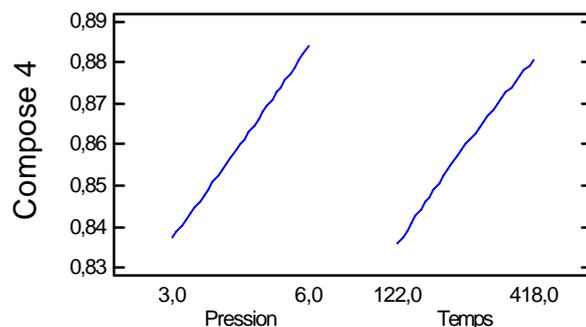
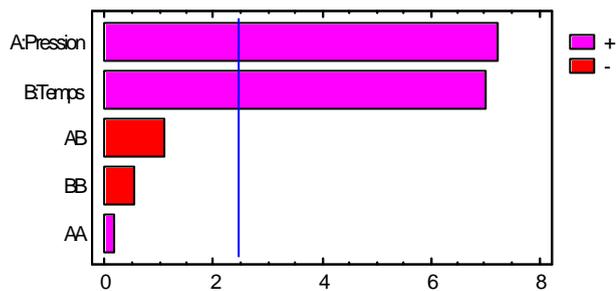
Illustration IV-23. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 2. PE 2 par rapport à MP I.

Illustration IV-24. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 2. PE 2 par rapport à MP I.

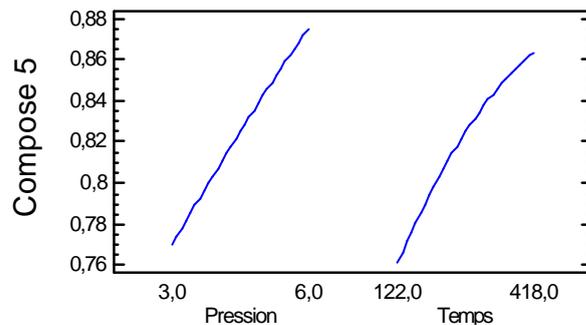
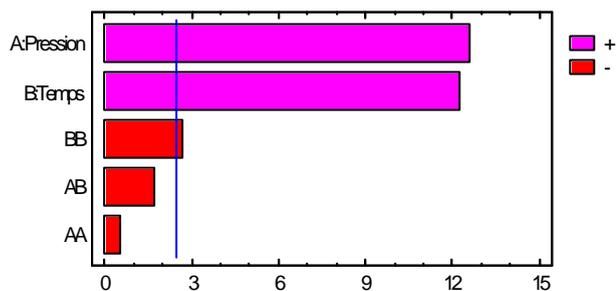
Standardized Pareto Chart for Compose 3



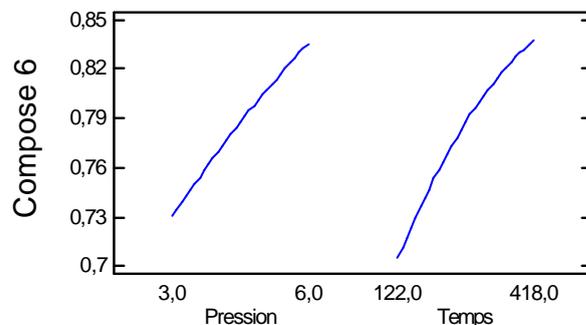
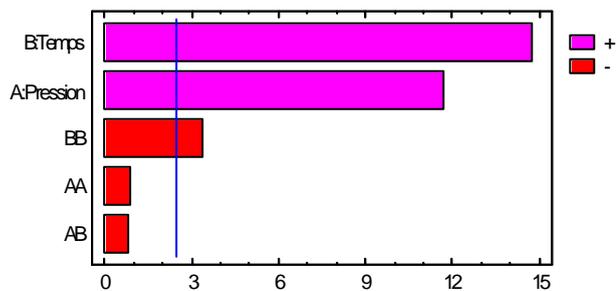
Standardized Pareto Chart for Compose 4



Standardized Pareto Chart for Compose 5



Standardized Pareto Chart for Compose 6



Standardized Pareto Chart for Compose 7

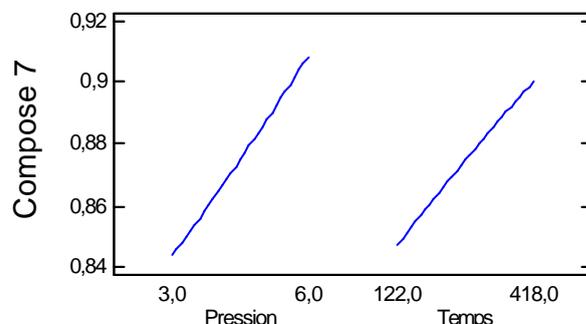
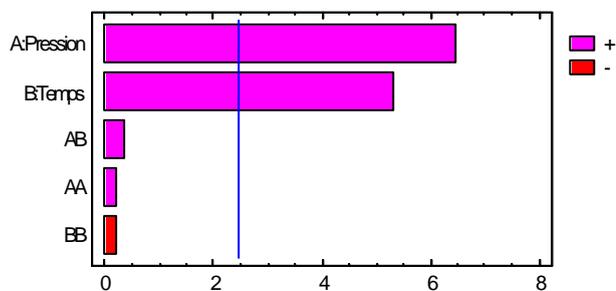
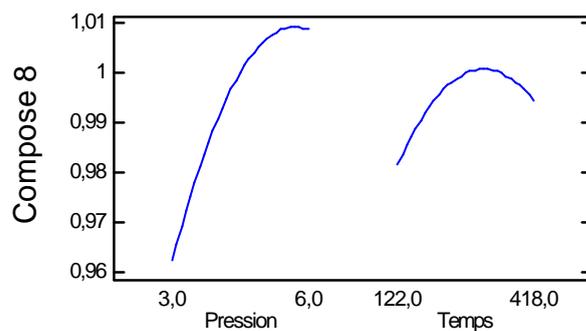
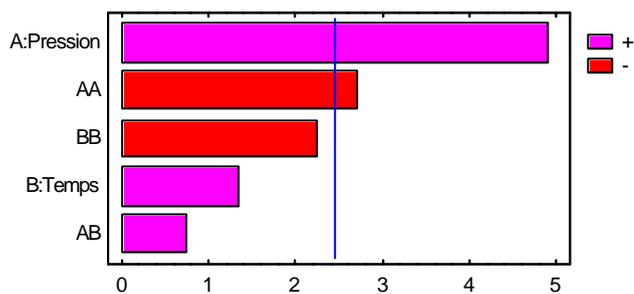


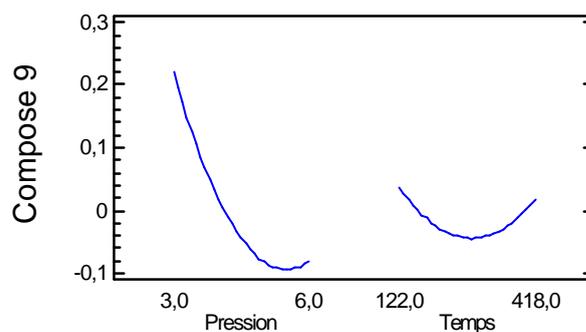
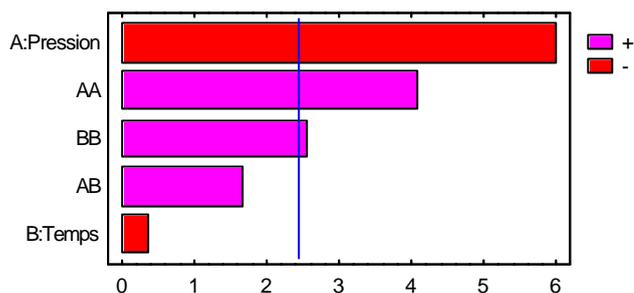
Illustration IV-25. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. PE 2 par rapport à MP I.

Illustration IV-26. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. PE 2 par rapport à MP I.

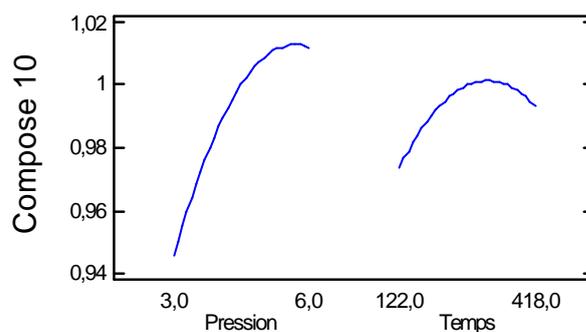
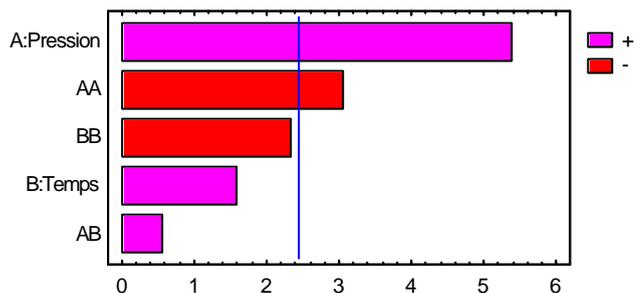
Standardized Pareto Chart for Compose 8



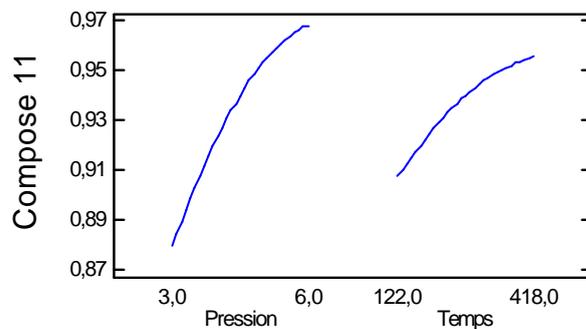
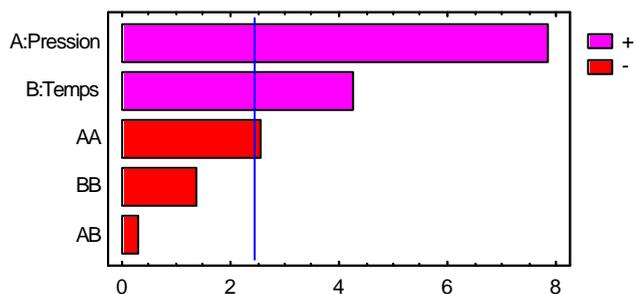
Standardized Pareto Chart for Compose 9



Standardized Pareto Chart for Compose 10



Standardized Pareto Chart for Compose 11



Standardized Pareto Chart for Compose 12

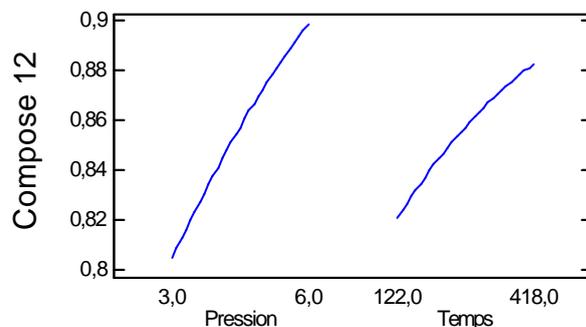
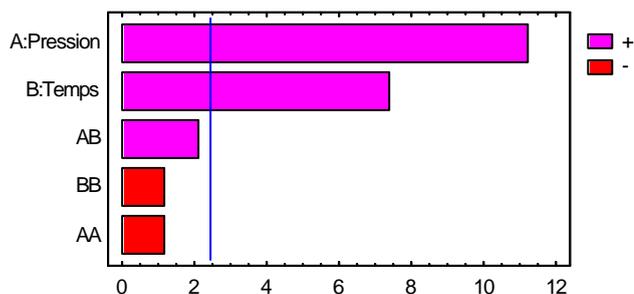
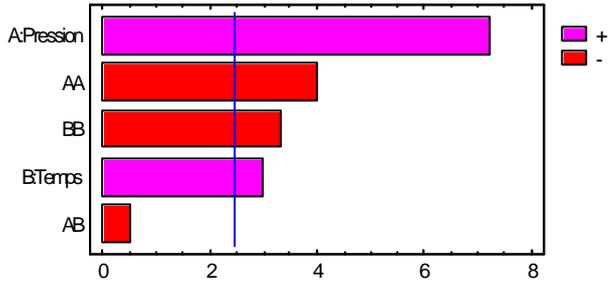


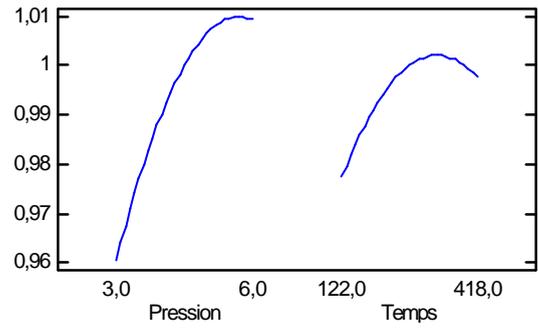
Illustration IV-27. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. PE 2 par rapport à MP I.

Illustration IV-28. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. PE 2 par rapport à MP I.

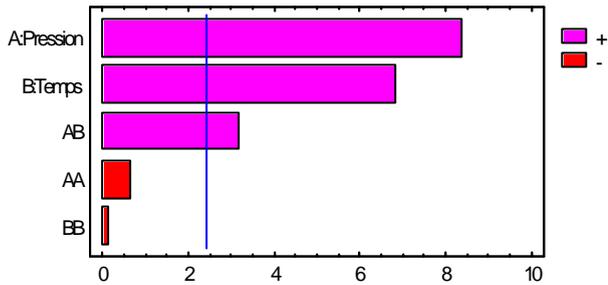
Standardized Pareto Chart for Compose 14



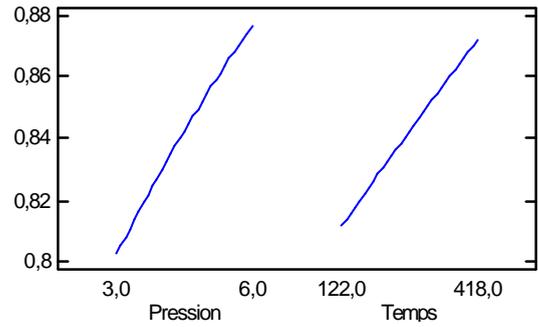
Compose 14



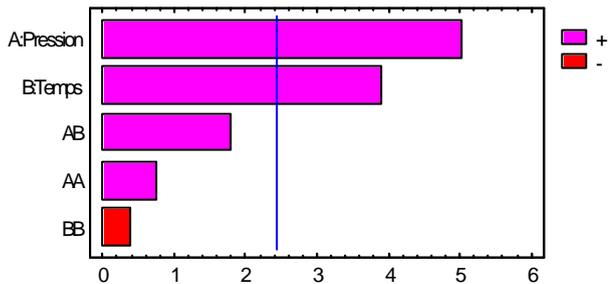
Standardized Pareto Chart for Compose 15



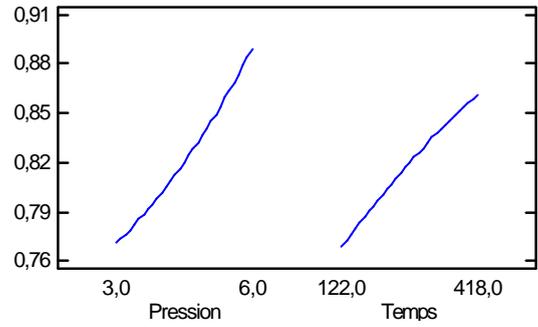
Compose 15



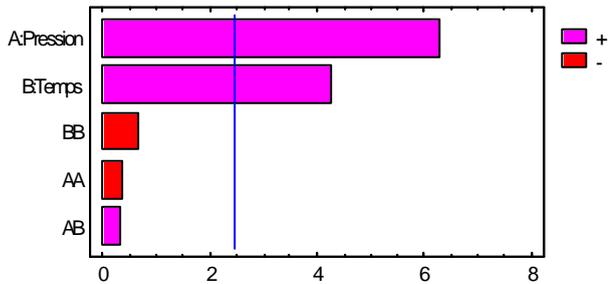
Standardized Pareto Chart for Compose 16



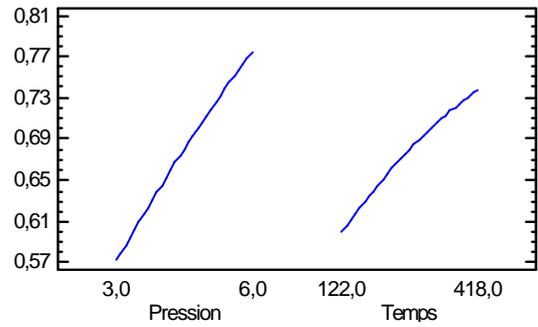
Compose 16



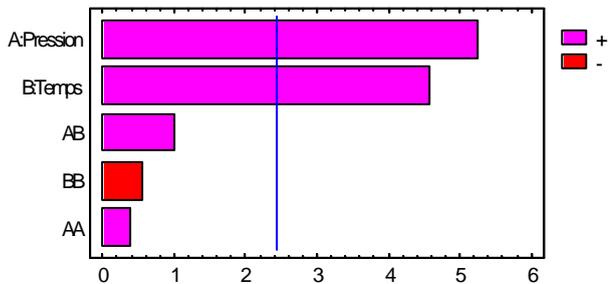
Standardized Pareto Chart for Compose 18



Compose 18



Standardized Pareto Chart for Compose 19



Compose 19

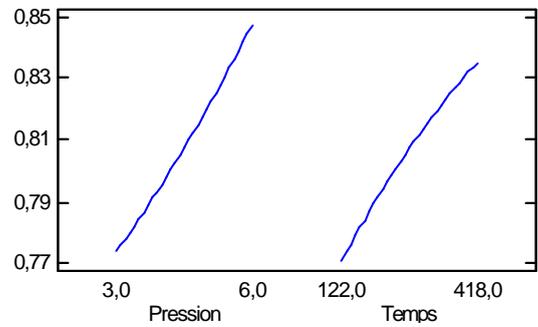
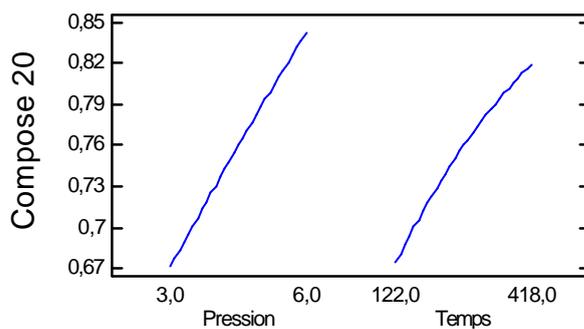
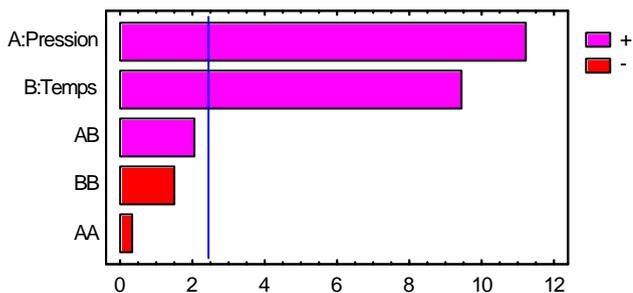


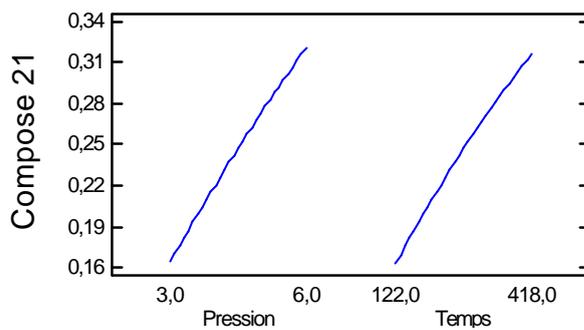
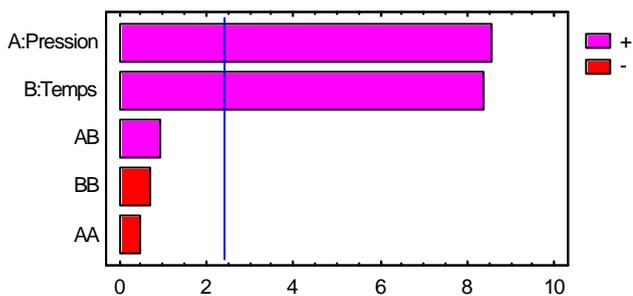
Illustration IV-29. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 14 à 16, 18 et 19. PE 2 par rapport à MPI.

Illustration IV-30. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 14 à 16, 18 et 19. PE 2 par rapport à MPI.

Standardized Pareto Chart for Compose 20



Standardized Pareto Chart for Compose 21



Standardized Pareto Chart for Compose 22

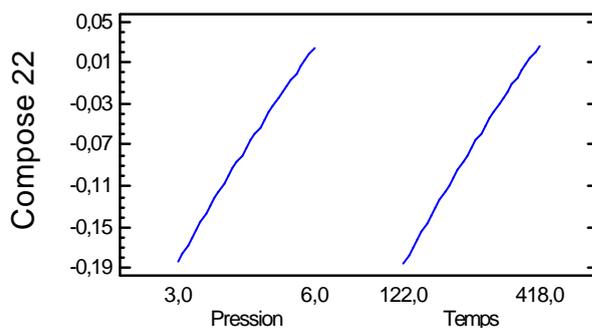
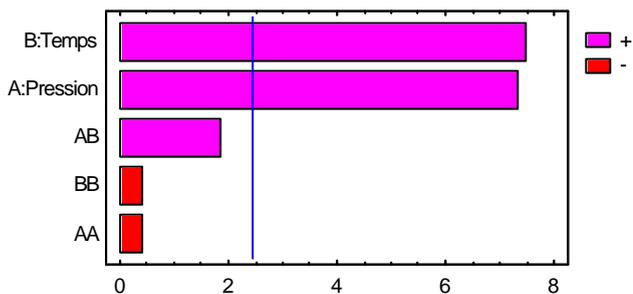


Illustration IV-31. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 20 à 22. PE 2 par rapport à MPI.

Illustration IV-32. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 20 à 22. PE 2 par rapport à MPI.

Standardized Pareto Chart for Compose 2

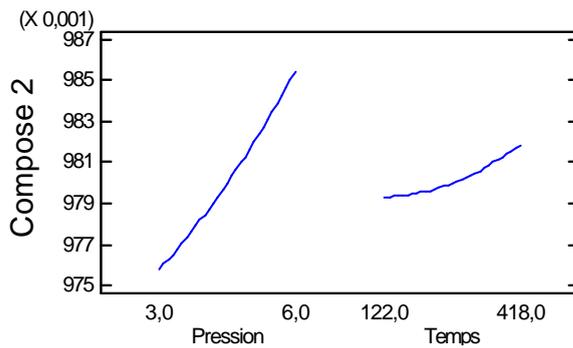
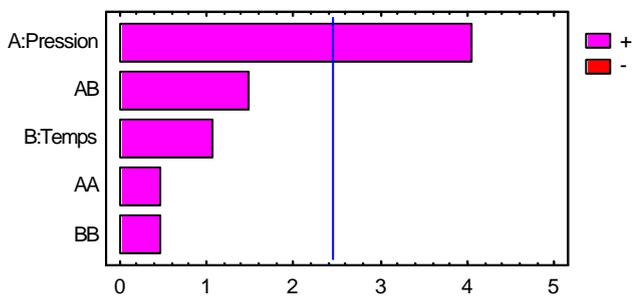
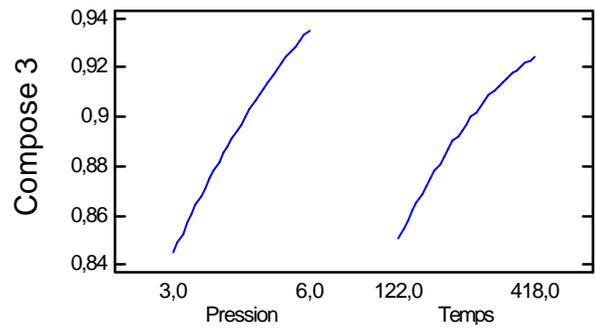
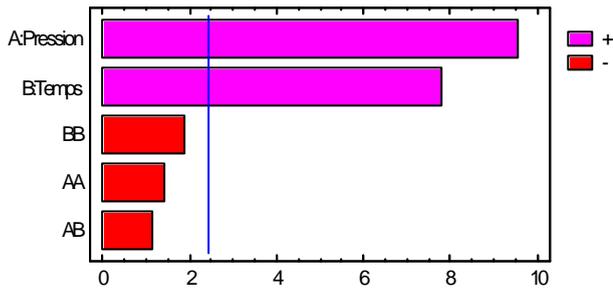


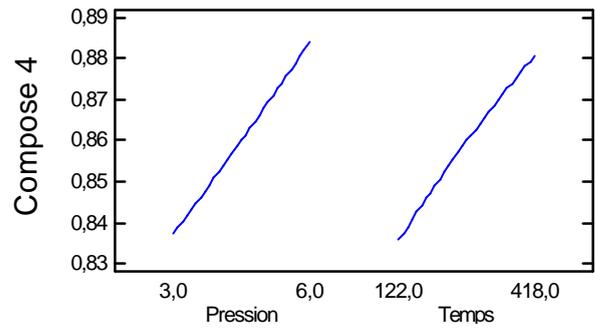
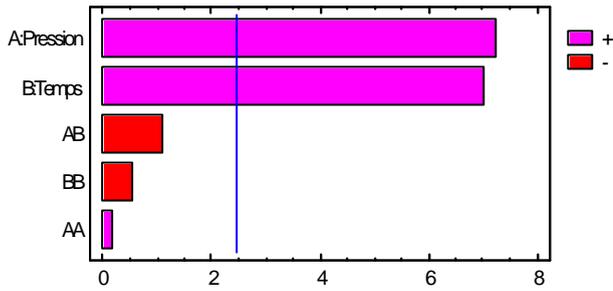
Illustration IV-33. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composé 2. PE 2 par rapport à MP II.

Illustration IV-34. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composé 2. PE 2 par rapport à MP II.

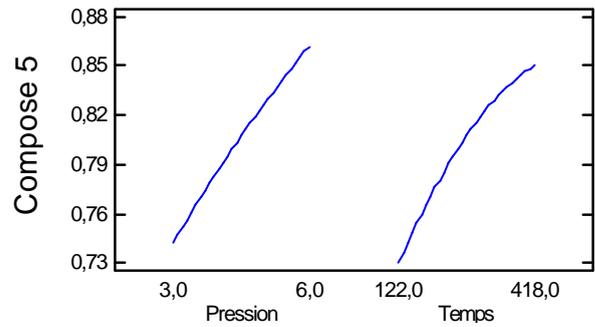
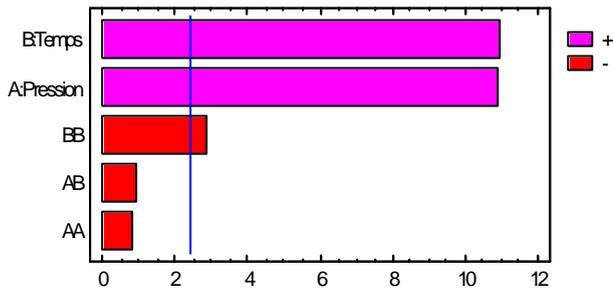
Standardized Pareto Chart for Compose 3



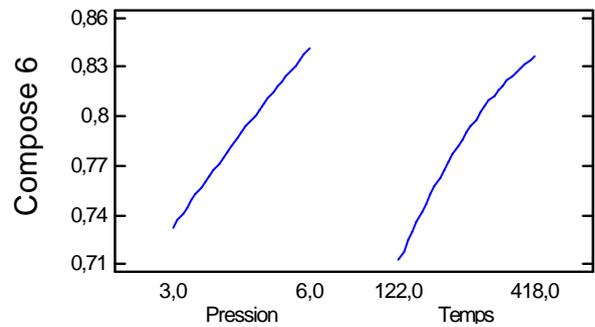
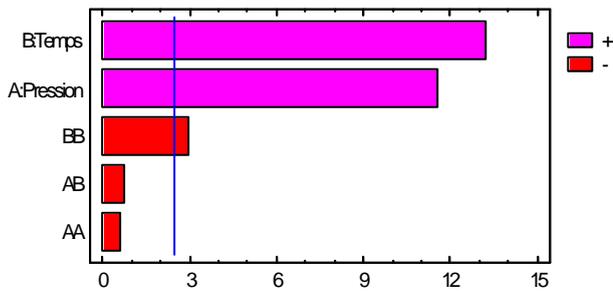
Standardized Pareto Chart for Compose 4



Standardized Pareto Chart for Compose 5



Standardized Pareto Chart for Compose 6



Standardized Pareto Chart for Compose 7

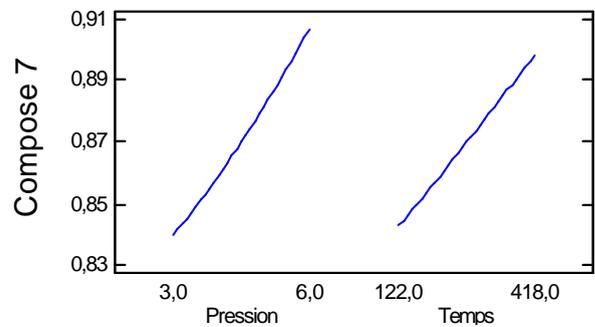
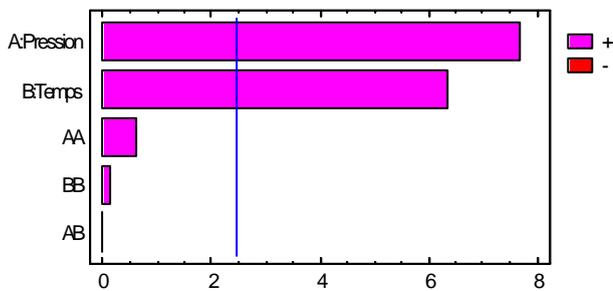
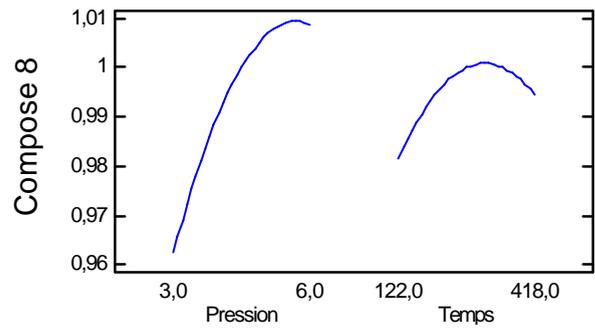
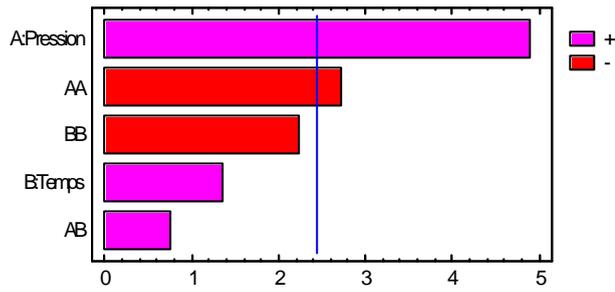


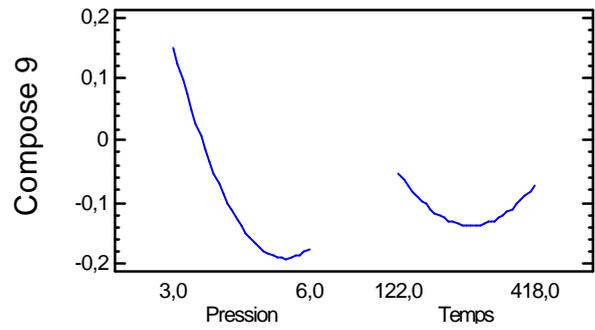
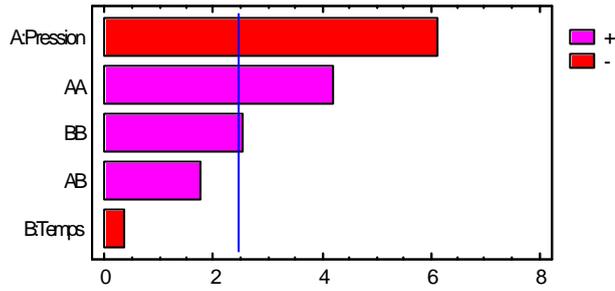
Illustration IV-35. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. PE 2 par rapport à MP II.

Illustration IV-36. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. PE 2 par rapport à MP II.

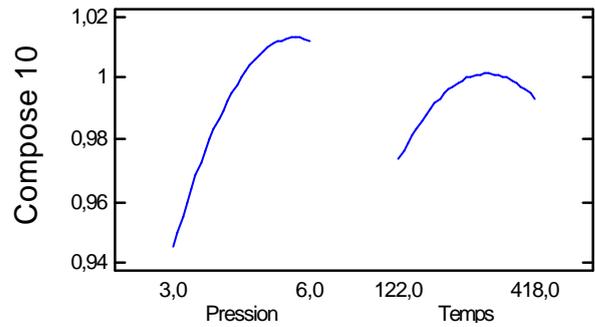
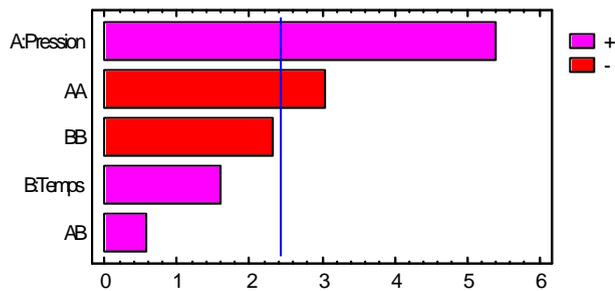
Standardized Pareto Chart for Compose 8



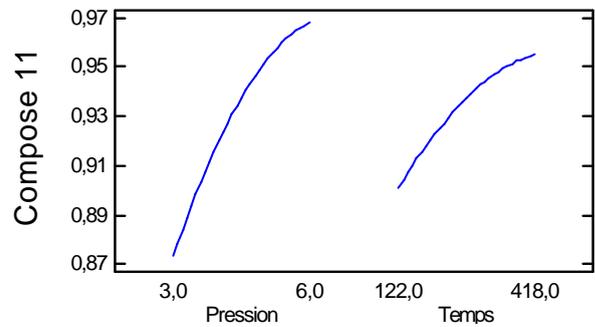
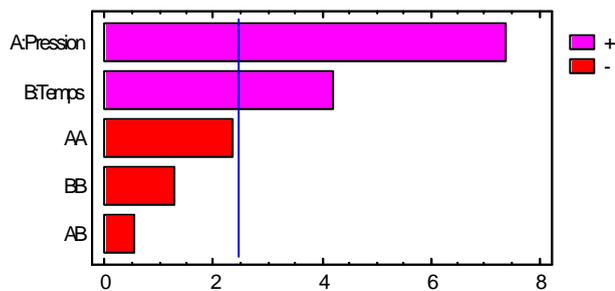
Standardized Pareto Chart for Compose 9



Standardized Pareto Chart for Compose 10



Standardized Pareto Chart for Compose 11



Standardized Pareto Chart for Compose 12

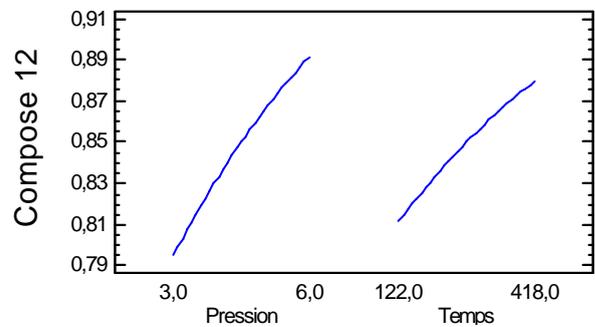
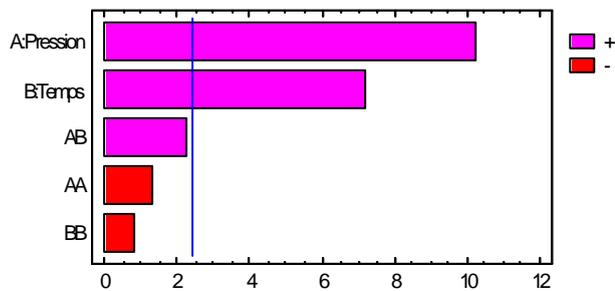
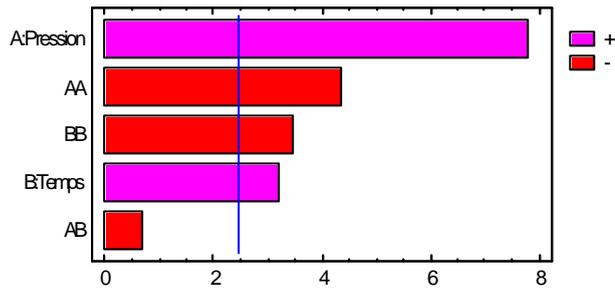


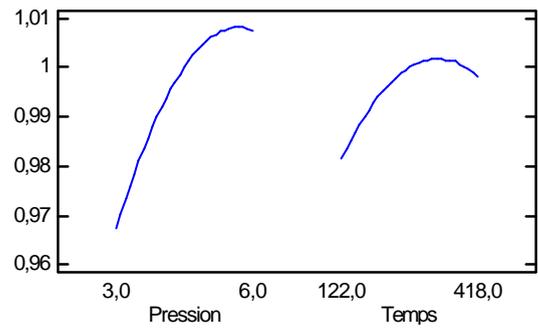
Illustration IV-37. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. PE 2 par rapport à MP II.

Illustration IV-38. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. PE 2 par rapport à MP II.

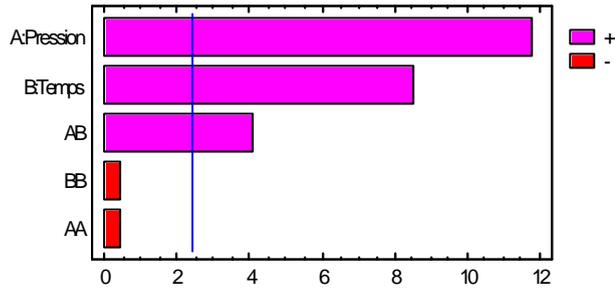
Standardized Pareto Chart for Compose 14



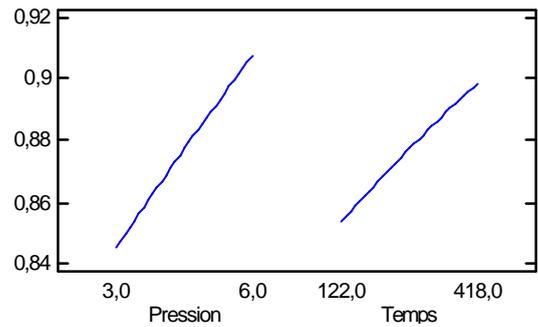
Compose 14



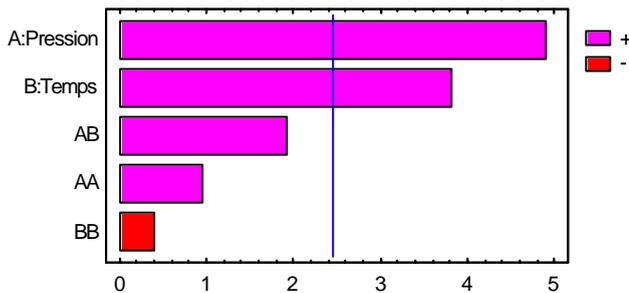
Standardized Pareto Chart for Compose 15



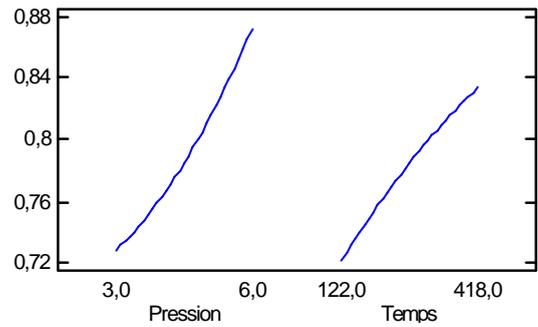
Compose 15



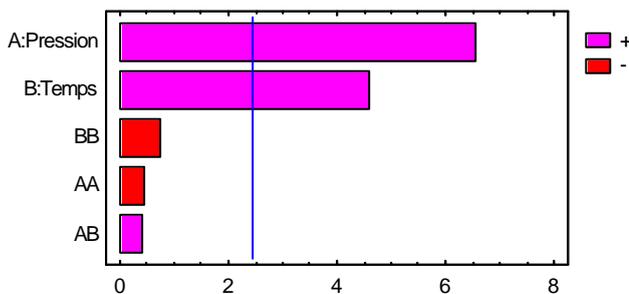
Standardized Pareto Chart for Composé 16



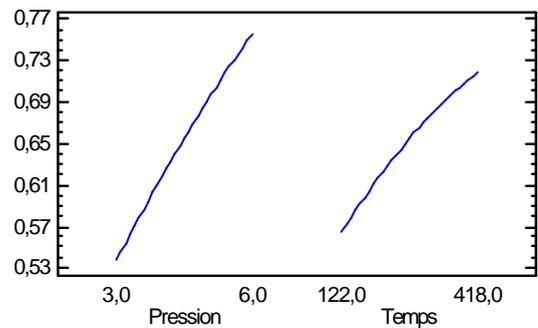
Composé 16



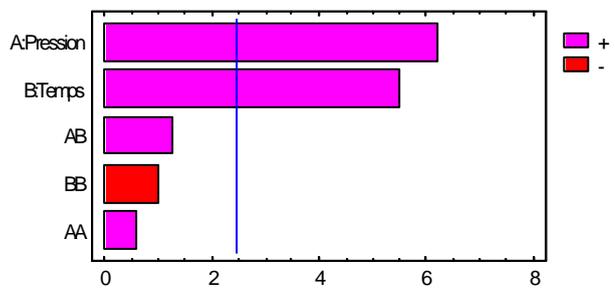
Standardized Pareto Chart for Compose 18



Compose 18



Standardized Pareto Chart for Compose 19



Compose 19

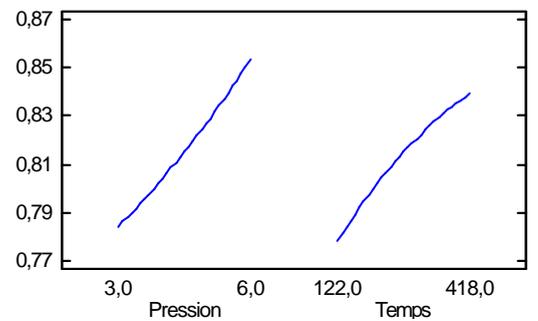
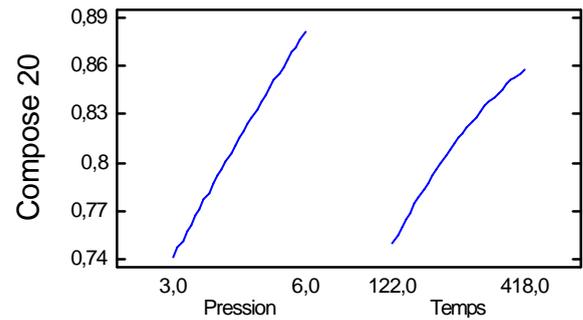
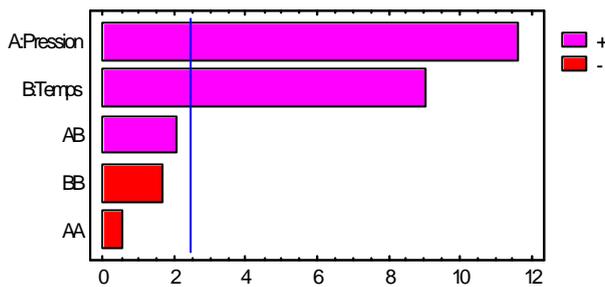


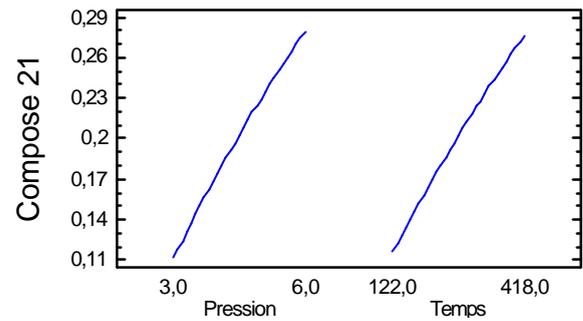
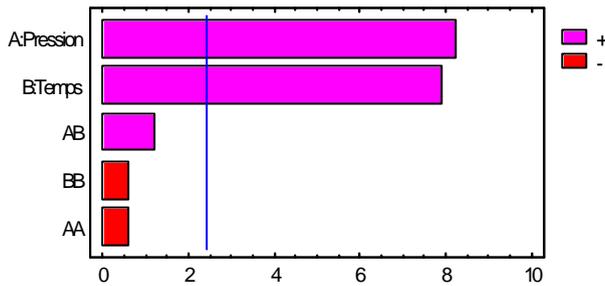
Illustration IV-39. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 14 à 16,18 et 19. PE 2 par rapport à MPII.

Illustration IV-40. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 14 à 16,18 et 19. PE 2 par rapport à MP II.

Standardized Pareto Chart for Compose 20



Standardized Pareto Chart for Compose 21



Standardized Pareto Chart for Compose 22

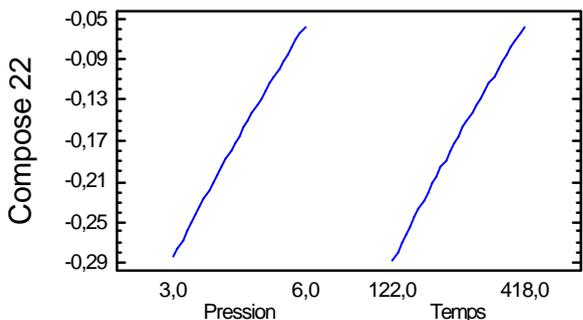
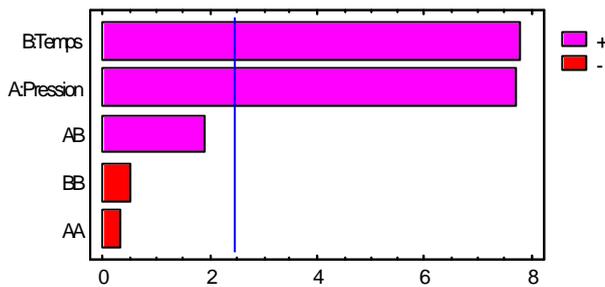


Illustration IV-41. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 19 à 22. PE 2 par rapport à MPII.

Illustration IV-42. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 19 à 22. PE 2 par rapport à MP II.

IV-1.1.e. RESULTATS : MODELISATION ET SURFACES DE REPONSES

A partir des réponses obtenues à la suite du plan d'expériences, le logiciel Statgraphics nous propose un modèle permettant de déterminer la réponse attendue en fonction du niveau des paramètres. Par ailleurs il teste ce modèle et nous indique le niveau de validité de ce modèle, c'est la valeur R^2 . Plus cette valeur est élevée, plus le niveau de confiance vis-à-vis du modèle proposé est grand.

Les valeurs de R^2 obtenus avec ces quatre plans sont largement satisfaisantes. La valeur la plus faible est de 61,1470 %, ce qui est un niveau tout à fait acceptable. Il existe de légères différences entre ces quatre plans :

- pour le composé 2, un niveau de R^2 beaucoup plus élevé pour le plan PE 1/MP II par rapport aux trois autres plans ;
- pour le composé 9, un niveau de R^2 plus faible pour le plan PE 1/MP II par rapport aux trois autres plans ;

- pour les composés 8, 20 et 21, un niveau de R^2 plus réduit pour les plans PE 1 en comparaison avec le niveau pour les plans PE 2;

- pour les composés 16, un niveau de R^2 plus fort pour les plans PE 1 en comparaison avec le niveau pour les plans PE 2.

N° du composé	PE 1 / MP I (%)	PE 1 / MP II (%)	PE 2 / MP I (%)	PE 2 / MP II (%)
2	77,1008	97,8553	77,1008	77,1008
3	97,0127	97,0153	96,9924	96,3626
4	95,3783	93,0896	94,5311	94,5311
5	95,4175	95,0090	98,1472	97,6477
6	96,2811	95,1711	98,3952	98,1515
7	91,9357	92,1985	92,1288	94,3570
8	62,3241	62,3241	85,9707	85,9707
9	87,7123	61,1470	90,7315	91,1565
10	84,6020	84,6020	88,1277	88,1277
11	94,8293	94,3231	93,5829	92,9155
12	95,9677	94,8323	96,9047	96,4712
14	92,3280	91,1432	93,3905	94,2257
15	94,7414	94,0703	95,5181	97,4656
16	93,7980	94,1667	88,1500	87,9673
18	95,3888	95,6103	90,6785	91,5622
19	94,4129	93,8533	89,3343	92,3729
20	97,0366	96,9794	97,3602	97,4065
21	88,1060	88,3581	96,0255	95,6665
22	83,6143	83,7892	94,9851	95,4186

Illustration IV-43. Valeurs de R^2 pour les 22 composés pour les plans PE 1 par rapport à MP I, PE 1 par rapport à MP II, PE 2 par rapport à MP I et PE 2 par rapport à MP II.

Le logiciel Statgraphics nous propose un modèle permettant de déterminer la réponse attendue en fonction du niveau des paramètres. Ce modèle est une équation polynomiale de second ordre avec des coefficients de régressions. Le logiciel Statgraphics calcule des coefficients de régressions réels. Dans ces équations, P est noté pour le facteur pression et T représente le facteur temps.

PE1 par rapport à MP I

$$\text{Composé 2} = 0,984751 - 0,00235019 \cdot P - 0,0000576378 \cdot T + 0,000277778 \cdot P^2 + 0,0000112613 \cdot P \cdot T + 2,85334 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 3} = 0,576042 + 0,0681134 \cdot P + 0,000510617 \cdot T - 0,00444444 \cdot P^2 + 0,0000112613 \cdot P \cdot T - 5,70672 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 4} = 0,700579 + 0,0308994 \cdot P + 0,000185989 \cdot T - 0,00138889 \cdot P^2 + 0,0000112613 \cdot P \cdot T - 1,42668 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 5} = 0,442503 + 0,0656658 \cdot P + 0,000856553 \cdot T - 0,00361111 \cdot P^2 + 0,0 \cdot P \cdot T - 9,41609 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 6} = 0,395829 + 0,0625797 \cdot P + 0,000839274 \cdot T - 0,00361111 \cdot P^2 + 0,0000337838 \cdot P \cdot T - 0,00000105574 \cdot T^2$$

$$\text{Composé 7} = 0,721608 + 0,0246753 \cdot P + 0,000149803 \cdot T - 0,00111111 \cdot P^2 + 0,0000337838 \cdot P \cdot T - 2,28269 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 8} = 0,863317 + 0,0475063 \cdot P - 0,0000211258 \cdot T - 0,00583333 \cdot P^2 + 0,0000675676 \cdot P \cdot T - 4,8507 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 9} = 2,06889 - 0,534103 \cdot P - 0,00315583 \cdot T + 0,0436111 \cdot P^2 + 0,000326577 \cdot P \cdot T + 0,00000311015 \cdot T^2$$

$$\text{Composé 10} = 0,680046 + 0,0900137 \cdot P + 0,000439555 \cdot T - 0,00833334 \cdot P^2 + 0,0000225225 \cdot P \cdot T - 8,56006 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 11} = 0,490237 + 0,123759 \cdot P + 0,000560761 \cdot T - 0,00944445 \cdot P^2 - 0,0000225225 \cdot P \cdot T - 5,13604 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 12} = 0,597019 + 0,0511535 \cdot P + 0,000241334 \cdot T - 0,00333333 \cdot P^2 + 0,0000563063 \cdot P \cdot T - 4,56537 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 14} = 0,608875 + 0,0998712 \cdot P + 0,00076598 \cdot T - 0,00777778 \cdot P^2 - 0,0000337838 \cdot P \cdot T - 9,13074 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 15} = 0,693494 + 0,0291343 \cdot P - 0,0000573503 \cdot T - 0,00305555 \cdot P^2 + 0,000101351 \cdot P \cdot T - 3,1387 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 16} = 0,751363 - 0,0234568 \cdot P - 0,000181955 \cdot T + 0,00277778 \cdot P^2 + 0,000146396 \cdot P \cdot T - 2,85337 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 18} = 0,114353 + 0,0942738 \cdot P + 0,000820546 \cdot T - 0,00472222 \cdot P^2 + 0,0000788288 \cdot P \cdot T - 0,00000116988 \cdot T^2$$

$$\text{Composé 19} = 0,628315 + 0,0213415 \cdot P + 0,000146945 \cdot T - 0,00138889 \cdot P^2 + 0,0000900901 \cdot P \cdot T - 4,85071 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 20} = 0,246343 + 0,0874573 \cdot P + 0,000652009 \cdot T - 0,00416666 \cdot P^2 + 0,0000675676 \cdot P \cdot T - 7,70408 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 21} = -0,110837 + 0,049688 \cdot P + 0,0000705761 \cdot T - 0,00388889 \cdot P^2 + 0,000168919 \cdot P \cdot T - 2,85341 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 22} = -0,47966 + 0,0482157 \cdot P + 0,00014137 \cdot T - 0,00527778 \cdot P^2 + 0,00027027 \cdot P \cdot T - 8,84549 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

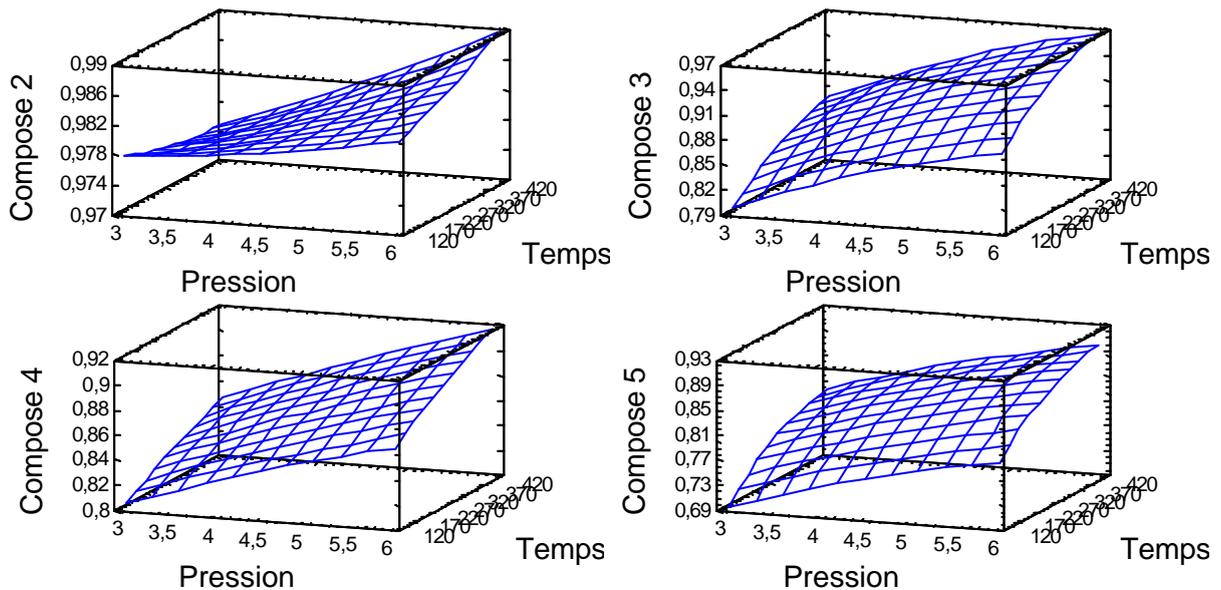


Illustration IV-44. Surfaces de réponse : composés 2 et 4. PE 1 par rapport à MPI.

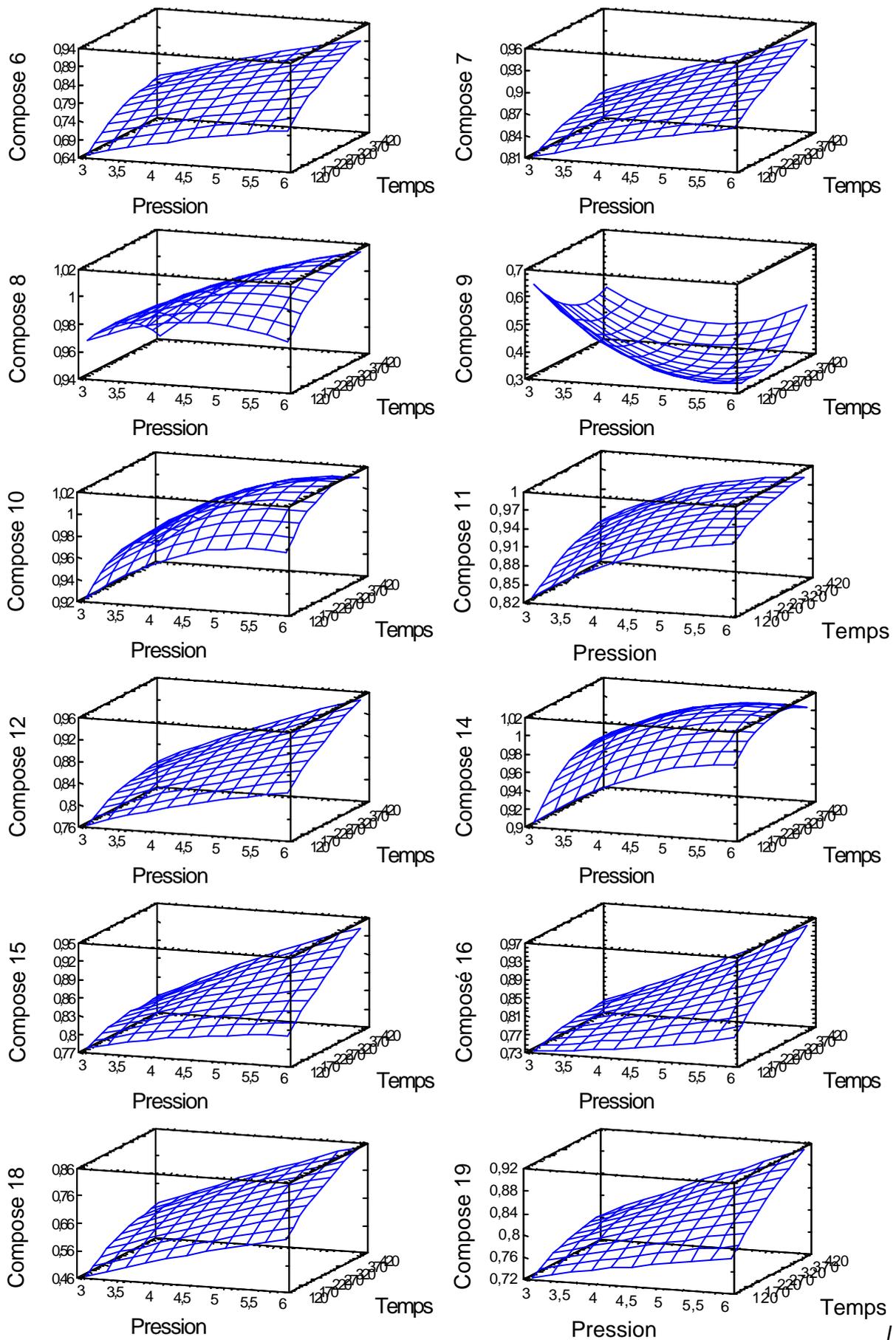


Illustration IV-45. Surfaces de réponse : composés 6 à 12 et 14 à 16, 18 et 19. PE 1 par rapport à MP1.

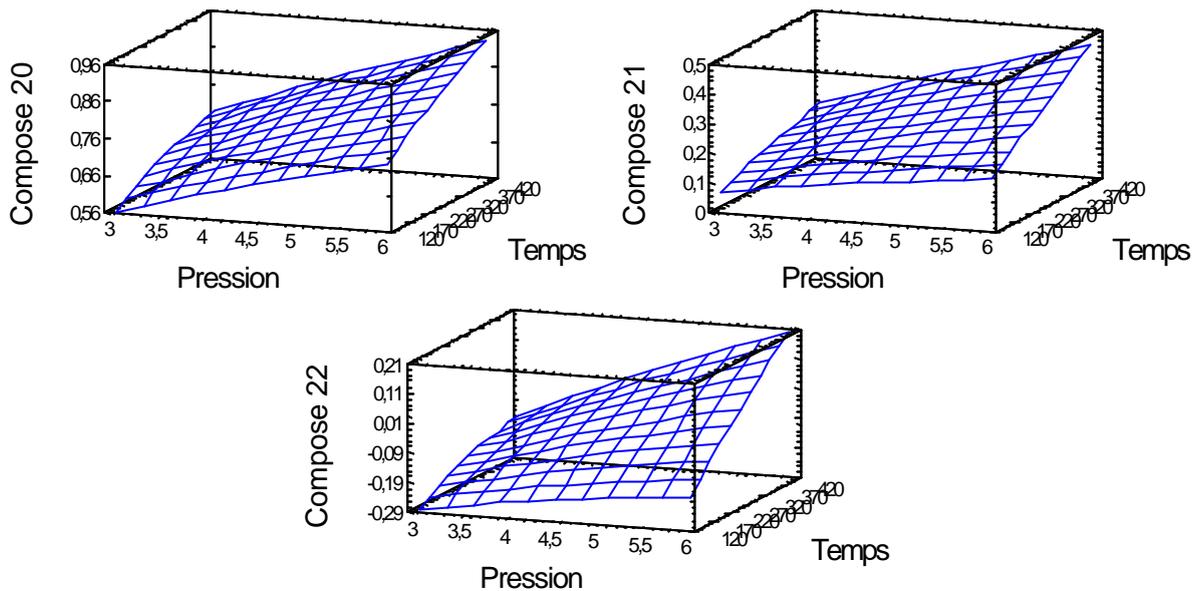


Illustration IV-46. Surfaces de réponse : composés 20 à 22. PE 1 par rapport à MP I.

PE1 par rapport à MP II

$$\text{Composé 2} = 0,989258 - 0,00205739 \cdot P - 0,000101351 \cdot T + 0,0 \cdot P^2 + 0,0000225225 \cdot P \cdot T + 0,0 \cdot T^2$$

$$\text{Composé 3} = 0,575371 + 0,0645847 \cdot P + 0,000464923 \cdot T - 0,00416667 \cdot P^2 + 0,0000225225 \cdot P \cdot T - 5,42138 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 4} = 0,658909 + 0,0458994 \cdot P + 0,000261546 \cdot T - 0,00305556 \cdot P^2 + 0,0000112613 \cdot P \cdot T - 3,1387 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 5} = 0,367056 + 0,073368 \cdot P + 0,000974374 \cdot T - 0,00388889 \cdot P^2 + 0,0 \cdot P \cdot T - 0,00000108428 \cdot T^2$$

$$\text{Composé 6} = 0,434275 + 0,0550274 \cdot P + 0,0007528 \cdot T - 0,00333333 \cdot P^2 + 0,000045045 \cdot P \cdot T - 0,00000102721 \cdot T^2$$

$$\text{Composé 7} = 0,703189 + 0,0250205 \cdot P + 0,000196028 \cdot T - 0,000833332 \cdot P^2 + 0,0000337838 \cdot P \cdot T - 3,13869 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 8} = 0,863317 + 0,0475063 \cdot P - 0,0000211258 \cdot T - 0,00583333 \cdot P^2 + 0,0000675676 \cdot P \cdot T - 4,8507 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 9} = 2,01278 - 0,519201 \cdot P - 0,0029809 \cdot T + 0,0425 \cdot P^2 + 0,000304054 \cdot P \cdot T + 0,00000299602 \cdot T^2$$

$$\text{Composé 10} = 0,680046 + 0,0900137 \cdot P + 0,000439555 \cdot T - 0,00833334 \cdot P^2 + 0,0000225225 \cdot P \cdot T - 8,56006 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 11} = 0,456298 + 0,131604 \cdot P + 0,000603522 \cdot T - 0,01 \cdot P^2 - 0,0000225225 \cdot P \cdot T - 5,70671 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 12} = 0,567588 + 0,0576248 \cdot P + 0,000240381 \cdot T - 0,00416667 \cdot P^2 + 0,0000675676 \cdot P \cdot T - 5,42138 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 14} = 0,683142 + 0,0806522 \cdot P + 0,000617873 \cdot T - 0,00638889 \cdot P^2 - 0,0000225225 \cdot P \cdot T - 7,70406 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 15} = 0,761137 + 0,0258465 \cdot P - 0,0000907123 \cdot T - 0,00277778 \cdot P^2 + 0,0000788288 \cdot P \cdot T - 1,71202 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 16} = 0,690111 - 0,0236977 \cdot P - 0,000211179 \cdot T + 0,00277778 \cdot P^2 + 0,00018018 \cdot P \cdot T - 3,99471 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 18} = 0,0576823 + 0,0985902 \cdot P + 0,000834505 \cdot T - 0,005 \cdot P^2 + 0,0000900901 \cdot P \cdot T - 0,00000119841 \cdot T^2$$

$$\text{Composé 19} = 0,619245 + 0,0288415 \cdot P + 0,000119593 \cdot T - 0,00222222 \cdot P^2 + 0,0000900901 \cdot P \cdot T - 4,56538 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 20} = 0,409951 + 0,0673006 \cdot P + 0,00050429 \cdot T - 0,00277778 \cdot P^2 + 0,000045045 \cdot P \cdot T - 5,13605 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 21} = -0,227864 + 0,0603784 \cdot P + 0,000142173 \cdot T - 0,00444444 \cdot P^2 + 0,000168919 \cdot P \cdot T - 3,42408 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 22} = -0,603855 + 0,0561583 \cdot P + 0,000176216 \cdot T - 0,00638889 \cdot P^2 + 0,000292793 \cdot P \cdot T - 9,98683 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

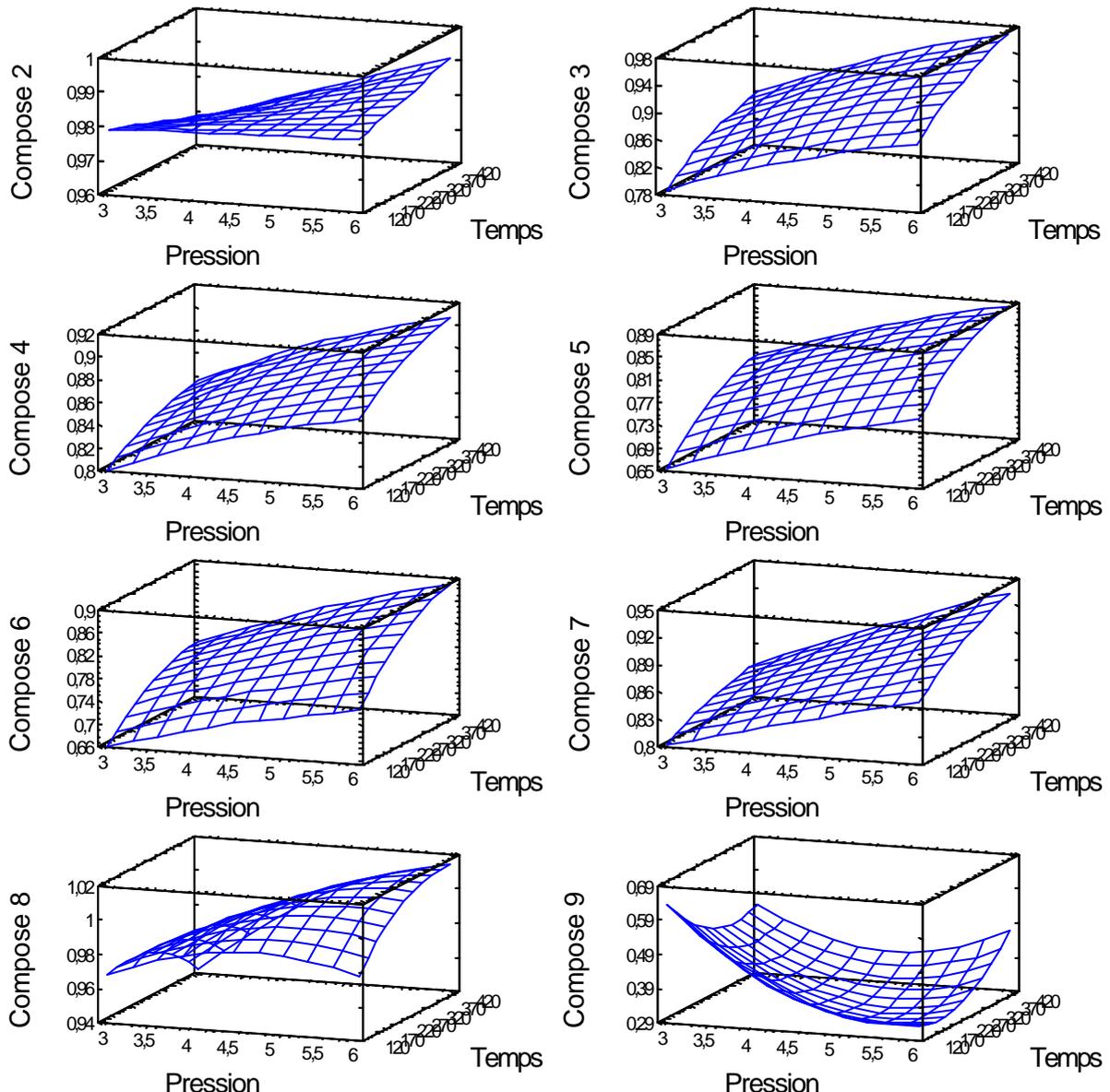


Illustration IV-47. Surfaces de réponse : composés 2 à 9. PE 1 par rapport à MP II.

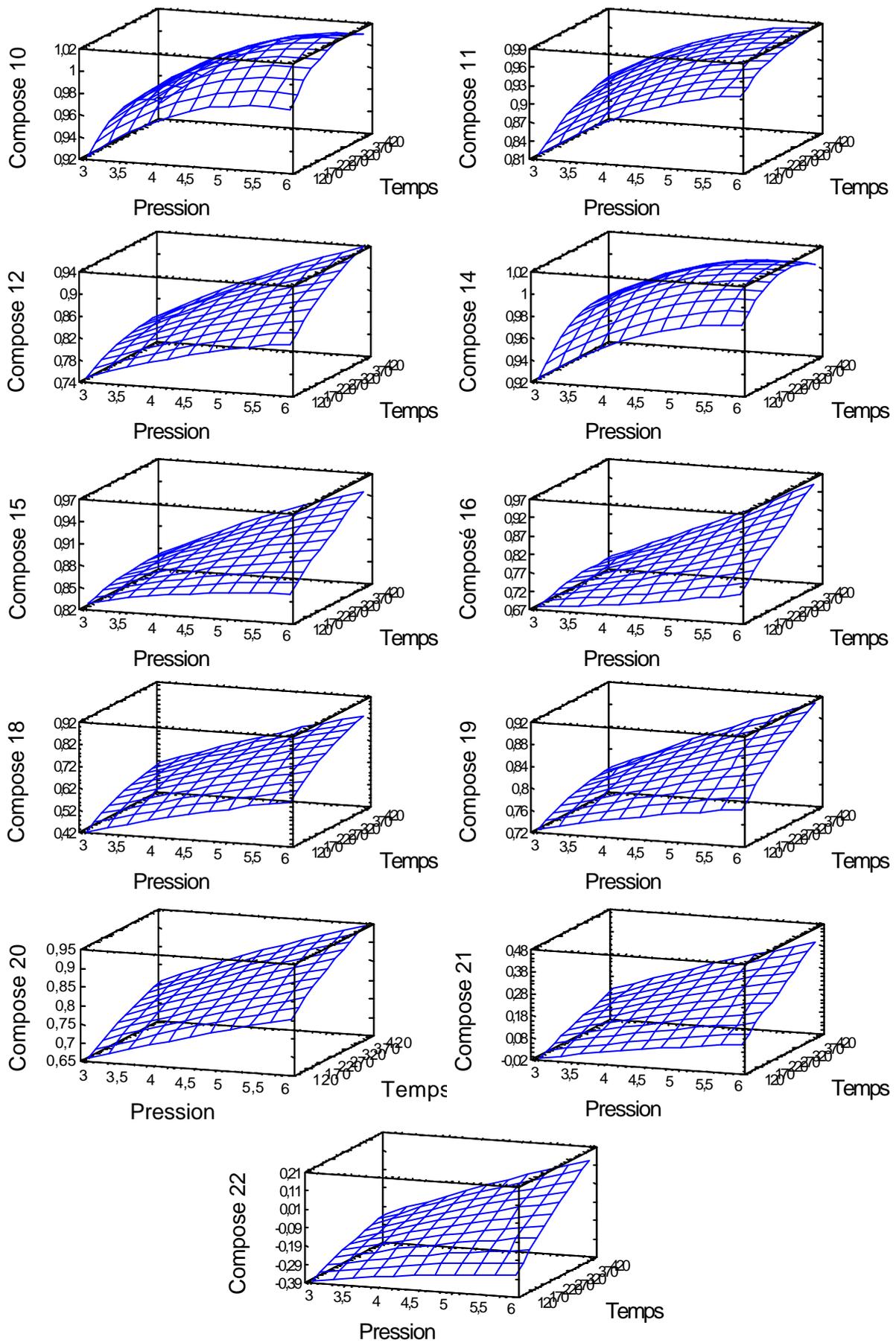


Illustration IV-48. Surfaces de réponse : composés 10 à 16 et 18 à 22. PE 1 par rapport à MP II.

PE2 par rapport à MP I

$$\text{Composé 2} = 0,984751 - 0,00235019*P - 0,0000576378*T + 0,000277778*P^2 + 0,0000112613*P*T + 2,85334.10^{-8}*T^2$$

$$\text{Composé 3} = 0,60439 + 0,0512519*P + 0,000665611*T - 0,00166667*P^2 - 0,0000337838*P*T - 5,13604.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 4} = 0,721882 + 0,0189855*P + 0,000298754*T + 0,000277779*P^2 - 0,0000225225*P*T - 8,56011.10^{-8}*T^2$$

$$\text{Composé 5} = 0,456775 + 0,0569946*P + 0,000854003*T - 0,00111111*P^2 - 0,000045045*P*T - 5,70672.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 6} = 0,387286 + 0,0584136*P + 0,000963909*T - 0,00194444*P^2 - 0,0000225225*P*T - 7,70408.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 7} = 0,75108 + 0,0133994*P + 0,000158706*T + 0,000555559*P^2 + 0,0000112613*P*T - 5,70672.10^{-8}*T^2$$

$$\text{Composé 8} = 0,777584 + 0,0668233*P + 0,000234233*T - 0,00638889*P^2 + 0,0000225225*P*T - 5,42137.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 9} = 1,5716 - 0,353209*P - 0,00169975*T + 0,0283333*P^2 + 0,000157658*P*T + 0,00000176908*T^2$$

$$\text{Composé 10} = 0,663789 + 0,101192*P + 0,000365978*T - 0,00944445*P^2 + 0,0000225225*P*T - 7,41872.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 11} = 0,574601 + 0,0975279*P + 0,000428063*T - 0,00722222*P^2 - 0,0000112613*P*T - 3,9947.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 12} = 0,660375 + 0,0384513*P + 0,0000926964*T - 0,0025*P^2 + 0,0000563063*P*T - 2,56802.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 14} = 0,71824 + 0,0792783*P + 0,000427006*T - 0,00666667*P^2 - 0,0000112613*P*T - 5,70671.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 15} = 0,755864 + 0,0128059*P - 0,000186094*T - 0,00138889*P^2 + 0,0000900901*P*T - 2,85339.10^{-8}*T^2$$

$$\text{Composé 16} = 0,79642 - 0,0371422*P - 0,000173441*T + 0,00444445*P^2 + 0,000135135*P*T - 2,28268.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 18} = 0,18937 + 0,0860315*P + 0,000606807*T - 0,00305555*P^2 + 0,0000337838*P*T - 5,42138.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 19} = 0,707589 - 0,000234095*P + 0,000121002*T + 0,00138889*P^2 + 0,000045045*P*T - 1,99735.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 20} = 0,423818 + 0,0420979*P + 0,000353359*T - 0,00138889*P^2 + 0,000101351*P*T - 5,99206.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 21} = -0,125389 + 0,0565579*P + 0,000444176*T - 0,00222222*P^2 + 0,0000563063*P*T - 3,42405.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 22} = -0,455967 + 0,0510095*P + 0,000123866*T - 0,00305555*P^2 + 0,000168919*P*T - 3,13873.10^{-7}*T^2$$

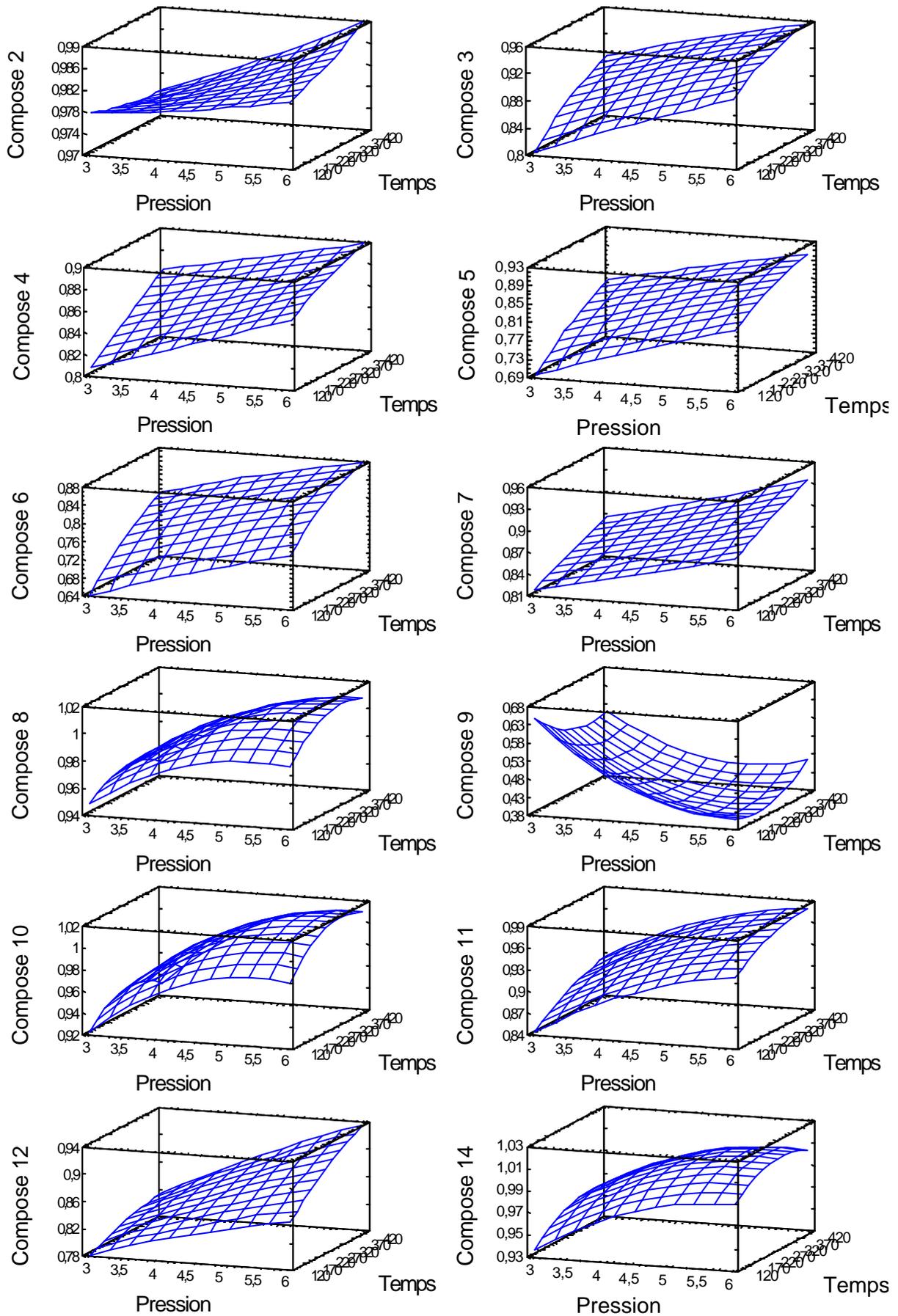


Illustration IV-49. Surfaces de réponse : composés 2 à 12 et 14. PE 2 par rapport à MP

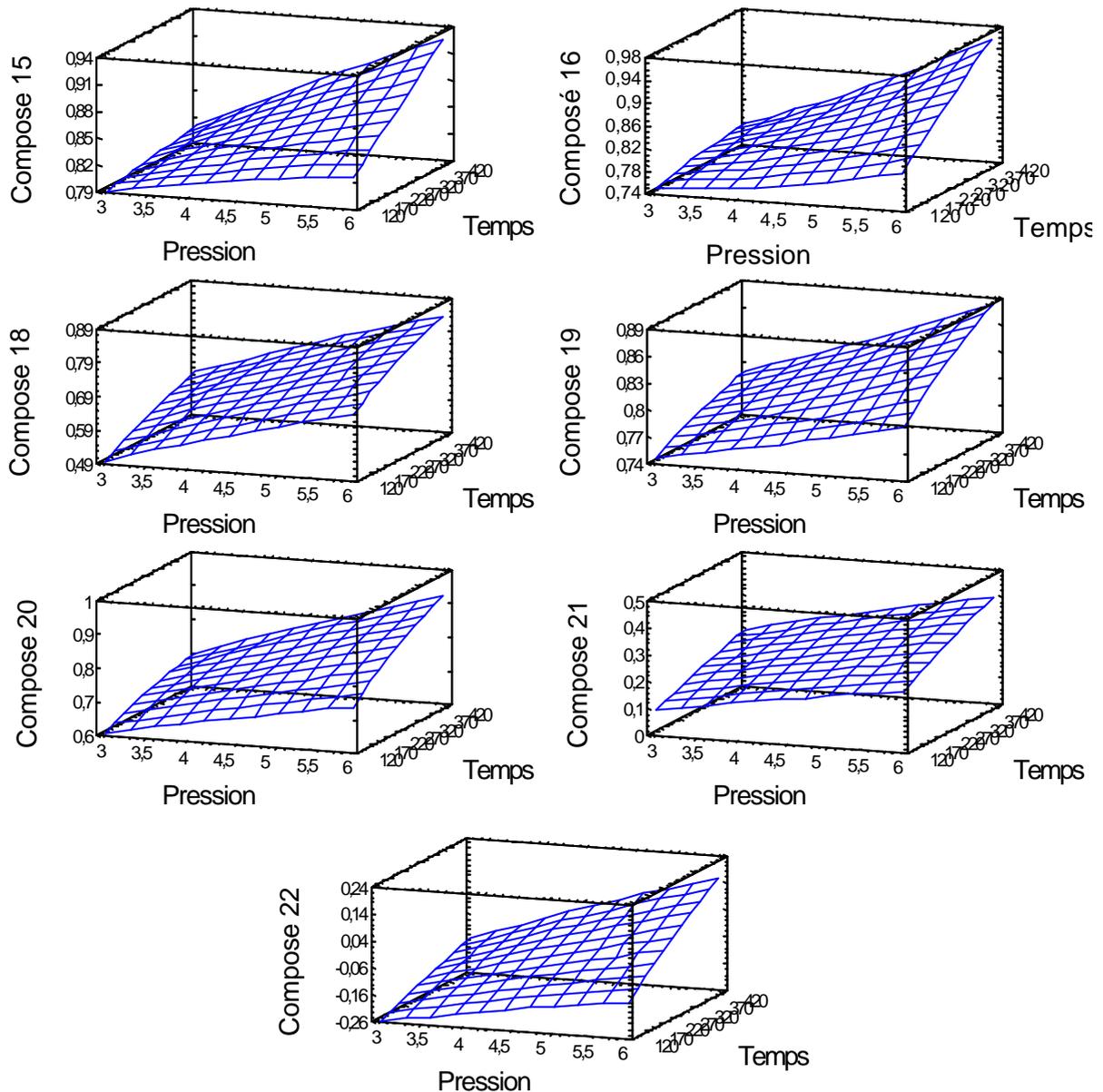


Illustration IV-50. Surfaces de réponse : composés 15, 16 et 18 à 21. PE 2 par rapport à MP I.

PE2 par rapport à MP II

$$\text{Composé 2} = 0,984751 - 0,00235019 \cdot P - 0,0000576378 \cdot T + 0,000277778 \cdot P^2 + 0,0000112613 \cdot P \cdot T + 2,85334 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 3} = 0,553772 + 0,0690971 \cdot P + 0,000646739 \cdot T - 0,00333333 \cdot P^2 - 0,0000337838 \cdot P \cdot T - 4,56537 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 4} = 0,721882 + 0,0189855 \cdot P + 0,000298754 \cdot T + 0,000277779 \cdot P^2 - 0,0000225225 \cdot P \cdot T - 8,56011 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 5} = 0,375444 + 0,0688111 \cdot P + 0,000987763 \cdot T - 0,00222222 \cdot P^2 - 0,0000337838 \cdot P \cdot T - 7,9894 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 6} = 0,407679 + 0,0545921 \cdot P + 0,000904256 \cdot T - 0,00138889 \cdot P^2 - 0,0000225225 \cdot P \cdot T - 7,1334 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 7} = 0,749482 + 0,00977324*P + 0,000171603*T + 0,00138889*P^2 + 0,0*P*T + 2,85334E-8*T^2$$

$$\text{Composé 8} = 0,777584 + 0,0668233*P + 0,000234233*T - 0,00638889*P^2 + 0,0000225225*P*T - 5,42137.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 9} = 1,58451 - 0,358209*P - 0,00173056*T + 0,0288889*P^2 + 0,000157658*P*T + 0,00000182615*T^2$$

$$\text{Composé 10} = 0,663789 + 0,101192*P + 0,000365978*T - 0,00944445*P^2 + 0,0000225225*P*T - 7,41872.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 11} = 0,536155 + 0,10508*P + 0,000514537*T - 0,0075*P^2 - 0,0000225225*P*T - 4,28003.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 12} = 0,650212 + 0,0412441*P + 0,0000315948*T - 0,00305555*P^2 + 0,0000675676*P*T - 1,99735.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 14} = 0,765089 + 0,0664331*P + 0,000353429*T - 0,00555556*P^2 - 0,0000112613*P*T - 4,56537.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 15} = 0,810637 + 0,00736335*P - 0,00012206*T - 0,000555554*P^2 + 0,0000675676*P*T - 5,70675.10^{-8}*T^2$$

$$\text{Composé 16} = 0,804664 - 0,0632688*P - 0,00026525*T + 0,00694445*P^2 + 0,00018018*P*T - 3,13869.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 18} = 0,119789 + 0,095348*P + 0,000651582*T - 0,00388888*P^2 + 0,000045045*P*T - 6,27739.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 19} = 0,725199 - 0,00440076*P + 0,000155282*T + 0,00166667*P^2 + 0,000045045*P*T - 2,85336.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 20} = 0,534117 + 0,0397864*P + 0,000286144*T - 0,00166666*P^2 + 0,0000788288*P*T - 5,13605.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 21} = -0,183711 + 0,0620005*P + 0,000356253*T - 0,00305555*P^2 + 0,0000788288*P*T - 3,13872.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 22} = -0,573567 + 0,0494926*P + 0,000165177*T - 0,00249999*P^2 + 0,00018018*P*T - 3,7094.10^{-7}*T^2$$

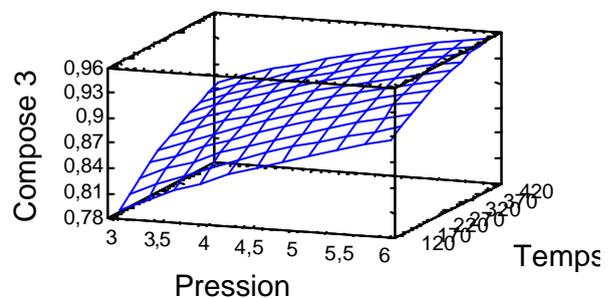
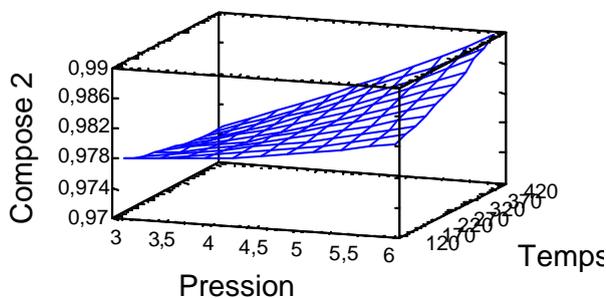


Illustration IV-51. Surfaces de réponse : composés 2 et 3. PE 2 par rapport à MP II.

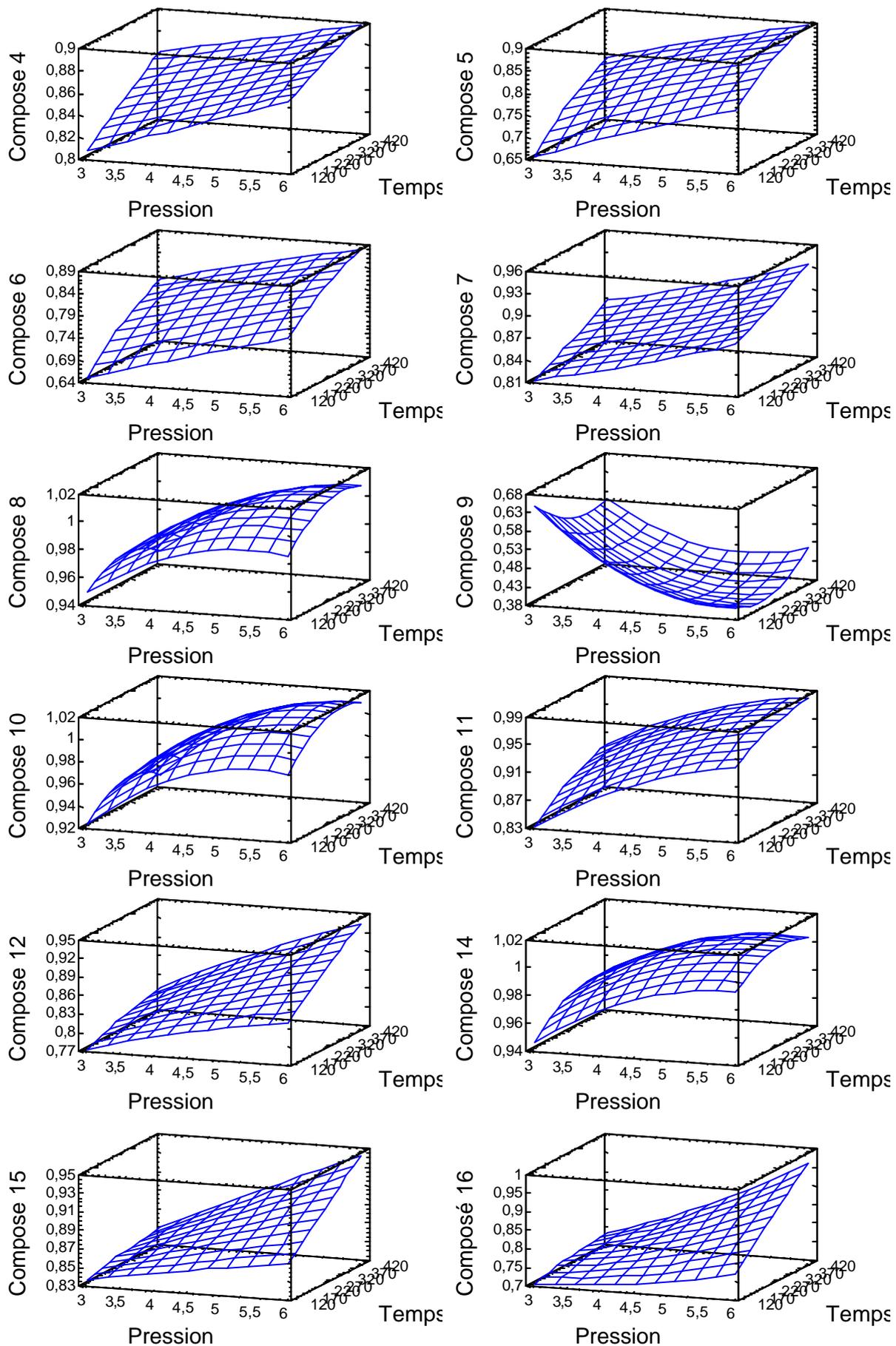


Illustration IV-52. Surfaces de réponse : composés 4 à 12 et 14 à 16. PE 2 par rapport à MP II.

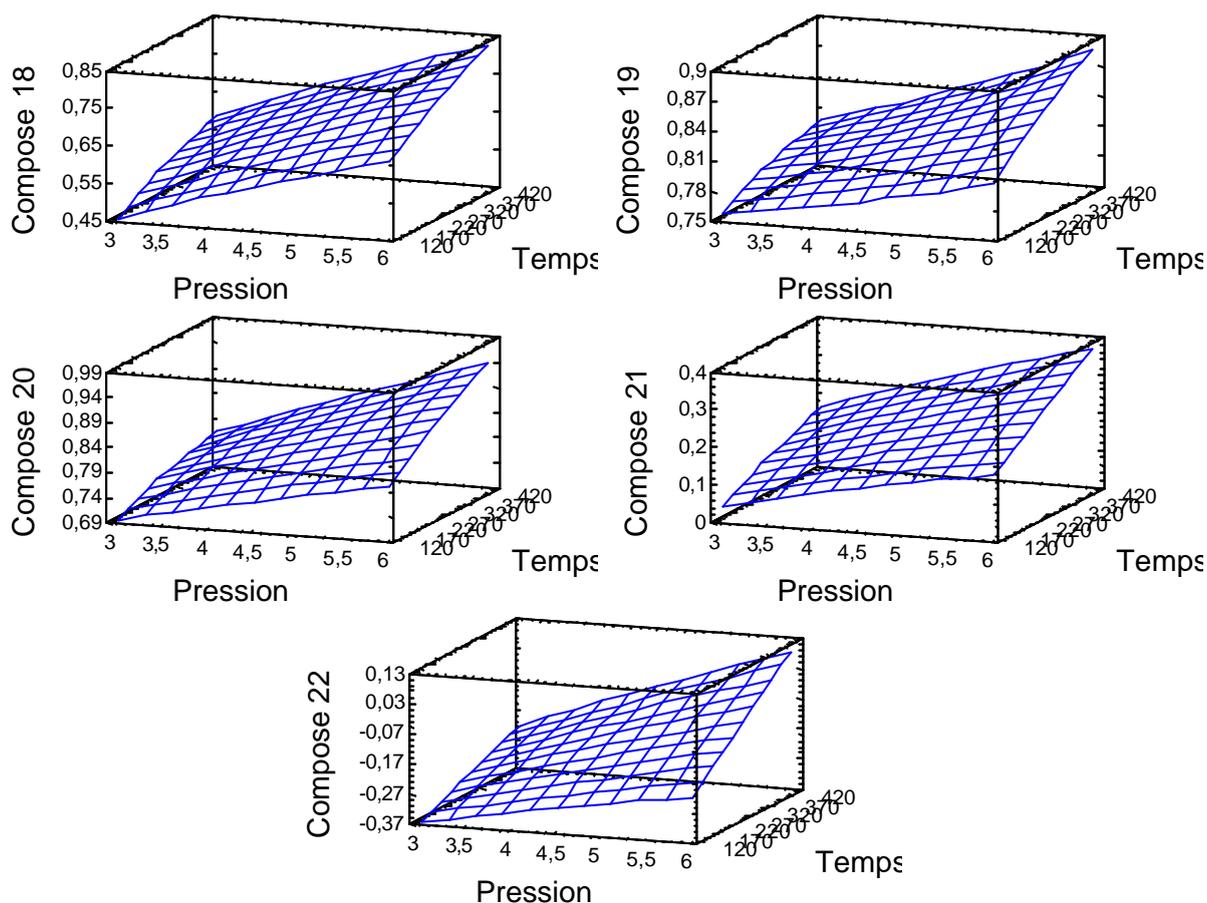


Illustration IV-53. Surfaces de réponse : composés 18 à 22. PE 2 par rapport à MP II.

L'ensemble de ces équations et surfaces de réponses nous montrent la situation particulière du composé 9, qui résulte plus de difficultés d'intégration du pic concerné que d'un composé au caractère singulier.

Nous pouvons constater l'influence positive de la pression : le taux d'extraction augmente parallèlement à la pression et à la durée de traitement. Parfois une durée de traitement longue augmente l'influence du facteur pression : composés 2, 8, 12, 15, 16, 19, 21 et 22. Un maximum semble être atteint dans le cas des composés 8, 10, 11 et 14.

IV-1.1.f. RESULTATS : ELEMENTS D'OPTIMISATION

En fonction de ces équations, le logiciel Statgraphics détermine la réponse optimale que nous pouvons atteindre dans des conditions précises de pression et de durée de traitement, qui sont également définies, et nommées respectivement pression optimale et durée de traitement optimale.

Composés	Réponse optimale (%)	Pression optimale (Pascal)	Durée de traitement optimale (secondes)
2	99,6036	5,6.10 ⁵	479
3	98,1569	5,6. 10 ⁵	479
4	93,6391	5,6. 10 ⁵	479
5	91,3774	5,6. 10 ⁵	454,88
6	91,8817	5,6. 10 ⁵	479
7	96,2855	5,6. 10 ⁵	479
8	101,577	5,6. 10 ⁵	438,882
9	91,2246	1,4. 10 ⁵	60,6973
10	101,676	4,85128. 10 ⁵	333,719
11	98,1001	5,05898. 10 ⁵	413,038
12	97,9069	5,6. 10 ⁵	479
14	101,548	4,74033. 10 ⁵	313,219
15	97,4498	5,6. 10 ⁵	479
16	102,968	5,6. 10 ⁵	479
18	90,6244	5,6. 10 ⁵	479
19	95,364	5,6. 10 ⁵	479
20	99,2708	5,6. 10 ⁵	479
21	55,2028	5,6. 10 ⁵	479
22	33,049	5,6. 10 ⁵	479

Illustration IV-54. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés. (PE1 par rapport à MP I).

Composés	Réponse optimale (%)	Pression optimale (Pascal)	Durée de traitement optimale (secondes)
2	99,8536	5,6. 10 ⁵	479
3	99,0104	5,6. 10 ⁵	479
4	91,7855	5,6. 10 ⁵	479
5	90,1257	5,6. 10 ⁵	449,331
6	92,0282	5,6. 10 ⁵	479,304
7	96,1391	5,6. 10 ⁵	479
8	101,577	5,6. 10 ⁵	438,882
9	89,2248	1,4. 10 ⁵	60,6964
10	101,676	4,85128. 10 ⁵	333,719
11	98,2173	5,12037. 10 ⁵	408,003
12	97,1569	5,6.10 ⁵	479
14	101,305	4,75376. 10 ⁵	316,922
15	97,7855	5,6. 10 ⁵	479
16	103,382	5,6. 10 ⁵	479
18	90,185	5,6. 10 ⁵	479
19	95,114	5,6. 10 ⁵	479
20	100,046	5,6. 10 ⁵	479
21	50,2635	5,6. 10 ⁵	479
22	27,2131	5,6. 10 ⁵	479,304

Illustration IV-55. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés. (PE1 par rapport à MPI I).

Composés	Réponse optimale (%)	Pression optimale (Pascal)	Durée de traitement optimale (secondes)
2	99,6036	5,6. 10 ⁵	479
3	96,5735	5,6. 10 ⁵	479
4	91,182	5,6. 10 ⁵	479
5	92,0711	5,6. 10 ⁵	479
6	90,2353	5,6. 10 ⁵	479
7	96,2855	5,6. 10 ⁵	479
8	101,163	4,8234. 10 ⁵	337,046
9	81,7855	1,4. 10 ⁵	60,6965
10	101,612	4,75585. 10 ⁵	334,052
11	98,2173	5,40488. 10 ⁵	445,536
12	96,9498	5,6. 10 ⁵	479
14	101,12	4,67768. 10 ⁵	318,099
15	96,9927	5,6. 10 ⁵	479
16	103,864	5,6. 10 ⁵	479
18	89,8566	5,6. 10 ⁵	479
19	92,1998	5,6. 10 ⁵	479
20	99,5031	5,6. 10 ⁵	479
21	46,4602	5,6. 10 ⁵	479
22	27,117	5,6. 10 ⁵	479

Illustration IV-56. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés. (PE2 par rapport à MP I).

Composés	Réponse optimale (%)	Pression optimale (Pascal)	Durée de traitement optimale (secondes)
2	99,6036	5,6. 10 ⁵	479
3	96,315	5,6. 10 ⁵	479
4	91,182	5,6. 10 ⁵	479
5	91,6318	5,6. 10 ⁵	478,134
6	90,6317	5,6. 10 ⁵	479
7	96,3891	5,6. 10 ⁵	479
8	101,163	4,8234. 10 ⁵	337,046
9	82,0355	1,4. 10 ⁵	60,6964
10	101,612	4,75585. 10 ⁵	334,052
11	98,1618	5,35394. 10 ⁵	433,992
12	97,3033	5,6. 10 ⁵	479
14	100,908	4,6573. 10 ⁵	317,352
15	97,7855	5,6. 10 ⁵	479
16	106,278	5,6. 10 ⁵	479
18	89,1673	5,6. 10 ⁵	479
19	92,0955	5,6. 10 ⁵	479
20	99,3817	5,6. 10 ⁵	479
21	44,1673	5,6. 10 ⁵	479
22	21,0312	5,6. 10 ⁵	479

Illustration IV-57. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés. (PE2 par rapport à MP II).

L'analyse de ces quatre plans nous montre que pour la majorité des composés, le taux d'extraction augmente avec le niveau de pression et la durée de traitement. Toutefois le niveau de pression sera limité par des contraintes techniques liées aux appareils et pour des raisons de sécurité. Par ailleurs un niveau très élevé de pression engendrerait des coûts trop importants. De plus nous pouvons constater que les taux d'extraction obtenus sont très élevés, proches ou supérieurs à 90 %, pour tous les composés, à l'exception des composés 21 et 22, qui sont des composés moins volatiles,

donc plus difficilement extractibles. Seuls les composés 5, 8, 10, 11 et 14 présentent des optimums de temps ou, à la fois, de pression et de temps.

En conclusion, il inutile de vouloir appliquer une pression trop élevée car le niveau utilisé lors de nos essais engendre déjà de forts taux d'extraction. En ce qui concerne le facteur temps, nous voyons que la durée d'extraction doit être assez longue : durée de traitement optimale de 479 secondes (environ 8 minutes). Notre méthode d'extraction serait plus rapide que les méthodes classiques, mais il nous semble que cette avancée peut et doit être poursuivie. Afin de diminuer encore cette durée de traitement, il nous faut envisager la possibilité de réaliser plusieurs cycles au lieu d'un seul.

IV-1.2. INFLUENCE DU NOMBRE DE CYCLES (DE DETENTES)

En fonction des résultats précédents concernant la pression et le temps de traitement, nous avons choisi d'étudier plus précisément l'influence du nombre de cycles. Lors de tous ces essais nous avons soumis la matière première à la pression maximale autorisée pour notre installation : 6.10^5 Pa. Ensuite nous avons sélectionné une fraction de temps pour le traitement DIC, que nous avons appliqué à plusieurs reprises. La matière résiduelle a subi une extraction par solvant, dans les conditions établies lors de la réalisation de la cinétique, à savoir : 4 g de matière première, 75 ml de chloroforme, 115 minutes d'immersion et 5 minutes de lavage. Nous avons les points suivants :

Unité de temps Nombre de répétitions	20s	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min
1	20s	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min
2	40s	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min	12 min
3	1 min	3 min	6 min	9 min			
4	1 min 20s	4 min	8 min				
5	1 min 40s						
6	2 min						
7	2 min 20s						
8	2 min 40s						
9	3 min						
10	3 min 20s						
11	3 min 40s						
12	4 min						

Illustration IV-58. Présentation des différents points réalisés

Par ailleurs, deux points ont été réalisés en utilisant la matière première brute, afin d'avoir une référence : MP I et MP II. Après extraction par solvant, un échantillon de chaque point a été analysé par chromatographie en phase gazeuse. Afin d'établir le taux d'extraction nous avons réalisé le calcul suivant :

Taux d'extraction (%) = (aire obtenue pour la matière première - aire obtenue pour l'échantillon) / aire obtenue pour la matière première

Nous avons suivi les variations de ce taux d'extraction selon différentes évaluations :

- en augmentant progressivement le nombre de répétitions d'une même fraction de temps, nous avons vu l'influence du nombre de détente et du temps de traitement ;
- en sélectionnant un temps de traitement fixe, nous avons pu observer l'influence d'un nombre croissant de cycles ;
- avec un nombre de cycles fixe, nous avons étudié l'influence du temps de traitement.

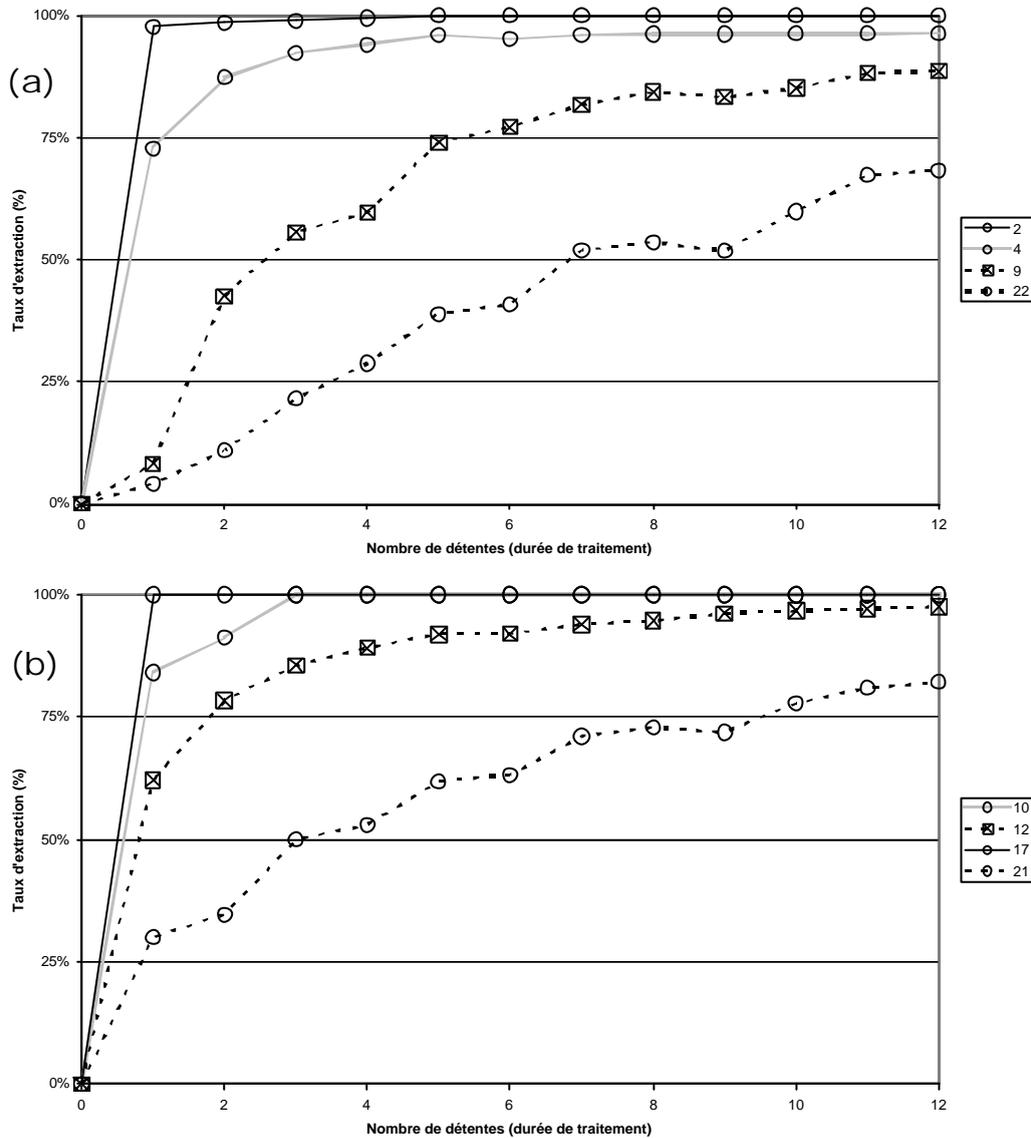


Illustration IV-59. Temps de traitement de 20 secondes, pendant 1 à 12 cycles :
 (a) composés 2, 4, 9 et, (b), 22 composés 10, 12, 17 et 21.

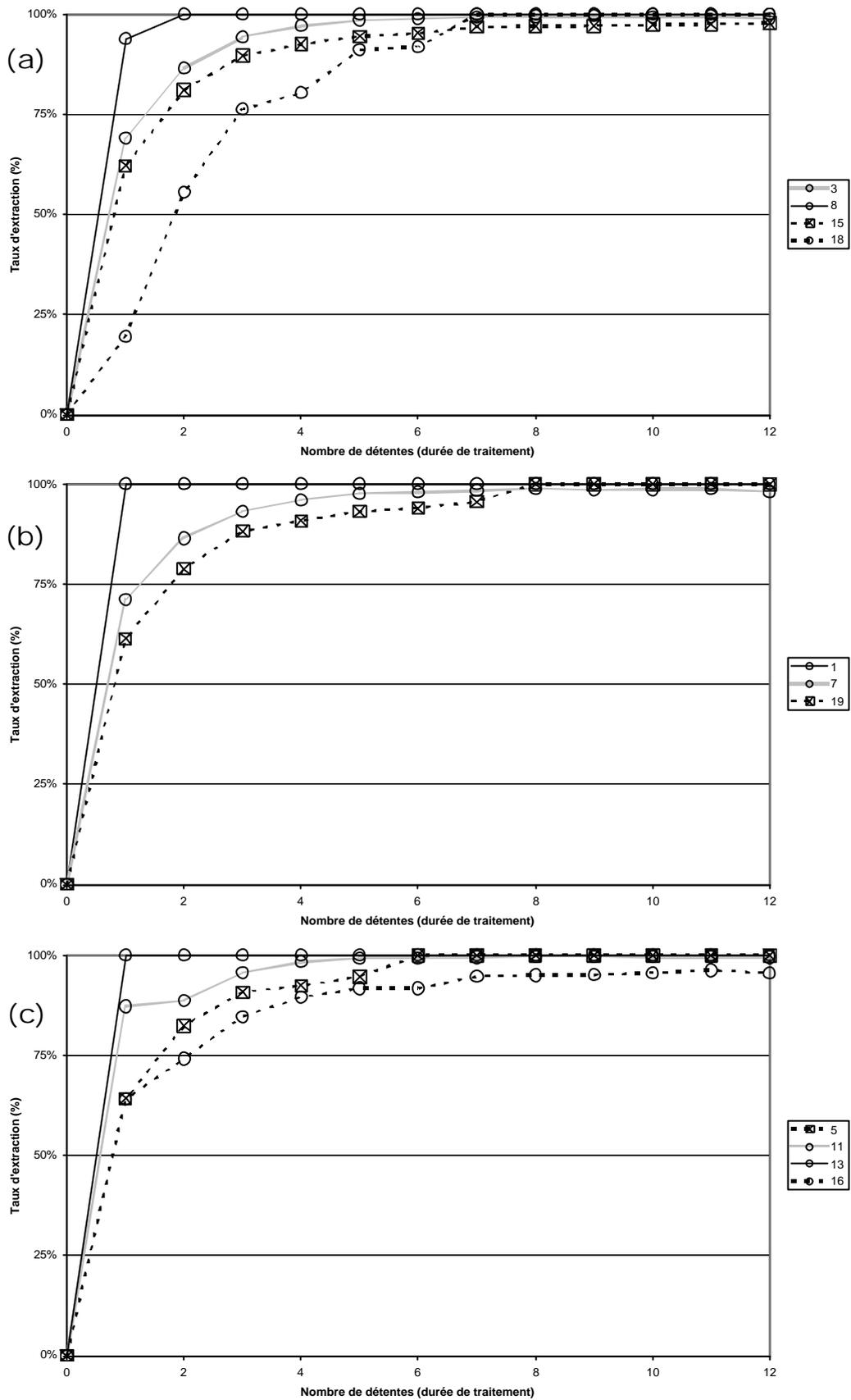


Illustration IV-60. Temps de traitement de 20 secondes, pendant 1 à 12 cycles : (a) composés 3, 8, 15 et 18, (b) composés 1, 7 et 19 et (c) composés 5, 11, 13 et 16.

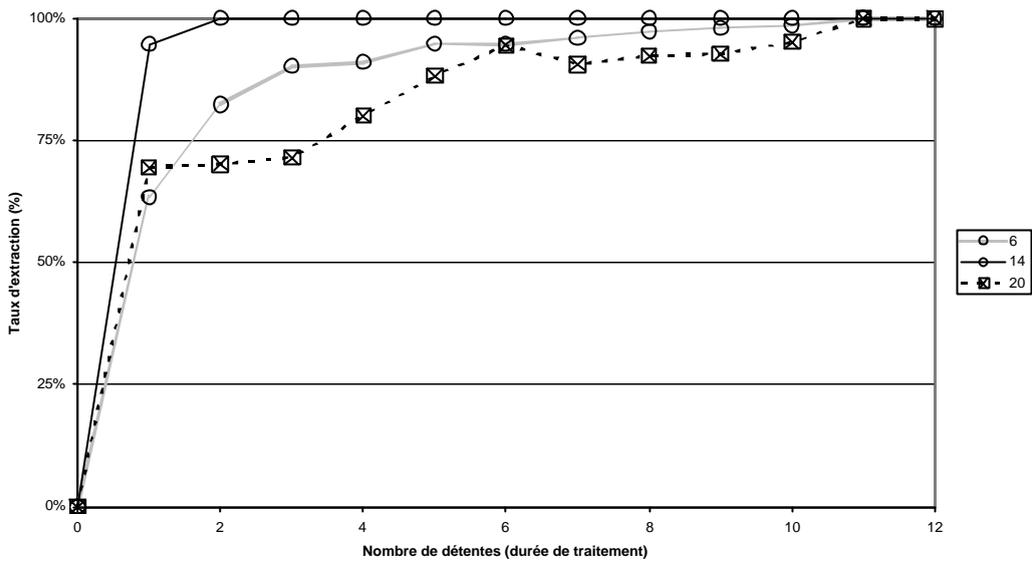


Illustration IV-61. Temps de traitement de 20 secondes, pendant 1 à 12 cycles : composés 6, 14 et 20.

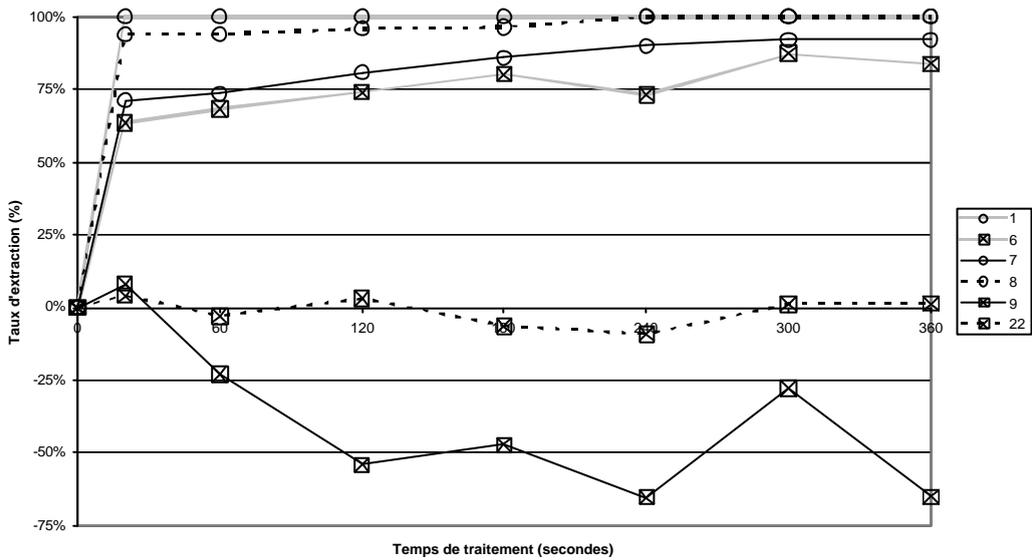


Illustration IV-62. Une détente, cycles de 20 à 360 secondes : composés 1, 6, 7, 8, 9 et 22.

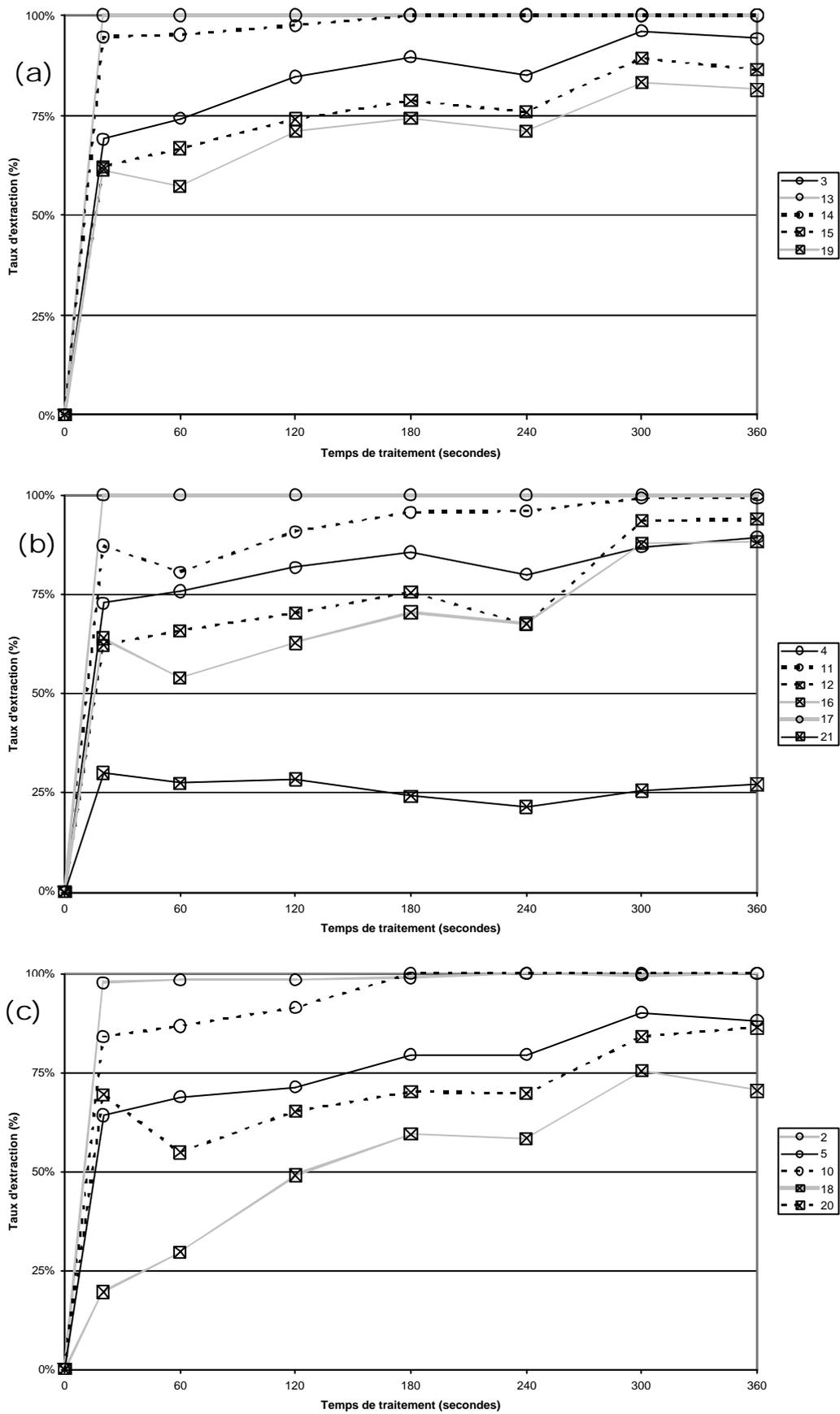


Illustration IV-63. Une détente, cycles de 20 à 360 secondes : (a) composés 3, 13, 14, 15 et 19, (b) composés 4, 11, 12, 16, 17 et 21 et (c) composés 2, 5, 10, 18 et 20

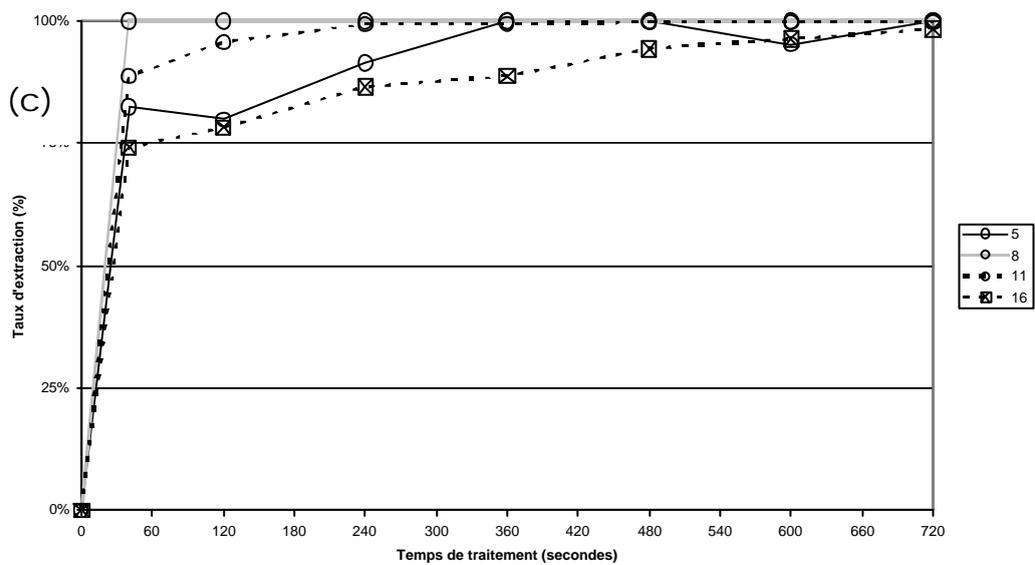
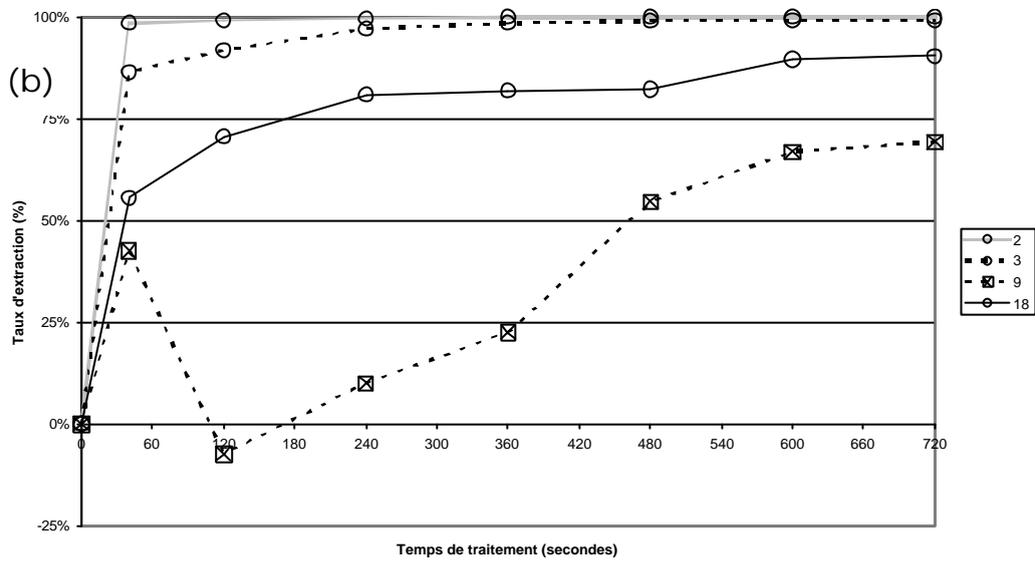
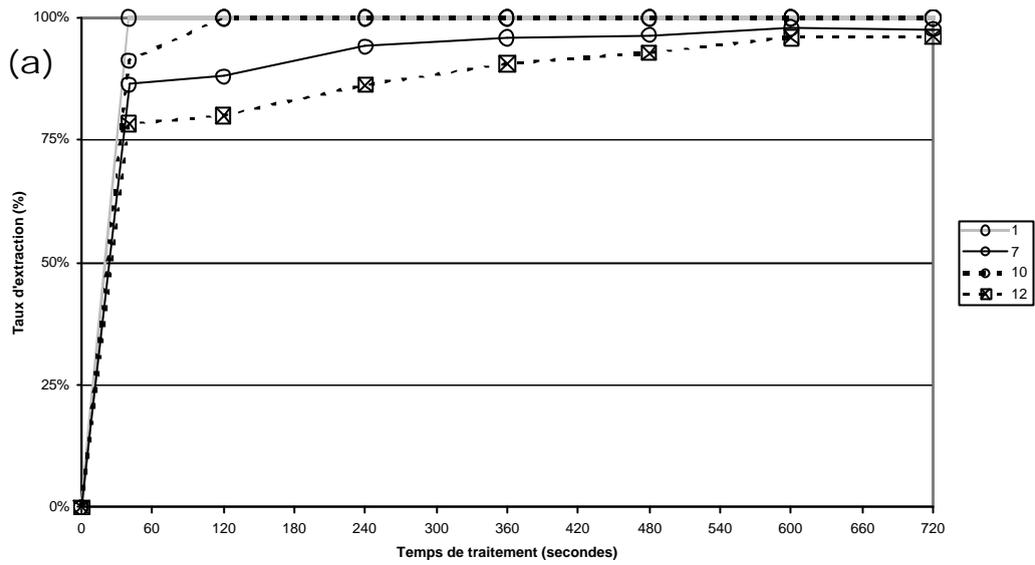


Illustration IV-64. Deux détente, cycles de 40 à 720 secondes : (a) composés 1, 7, 10 et 12, (b) composés 2, 3, 9 et 18, (c) composés 5, 8, 11 et 16.

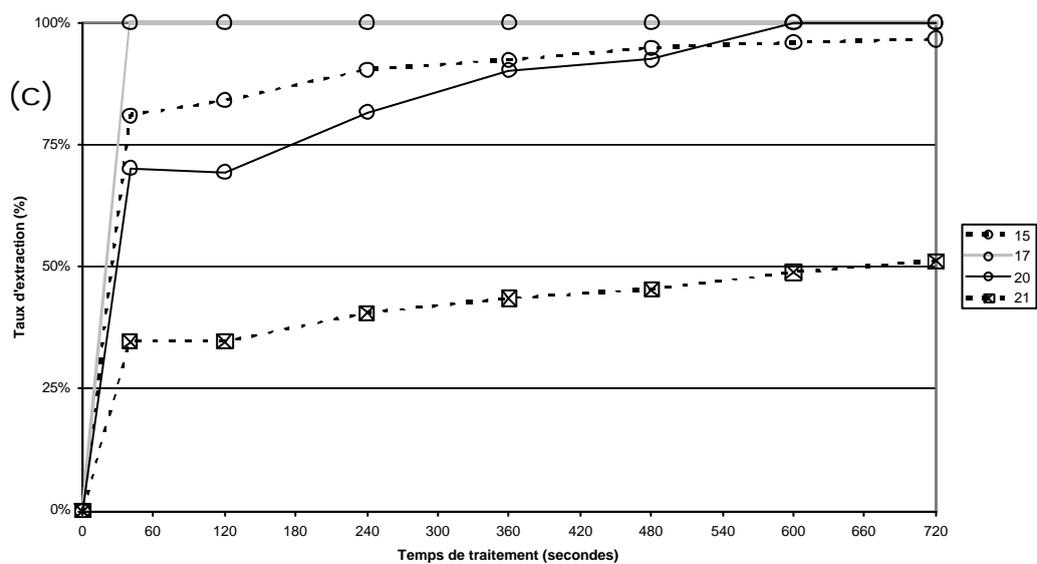
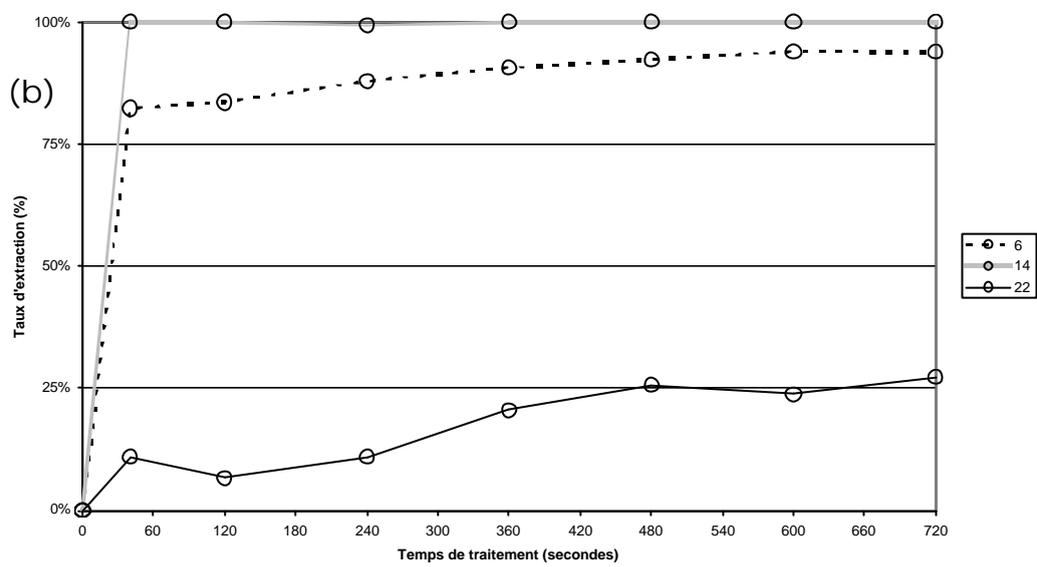
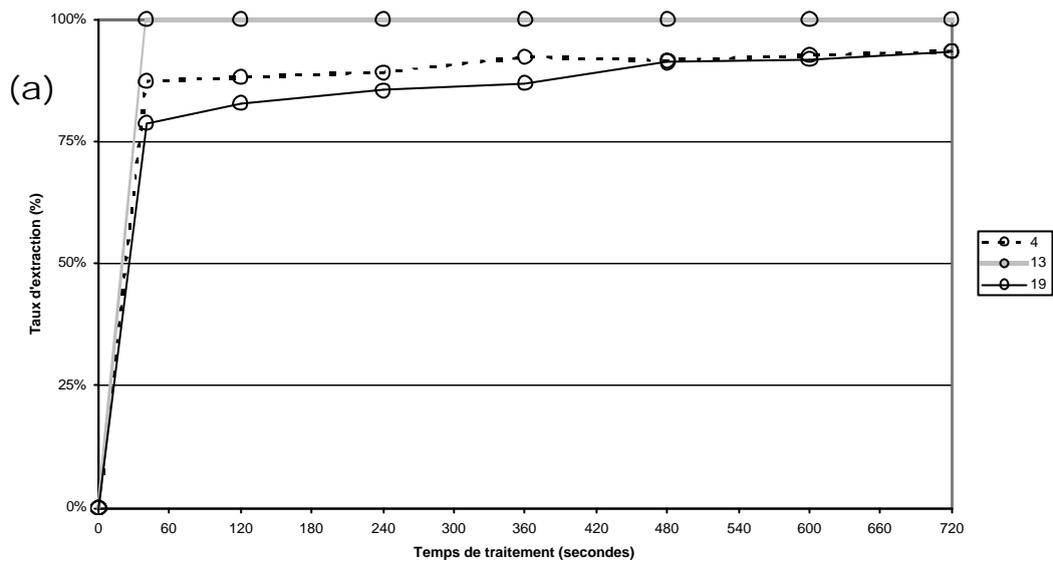


Illustration IV-65. Deux détente, cycles de 40 à 720 secondes : (a) composés 4, 13 et 19, (b) composés 6, 14 et 22, (c) composés 15, 17, 20 et 21.

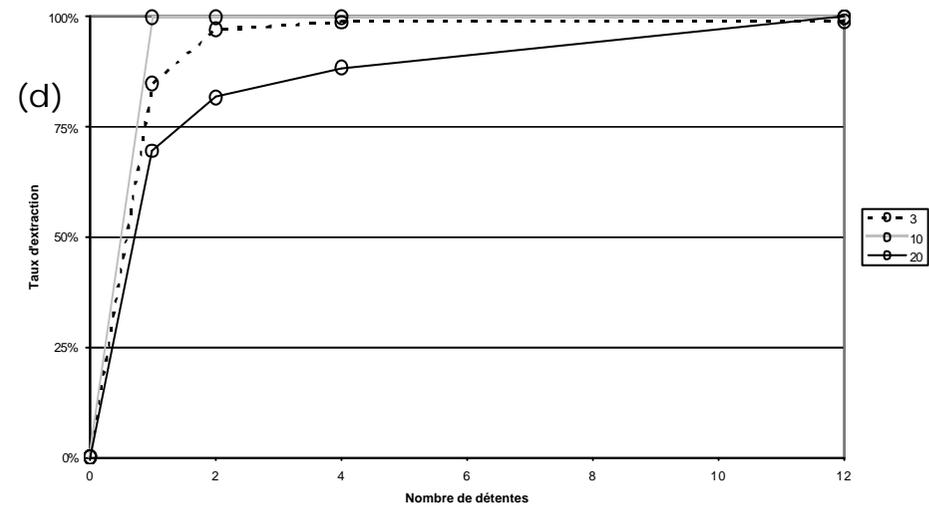
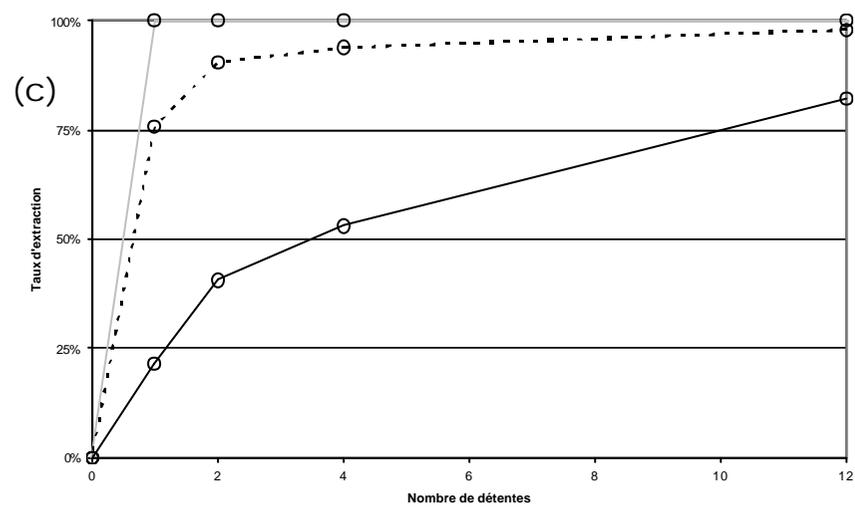
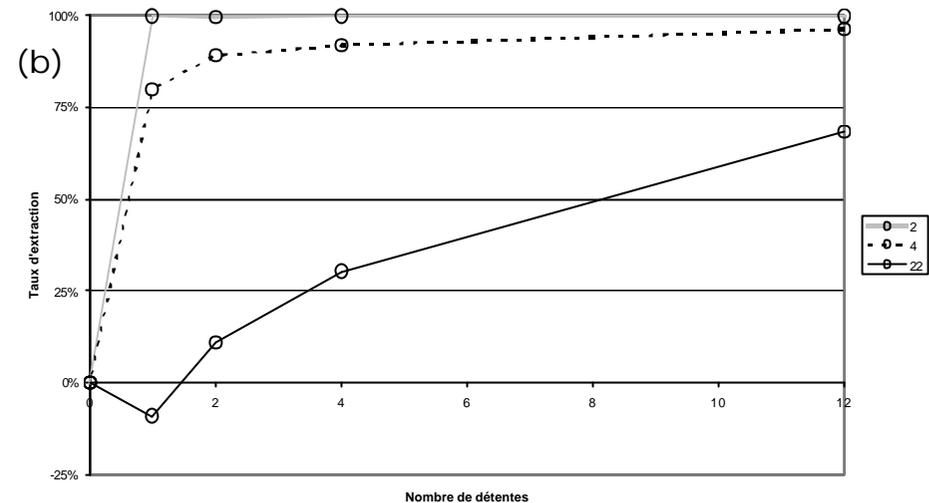
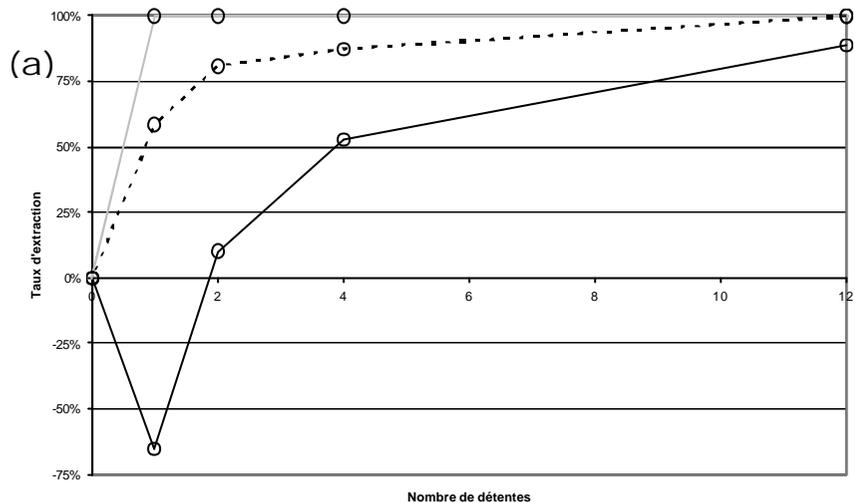


Illustration IV-66. Temps de traitement de 4 minutes, 1 à 12 cycles : (a) composés 9, 17 et 18, (b) composés 2, 4 et 22, (c) composés 8, 15 et 21, (d) composés 3, 10 et 20.

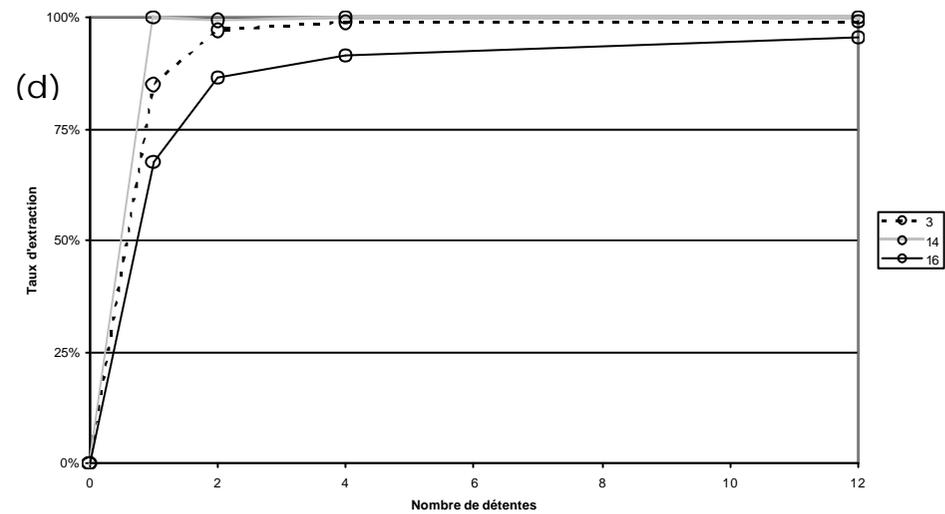
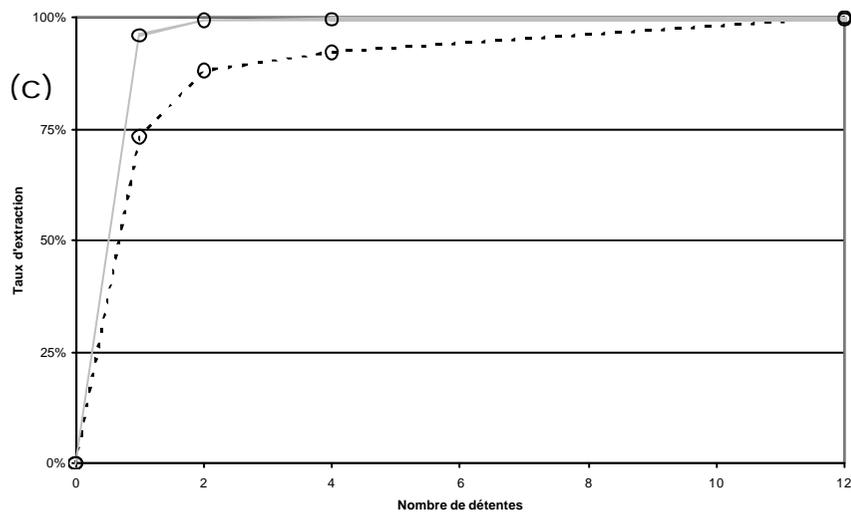
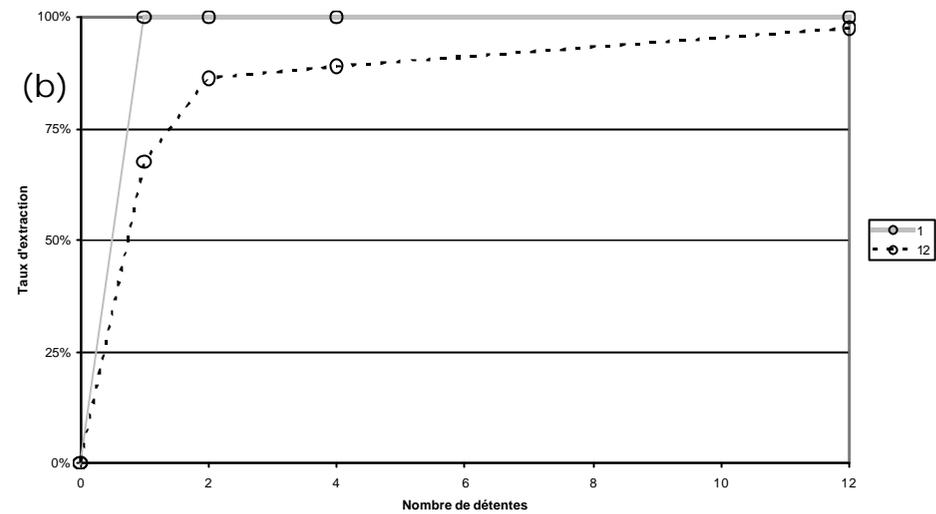
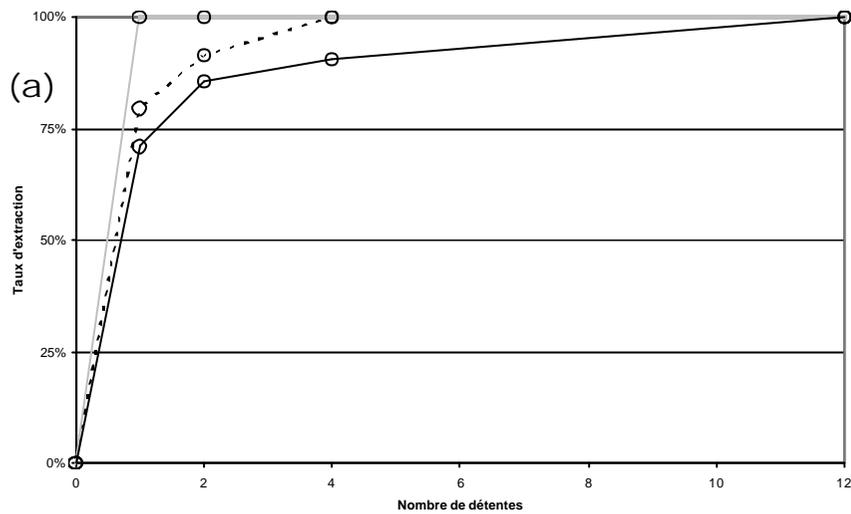


Illustration IV-67. Temps de traitement de 4 minutes, 1 à 12 cycles : (a) composés 5, 13 et 19, (b) composés 1 et 12, (c) composés 6 et 11, (d) composés 3, 14 et 16.

Ces différents graphiques nous montrent que le taux d'extraction augmente avec le nombre de détente et la durée de traitement.

Lorsque le nombre de cycles est fixe (exemples donnés : un ou deux cycles), nous observons uniquement l'effet de la durée de traitement. Dans cette situation, les composés ne réagissent pas de la même façon.

Dans le cas d'un seul cycle, la majorité des composés a un taux d'extraction qui augmente avec la durée de traitement, mais il existe des exceptions : composés 9, 11, 12, 16, 19, 20, 21 et 22. Le taux d'extraction des composés 9, 11, 12, 16, 19 et 20 augmente dans un premier temps, puis ce taux diminue avant d'augmenter à nouveau. Ce phénomène peut s'interpréter comme une mise à disposition du composé : ce dernier devenant plus disponible que dans la matière première brute, il est plus abondant lors de l'extraction par solvant, ce qui fait chuter le taux d'extraction. Avec le temps, cette quantité supplémentaire rendue disponible est extraite de la matière première, aussi le taux d'extraction augmente à nouveau. Cette diminution pourrait être la conséquence d'une dégradation du composé, mais dans cette hypothèse le taux d'extraction ne pourrait pas connaître une nouvelle augmentation. Les taux d'extraction des composés 21 et 22 restent approximativement toujours au même niveau quelque soit la durée d'extraction, et celui du composé 22 fluctue aux environs de 0 %.

Dans le cas de deux cycles, seuls les composés 9 et 22 présentent encore des évolutions particulières, avec, certainement, une augmentation de la disponibilité du composé.

En conclusion nous pouvons constater que le facteur temps a une influence non négligeable : plus la durée de traitement est longue, plus le taux d'extraction est élevé. Mais certains composés sont très rapidement extraits à un fort niveau. La comparaison des comportements entre un et deux cycles nous montre déjà l'importance du nombre de cycles.

Il est donc très intéressant d'étudier le cas d'une durée de traitement fixe et d'un nombre croissant de cycles. Dans cette situation nous pouvons voir encore ce phénomène d'augmentation de la disponibilité de certains composés (9 et 22). Ces derniers présentent un taux d'extraction négatif par rapport à la matière première. Mais dès la deuxième détente ce taux augmente et devient positif. Dans tous autres cas nous constatons que le taux d'extraction est d'autant plus important que le nombre de cycles est élevé. Par contre le gain entre chaque augmentation du nombre de cycles diminue rapidement : le gain entre 1 et 2 détente est plus important que celui entre 2 et 3 détente, etc... Certes la durée de traitement est un facteur non négligeable, mais le nombre de détente est un paramètre primordial.

IV-1.3. INFLUENCE DE LA VITESSE DE LA DETENTE

Nous avons vu que la vitesse de détente est essentielle dans les caractéristiques de la technologie DIC ; elle contribue notamment aux phénomènes d'autovaporisation des molécules plus ou moins volatiles. Il était donc intéressant d'étudier son influence sur le taux d'extraction. Nous avons positionné, au niveau de la vanne de détente, des diaphragmes avec une ouverture plus ou moins grande, afin d'augmenter le temps nécessaire à la détente. Nous avons utilisé six diaphragmes différents définis par le diamètre de l'ouverture existant au centre :

20 mm, 10,5 mm, 5 mm (3 essais), 2 mm et 1 mm. Nous avons également effectué deux essais sans diaphragmes. L'ensemble de ces traitements ont été effectués dans les conditions optimales : $6 \cdot 10^5$ Pa, 2 cycles de 2 minutes. Ces matières résiduelles ont subi ensuite une extraction par solvant suivant les conditions opératoires déterminées par la cinétique d'extraction : 4 g de matière, 75 ml de chloroforme, 115 minutes d'immersion et 5 minutes de lavage.

Nous avons vu que la vitesse de détente, combinée à une chute importante de pression, est à l'origine, notamment, de phénomènes d'autovaporisation des molécules plus ou moins volatiles. En diminuant la vitesse de détente ces phénomènes devraient disparaître et nous pouvons donc nous attendre à une baisse du taux d'extraction.

Mais les résultats ne sont pas conformes à nos attentes. Les seules exceptions sont les composés 15, 20 et 21. En effet, pour ces derniers, le taux d'extraction diminue plus ou moins avec la diminution de la vitesse de détente. De plus le composé 12, qui présentait un taux d'extraction négatif (le traitement par DIC rendant le composé en question davantage disponible), montre un taux d'extraction faible mais positif en l'absence de diaphragme. Pour l'ensemble des autres composés, les taux d'extraction, quels que soient leurs valeurs, restent relativement stables avec ou sans diaphragme. Nous pouvons en conclure que la vitesse de détente n'a pas d'influence sur le taux d'extraction. Suite à cette conclusion nous pouvons émettre deux hypothèses :

- Dans un premier temps il est possible d'envisager que la vitesse de détente a bien une influence sur le taux d'extraction mais que d'autres phénomènes nous empêchent de voir cette influence. En effet, la présence du diaphragme diminue la vitesse de détente, mais augmente aussi la durée de contact entre la matière et la vapeur (le temps nécessaire pour que la pression dans la cellule de traitement s'équilibre avec celle de la cellule à vide). Ce temps « supplémentaire » est d'autant plus important que le diaphragme est petit. Il se peut que cette légère augmentation du temps de traitement « pallie » la diminution de la vitesse de détente.
- Enfin, une autre explication est que les conditions opératoires sélectionnées engendrent une vaporisation des molécules et non pas une autovaporisation de ces dernières. En effet la vaporisation est un phénomène indépendant de la vitesse de détente, alors que l'autovaporisation est un événement régi notamment par ce dernier paramètre.

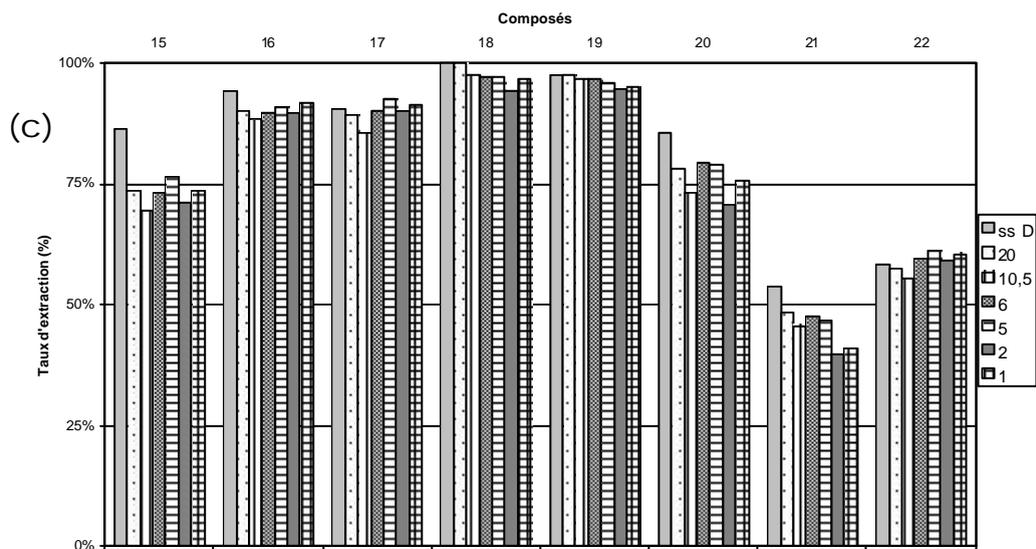
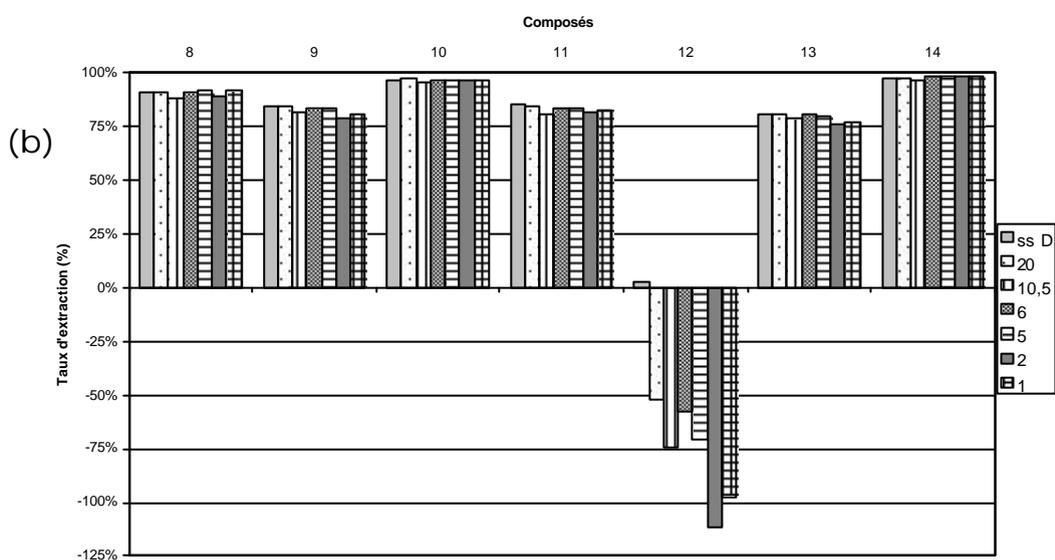
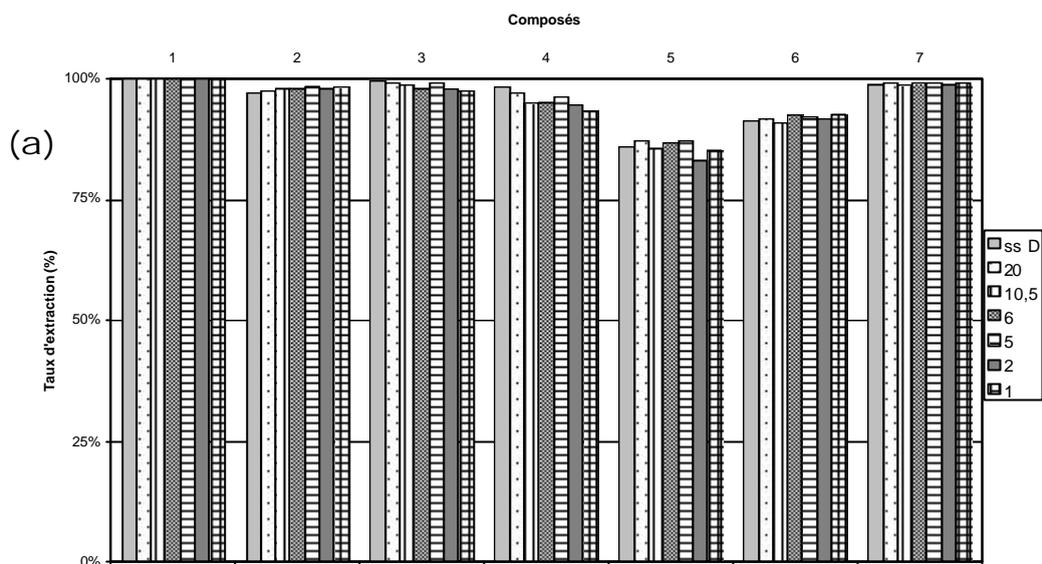


Illustration IV-68. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D : sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 2 cycles de 2 minutes : (a) composés 1 à 7, (b) composés 8 à 14 ; (c) composés 15 à 22.

IV-1.4. ETUDE DU POINT OPTIMUM

En fonction des résultats concernant l'influence de la pression, de la durée de traitement et du nombre de cycles, nous avons décidé que notre point optimum serait le point suivant : pression de 6.10^5 Pa, avec 2 cycles de 2 minutes chacun.

IV-1.5. RENDEMENT

Nous avons réalisé un entraînement à la vapeur à l'aide de l'installation de marque Pignat. Nous avons placé 2 litres d'eau dans le ballon bouilleur et 1 litre d'eau dans le ballon extracteur, avec 450 ml d'hexane afin de piéger l'huile essentielle de façon plus efficace. Nous avons placé 24 g de lavandin dans un porte-échantillon, dans le ballon bouilleur afin qu'il soit au-dessus du niveau de l'eau. Dès que nous avons observé les premières gouttes de condensation, nous avons décompté le temps de traitement, de 2 heures. Après évaporation de l'hexane, nous avons obtenu de l'huile essentielle. Le rendement calculé est de 2,3 %. Cette valeur est très faible par rapport à celles attendue en fonction des estimations de notre fournisseur de matière première. Cette différence peut s'expliquer par un système de refroidissement peu performant et de nombreuses traces d'huile essentielle au niveau du serpentin de refroidissement. Par ailleurs nous avons rencontré d'importantes difficultés lors de l'évaporation de l'hexane.

Suite à ce résultat, nous avons donc décidé d'effectuer une hydrodistillation. Elle a été effectuée avec 20 g de lavandin, placés dans un ballon de 250 ml, rempli de 200 ml d'eau distillée. La température de refroidissement était de 7°C. Cette hydrodistillation a duré 3 heures. Dans ces conditions nous avons obtenu un rendement de 4,3 %. Il faut noter que notre lavandin a été récolté pendant l'été 2003 et cette hydrodistillation a été effectuée en 2007. Notre matière première a certainement perdu une partie de son huile essentielle.

Lors du traitement DIC nous n'obtenons pas directement l'huile essentielle. Le résultat final est une émulsion entre l'eau et le produit extrait. Afin de mesurer le rendement de notre système d'extraction, nous avons réalisé plusieurs essais dans les conditions optimales afin de saturer la cuve à vide. Puis nous avons effectué un ou deux essais dans ces mêmes conditions, en récupérant l'émulsion. Pour éliminer la phase aqueuse, nous avons ajouté de diéthyl éther qui piège notre produit extrait. Une fois la phase aqueuse, le mélange diéthyl éther/produit extrait subit une évaporation afin de récupérer uniquement notre produit. Par cette opération nous avons un rendement de 4,37%.

IV-1.6. COMPOSITION

Le produit obtenu par DIC, et qui nous a permis de calculer le rendement précédent, a été analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Pour la quantification, nous avons employé la technique de l'étalon externe. Nous donnons ci-après la composition de ce produit.

n°	Temps de rétention	Noms des composés	Taux
1	4,679	Limonene	0,899%
2	11,599	Eucalyptol	4,221%
3	16,499	Linalol	36,035%
4	18,804	Camphor	5,053%

Illustration IV-69. Composition du produit extrait par DIC.

n°	Temps de rétention	Noms des composés	Taux
5	20,017	Lavandulol	2,029%
6	20,701	Borneol	4,529%
7	21,084	Linalol acetate	26,886%
8	21,842	p-Cymen-8-ol	0,094%
9	22,384	alpha-Terpineol	6,574%
10	22,807	Verbenone	0,094%
11	24,641	Hexyl isovalerate	0,104%
12	25,118	Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-(1-methylethylidene)-	0,068%
13	25,922	Lavandulyl acetate	3,537%
14	26,508	2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, cis-	0,010%
15	26,619	2-Isopropenyl-5-methylhex-4-enal	0,031%
16	27,893	Myrtenol	0,069%
17	28,267	Cuminol	0,027%
18	28,64	gamma-Elemene	0,026%
19	31,877	7-Octene-2,6-diol, 2,6-dimethyl-	0,013%
20	32,109	Eugenol	0,032%
21	32,464	4-Isopropenyl-1-methyl-1,2-cyclohexanediol	0,013%
22	32,925	Copaene	0,008%
23	33,391	beta-Bourbonene	0,048%
24	35,658	Caryophyllene	1,153%
25	37,04	beta-Sesquiphellandrene	0,017%
26	37,921	beta-Farnesene	0,508%
27	38,331	beta-Cubebene	0,100%
28	38,915	alpha-Cubebene	0,028%
29	39,163	tau-Muurolene	0,041%
30	39,465	alpha-Curcumene	0,030%
31	41,22	beta-Bisabolene	0,052%
32	41,519	tau-Cadinene	0,238%
33	41,84	beta-Cadinene	0,082%
34	42,16	Cedrene	0,077%
35	42,922	alpha-Muurolene	0,010%
36	47,632	Cubenol	0,065%
37	49,352	tau-Cadinol	1,088%
38	50,134	tau-Muurolol	0,150%
39	51,121	Isoaromadendrene epoxide	0,010%
40	51,795	alpha-Bisabolol	1,245%

Illustration IV-70. Composition du produit extrait par DIC.

Taux de composés non identifiés : 4,708%

L'huile essentielle obtenue par DIC présente une composition conforme à celle donnée par la norme AFNOR. Deux composés ont des taux supérieurs à la limite haute de cette norme : le bornéol (4,529%, contre 3%), et surtout le lavandulol (2,029% contre 0,08%). Toutefois il faut noter l'absence de deux composés : Cis β ocimène et Trans β ocimène. Mais ces deux composés étaient aussi absents de l'extrait résultant de l'extraction par chloroforme à partir de la matière première.

Par contre, des composés sont présents dans l'huile essentielle obtenue par DIC, alors qu'ils ne sont pas cités dans la composition indiquée par la norme AFNOR, alors qu'ils ont des taux non négligeables (taux supérieur à 0,1 %). Ces composés ont la particularité d'être des composés à haut poids moléculaire. Nous citerons en particulier : Caryophyllene, beta-Farnesene, beta-Cubebene, tau-Cadinene, tau-Cadinol, tau-Muurolol et alpha-Bisabolol.

IV-1.6.a. STRUCTURES MACROSCOPIQUES

Nous avons comparé un échantillon de matière première et un échantillon de matière après traitement DIC dans les conditions optimales ($6 \cdot 10^5$ Pa, 2 cycles de 2 minutes).



Illustration IV-71. Matière première brute.



Illustration IV-72. Matière traitée.

La matière première, suite au traitement, a perdu sa couleur. Au niveau de sa structure nous n'avons pas noté de réelle différence entre les deux échantillons.

IV-1.6.b. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La matière première brute nous montre des alignements de poils tecteurs, alternant avec des alignements de poils sécréteurs. Il est possible de considérer que les premiers constituent une protection pour les seconds.

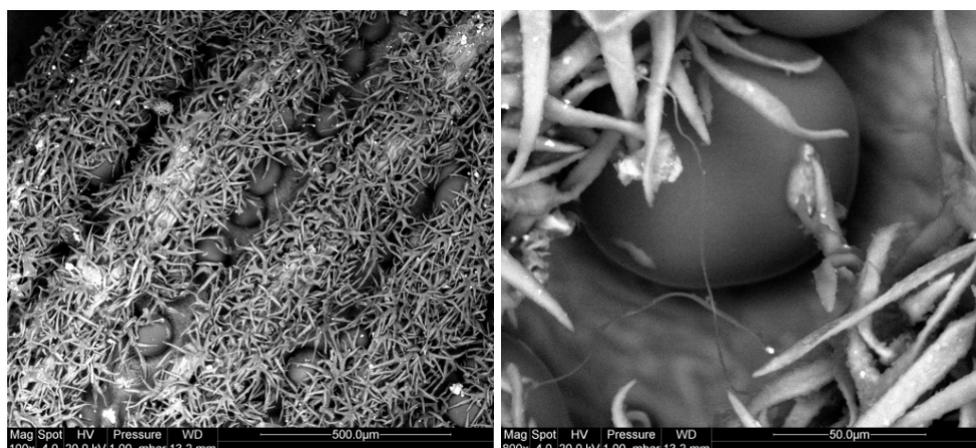


Illustration IV-73. Matière première brute, vue d'ensemble (x 100) et détail (x 800).

En observant la matière traitée, nous pouvons constater la disparition de l'alignement des poils sécréteurs. Même avec un grossissement supérieur, l'observation montre la destruction de ces poils.

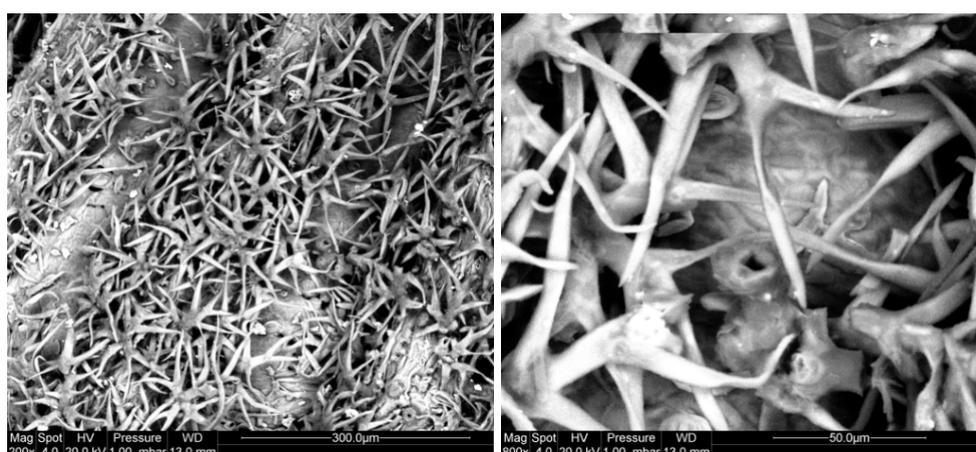


Illustration IV-74. Matière première brute, vue d'ensemble (x 200) et détail (x 800).

IV-1.6.c. MESURES DES MASSES VOLUMIQUES

Nous avons réalisé un premier essai en diminuant légèrement la teneur en eau des matières premières (notée W) : 11, 5% pour la matière brute et 7% pour le point optimum. Les deux essais, concernant la mesure de la masse volumique intrinsèque (notée MVI), sont très proches : 1,33/1,30 g/cm³ et 1,31/1,32 g/cm³. De même, les valeurs observées pour la matière première brute et celles du point optimum ne sont pas significativement différentes : moyennes des MVI de 1,315 g/cm³ pour la matière première brute et le point optimum.

Nous avons réalisé un deuxième essai en diminuant encore la teneur en eau : 4,5% pour la matière brute et 3% pour le point optimum). Dans ce cas nous avons les mêmes résultats pour la masse volumique intrinsèque que lors de nos premières mesures. Nous avons alors mesuré les masses volumiques apparentes (notée MVA) lors de deux essais. Ces valeurs sont largement inférieures aux masses volumiques

intrinsèques. Enfin, la masse volumique apparente du point optimum est nettement inférieure à celle de la matière première brute : moyennes des MVA de 0,27 g/cm³ pour le point optimum et de 0,53 g/cm³ pour la matière première. Ce résultat démontre que la matière première a subi, lors du traitement DIC, des phénomènes d'expansion.

MATIERE PREMIERE BRUTE						
W (%)	MVI (g/cm ³)		W (%)	MVI (g/cm ³)	MVA (g/cm ³)	
	essai 1	essai 2			essai 1	essai 2
11,5	1,33	1,30	4,5	1,23	0,51	0,55

Illustration IV-75. Mesure de la teneur en eau (W), de la masse volumique intrinsèque (MVI) et de la masse volumique apparente (MVA) de la matière première brute.

POINT OPTIMUM						
W (%)	MVI (g/cm ³)		W (%)	MVI (g/cm ³)	MVA (g/cm ³)	
	essai 1	essai 2			essai 1	essai 2
7	1,31	1,32	3	1,21	0,27	0,27

Illustration IV-76. Mesure de la teneur en eau (W), de la masse volumique intrinsèque (MVI) et de la masse volumique apparente (MVA) de la matière résiduelle après traitement DIC.

IV-1.7. REFERENCES

127. H. Mellouk, Extraction des volatiles à partir du bois par détente instantanée contrôlée (DIC) : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides. Thèse de doctorat, 2007.
128. S-A. Rezzoug et W. Baghdadi, Etude et définition d'un nouveau procédé d'extraction par DIC d'huiles essentielles et de principes actifs. Rapport d'avancement contrat ADEME-LMTAI, 1997.

CHAPITRE IV-2. L'ORIGAN

IV-2.1. INFLUENCE DE LA DUREE DE TRAITEMENT ET DE LA PRESSION

IV-2.1.a. CHOIX DES PARAMETRES

Comme pour le lavandin, ce choix a été fait en prenant en compte les difficultés techniques et la complexité engendrée par un trop grand nombre de paramètres. En conséquence nous avons choisi de limiter le nombre de paramètres et de sélectionner les paramètres les plus significatifs : la pression et le temps de traitement.

IV-2.1.b. CHOIX DES DOMAINES

Les travaux antérieurs, sur différentes essences de bois [129] et sur le romarin [130] et nos premiers résultats concernant le lavandin nous ont guidé dans ce choix. Pour la pression, la limite imposée par l'installation est toujours la même, un maximum de 5.10^5 Pa. La cellule de traitement DIC étant placée sous vide avant de procéder au traitement, notre limite maximale de pression absolue est de 6.10^5 Pa. Nous avons choisi un domaine légèrement plus réduit que celui sélectionné pour l'étude du lavandin. Le temps nécessaire à l'extraction de l'huile essentielle d'origan, par les méthodes classiques, est plus important que celui utilisé pour l'extraction de l'huile essentielle de lavandin, donc nous avons choisi un domaine pour la durée de traitement plus étendu, avec un maximum plus élevé. Le domaine de temps se situe entre 21 et 699 secondes et celui de la pression entre $2,6.10^5$ et $5,4.10^5$ Pa.

	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Temps (secondes)	21	120	360	600	699
Pression (Pascal)	$2,6.10^5$	3.10^5	4.10^5	5.10^5	$5,4.10^5$

Illustration IV-77. Domaine de variation dans le plan d'expériences.

Nous avons deux paramètres, ayant chacun cinq niveaux, donc nous avons quatre combinaisons possibles, quatre points axiaux et quatre répétitions. Au total nous obtenons 12 points à réaliser.

	Temps (secondes)	Pression (Pascal)
1	360	$5,4.10^5$
2	120	5.10^5
3	360	4.10^5
4	600	5.10^5
5	699	4.10^5
6	600	3.10^5
7	360	$2,6.10^5$
8	21	4.10^5
9	120	3.10^5
10	360	4.10^5
11	360	4.10^5
12	360	4.10^5

Illustration IV-78. Points de traitement dans le plan d'expériences.

IV-2.1.c. CHOIX DES REPONSES

Nous sommes dans les mêmes conditions et avons rencontré les mêmes difficultés que celles connues lors de notre étude concernant le lavandin. Nous avons donc opté pour la même solution : concentrer notre analyse sur la matière résiduelle. Cette dernière a subi une extraction par solvant, puis une analyse directe de l'échantillon par chromatographie en phase gazeuse.

Pour chaque essai, nous avons récupéré la matière résiduelle après le traitement DIC. Cette matière première (prise d'essai de 3 g) a subi une extraction par solvant (50 ml de chloroforme), pendant 5 heures (285 minutes d'immersion, suivies de 15 minutes de « rinçage »). Cette opération a été réalisée à l'aide de l'appareil d'extraction de type Randall. Un échantillon de chaque extraction a été analysé par chromatographie en phase gazeuse. L'aire des 25 composés, identifiés lors de la cinétique d'extraction par solvant, a été calculée. Par comparaison avec l'aire des pics relevée pour la matière première non traitée, nous avons établi l'efficacité de l'extraction. Les réponses de notre plan d'expériences sont donc le taux d'extraction pour chacun des 25 composés. Cette analyse statistique nous a permis d'identifier les effets respectifs de la pression et du temps de traitement.

IV-2.1.d. RESULTATS : LES EFFETS DE LA PRESSION ET DU TEMPS DE TRAITEMENT

Les diagrammes de Pareto nous montrent des situations très variées selon les composés, mais relativement semblables en considérant les deux échantillons de matière première (MP I et MP II).

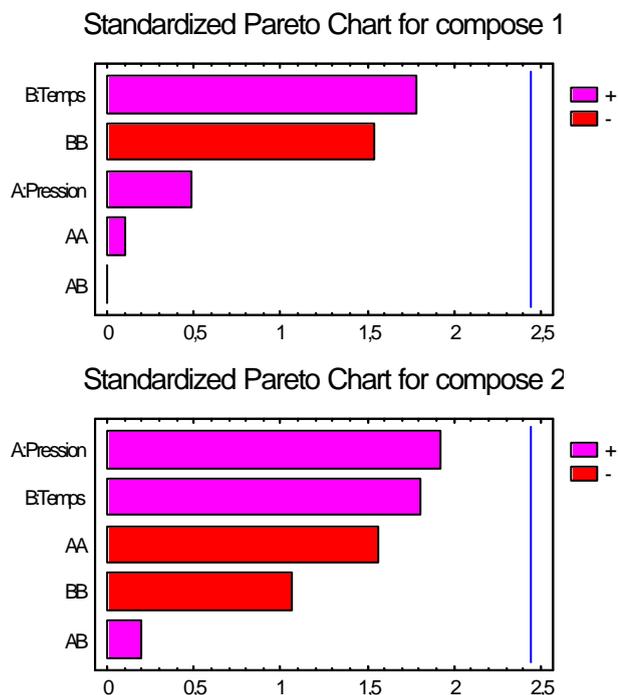


Illustration IV-79. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 1 à 2. MP I.

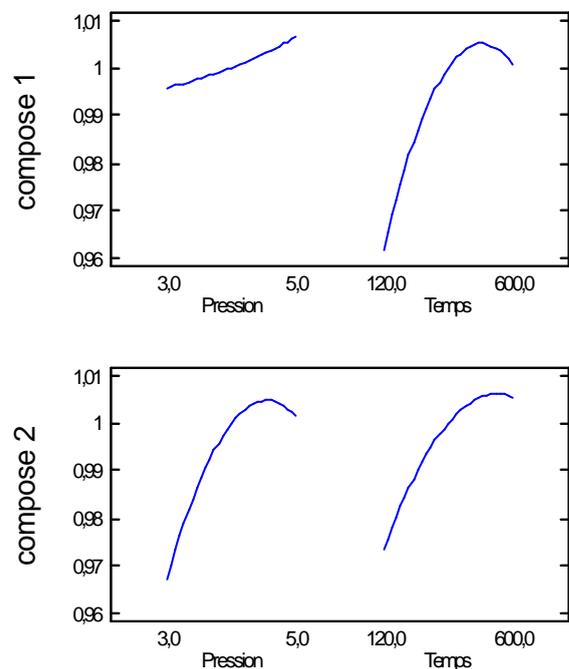
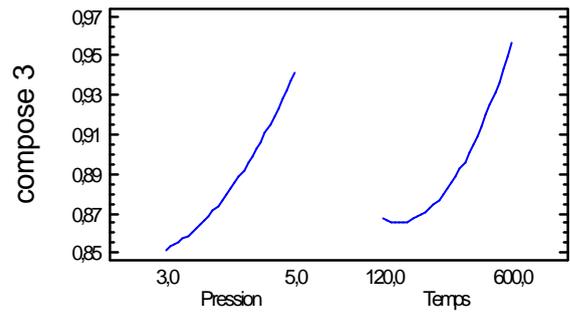
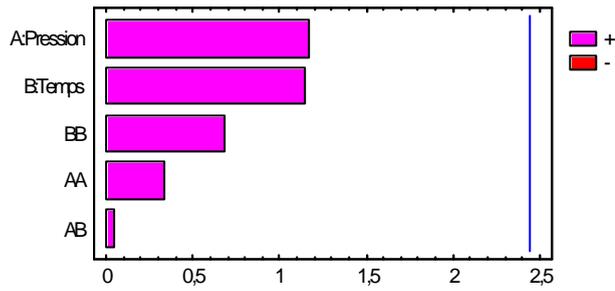
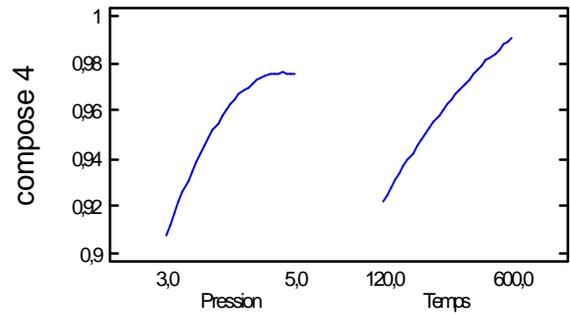
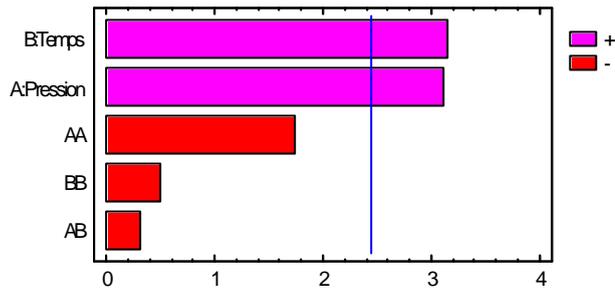


Illustration IV-80. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 1 à 2. MP I.

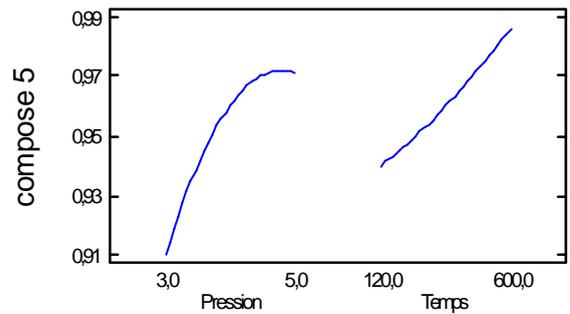
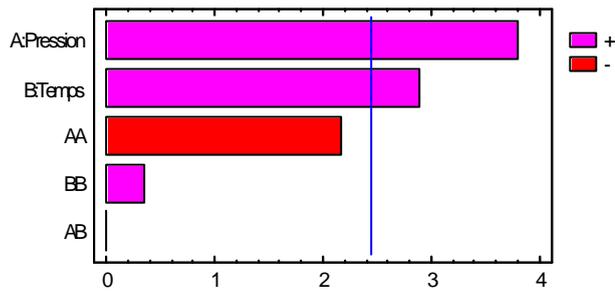
Standardized Pareto Chart for compose 3



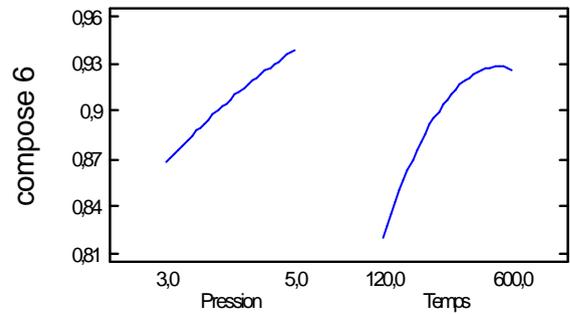
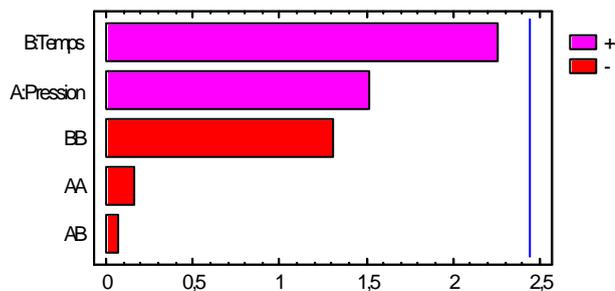
Standardized Pareto Chart for compose 4



Standardized Pareto Chart for compose 5



Standardized Pareto Chart for compose 6



Standardized Pareto Chart for compose 7

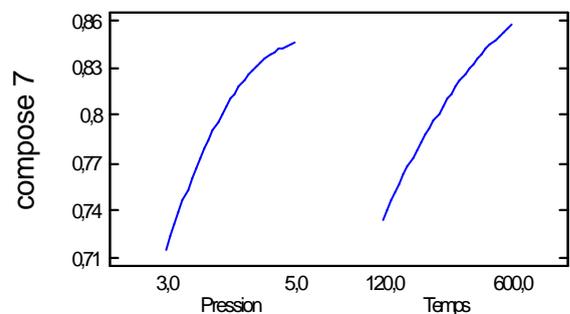
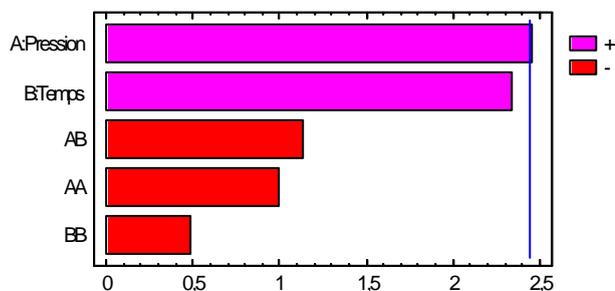
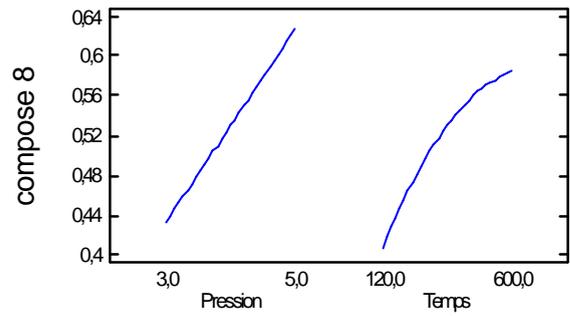
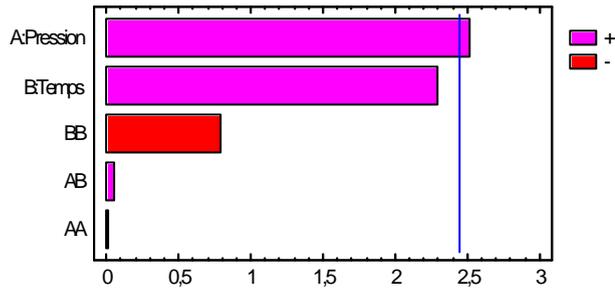


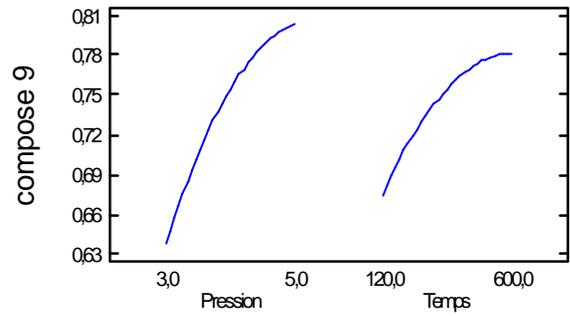
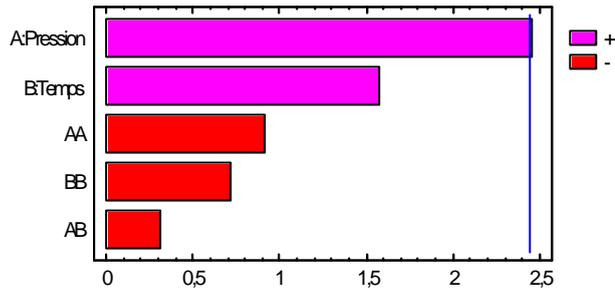
Illustration IV-81. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. MP I.

Illustration IV-82. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. MP I.

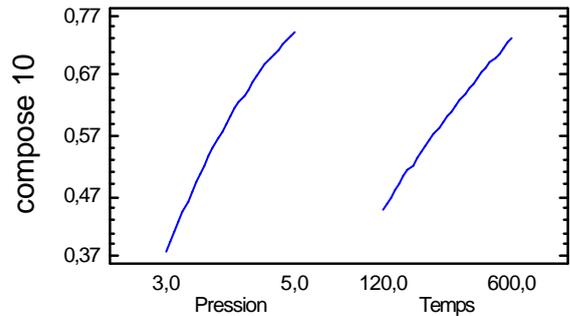
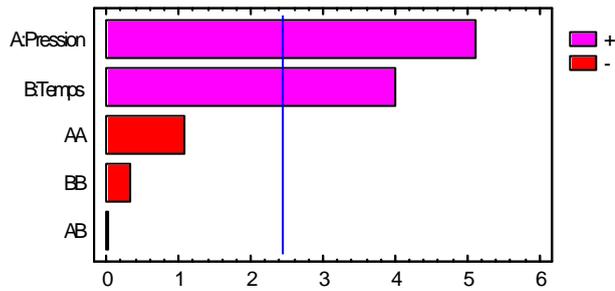
Standardized Pareto Chart for compose 8



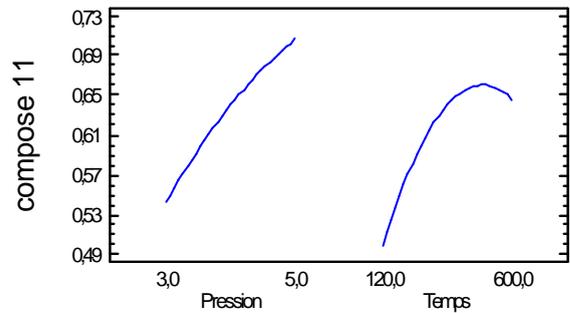
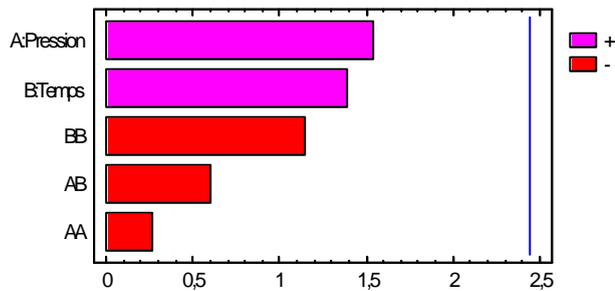
Standardized Pareto Chart for compose 9



Standardized Pareto Chart for compose 10



Standardized Pareto Chart for compose 11



Standardized Pareto Chart for compose 12

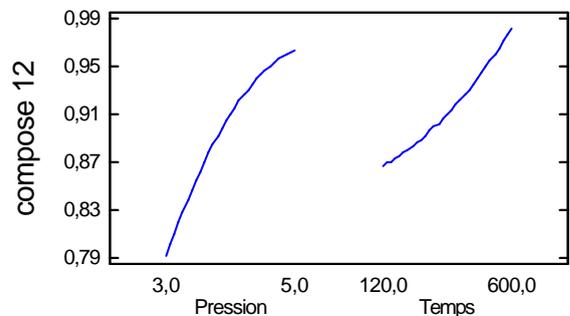
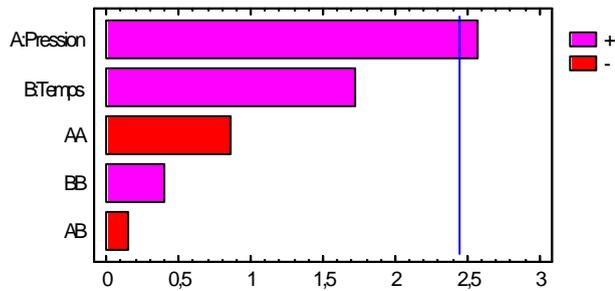
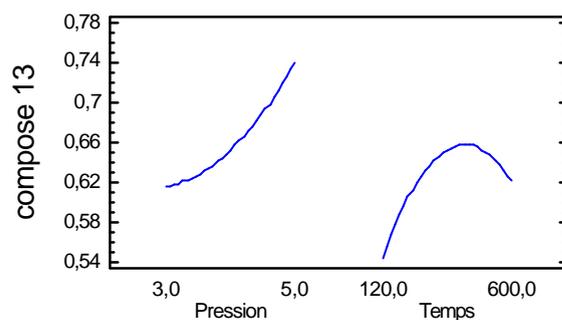
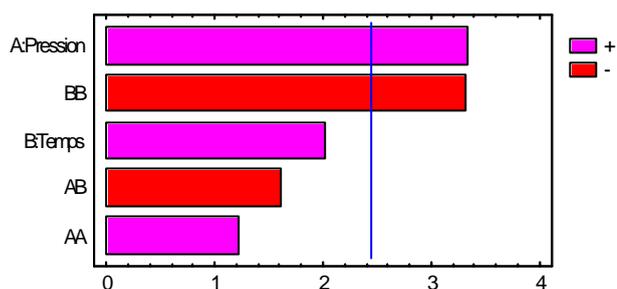


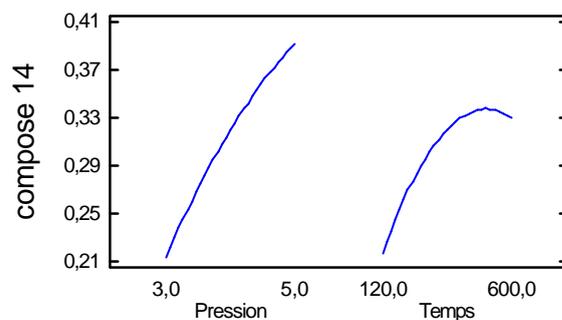
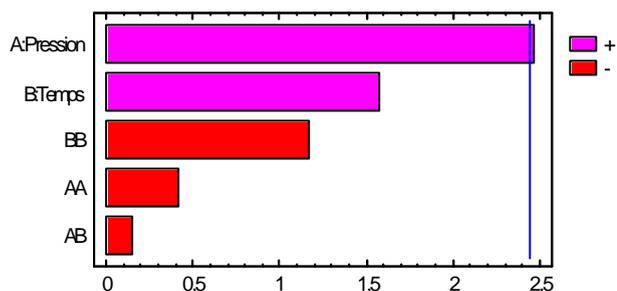
Illustration IV-83. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. MP I.

Illustration IV-84. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. MP I.

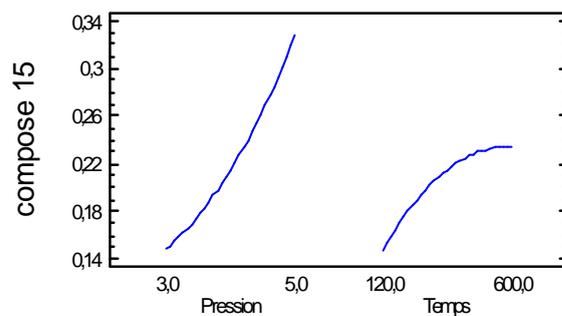
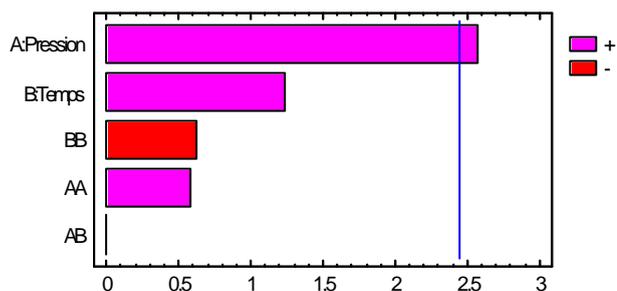
Standardized Pareto Chart for compose 13



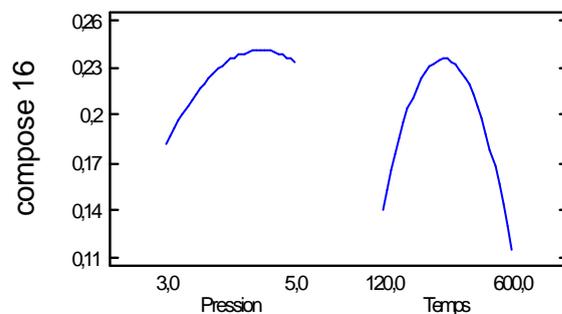
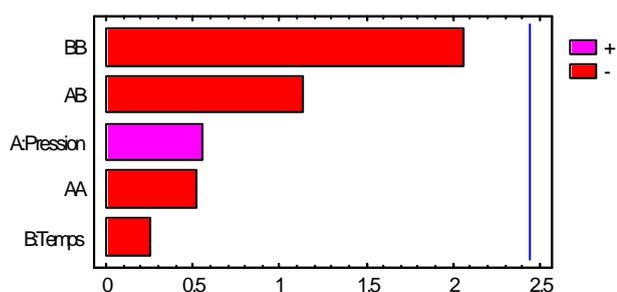
Standardized Pareto Chart for compose 14



Standardized Pareto Chart for compose 15



Standardized Pareto Chart for compose 16



Standardized Pareto Chart for compose 17

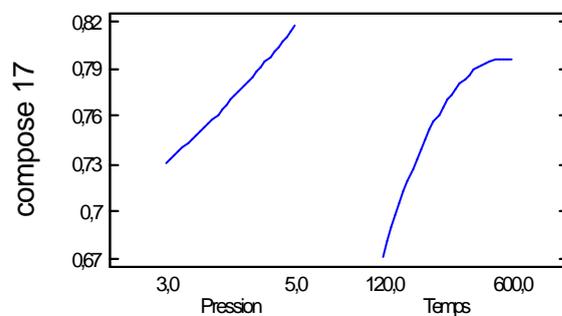
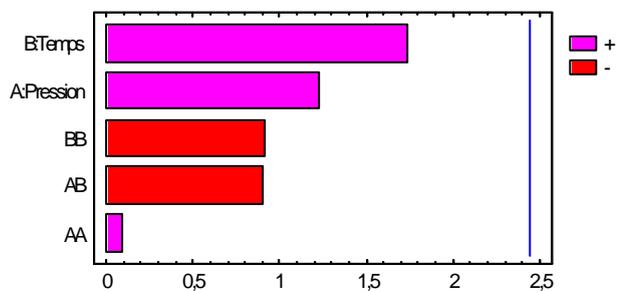


Illustration IV-85. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 13 à 17. MPI.

Illustration IV-86. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 13 à 17. MPI

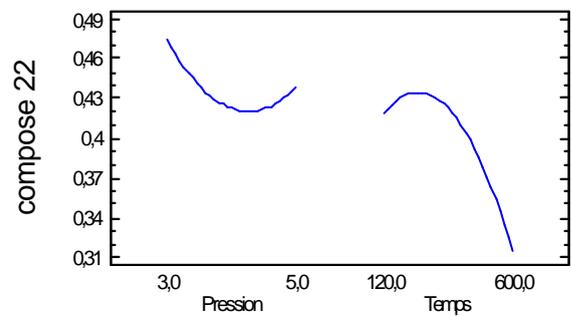
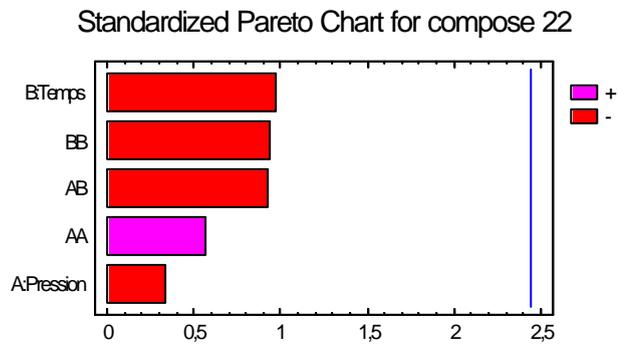
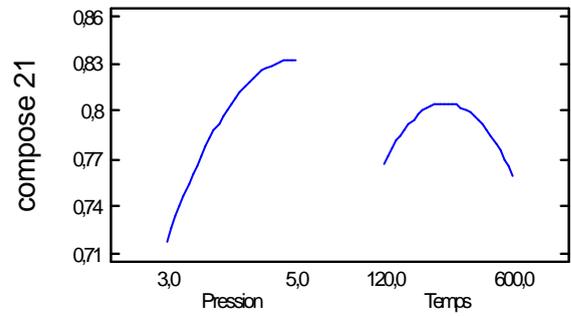
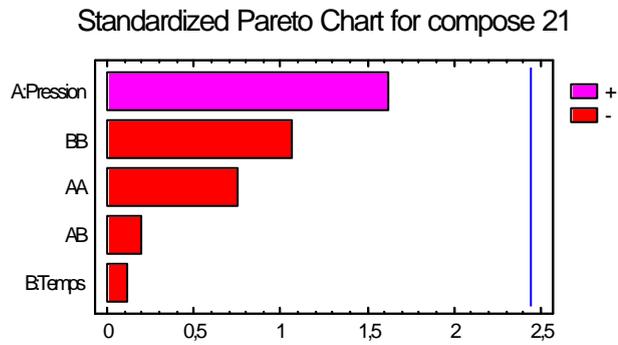
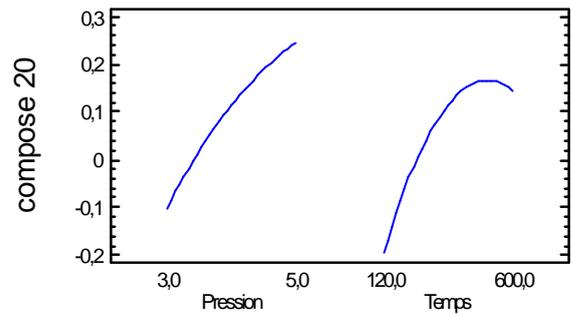
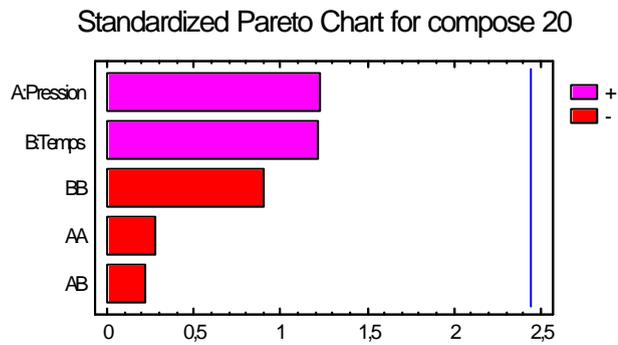
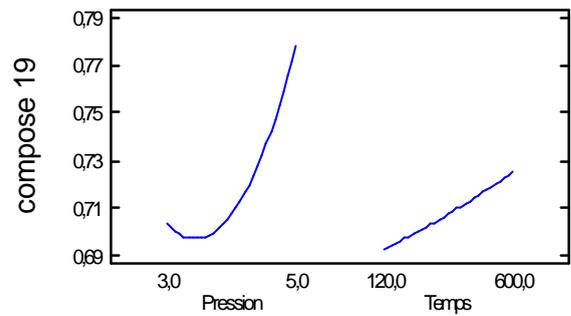
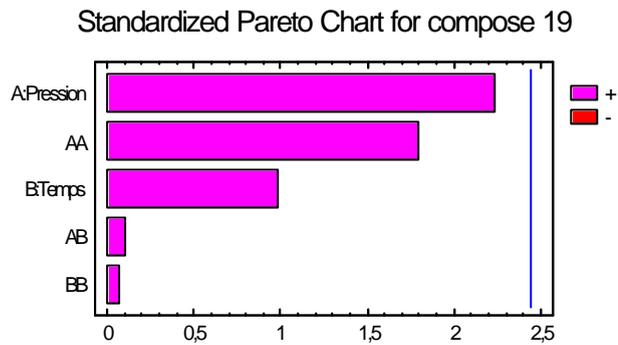
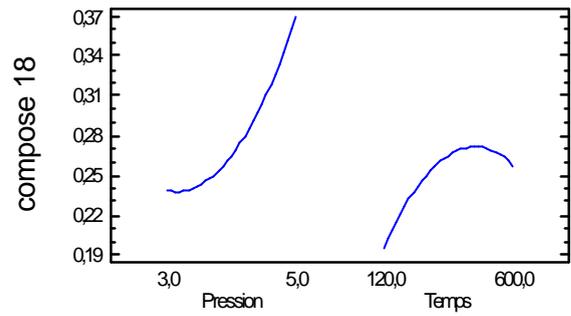
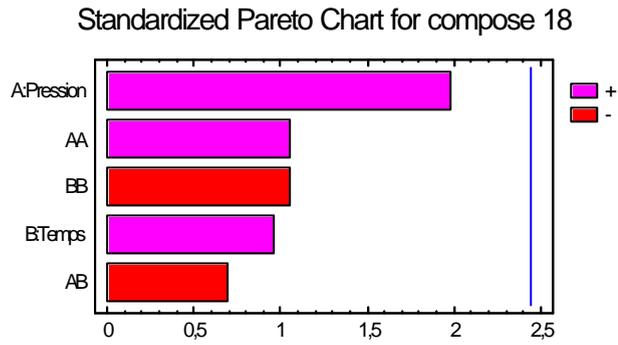
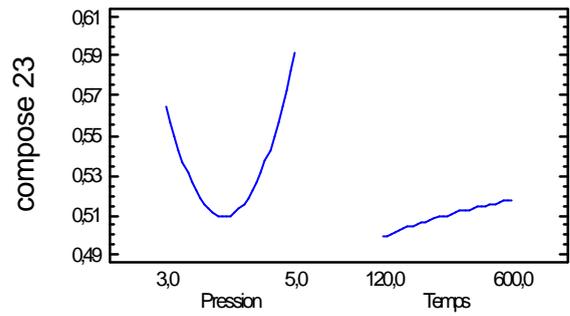
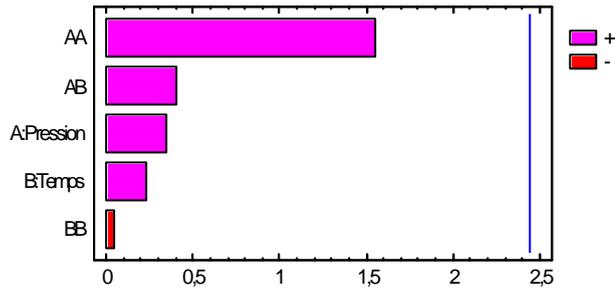


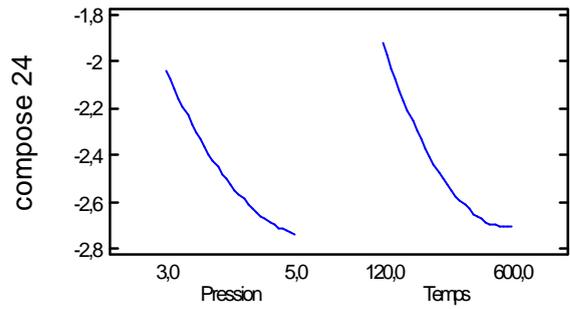
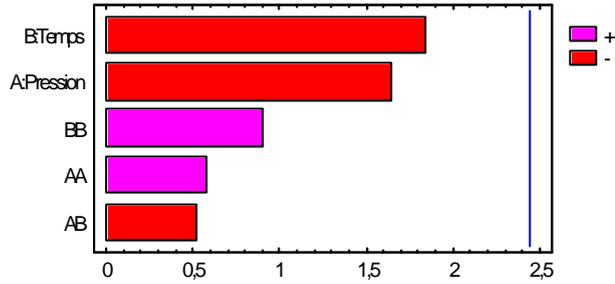
Illustration IV-87. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 18 à 22. MP I.

Illustration IV-88. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 18 à 22. MP I.

Standardized Pareto Chart for compose 23



Standardized Pareto Chart for compose 24



Standardized Pareto Chart for compose 25

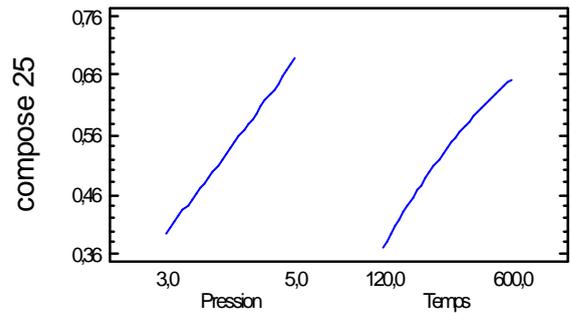
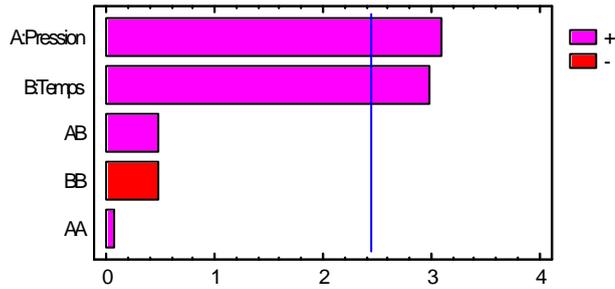


Illustration IV-89. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 23 à 25. MP I.

Illustration IV-90. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 23 à 25. MP I.

Standardized Pareto Chart for compose 1

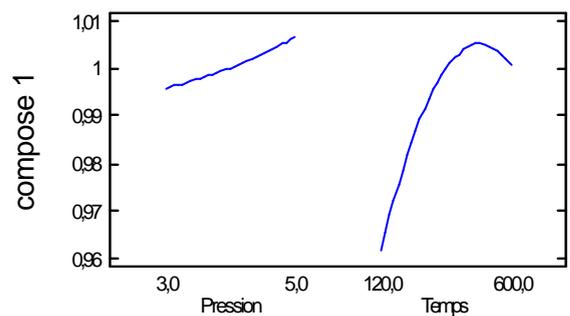
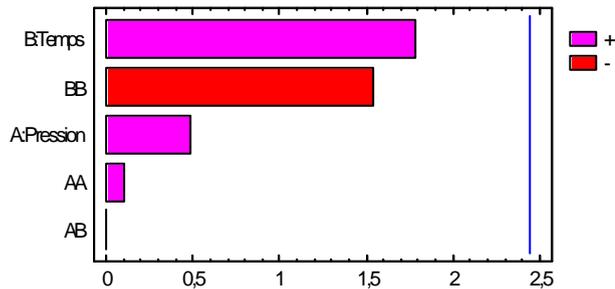
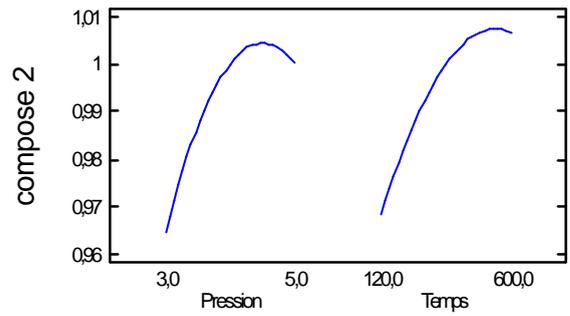
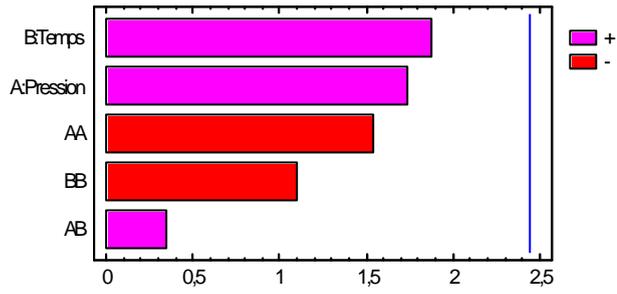


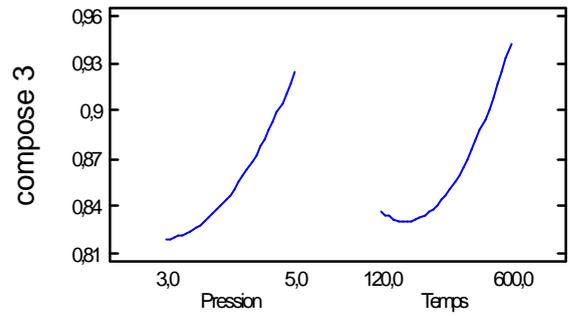
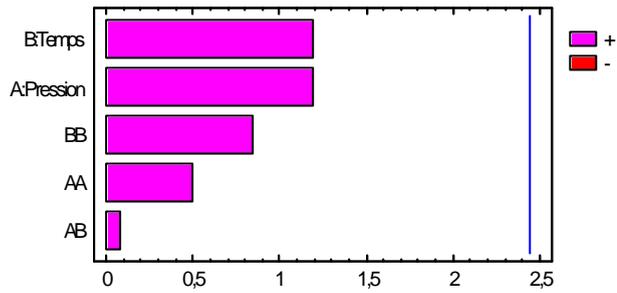
Illustration IV-91. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composé 1. MP II.

Illustration IV-92. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composé 1. MP II.

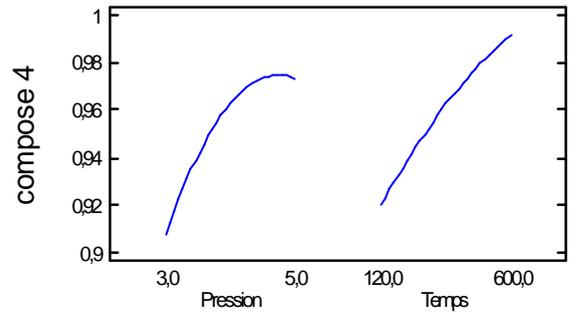
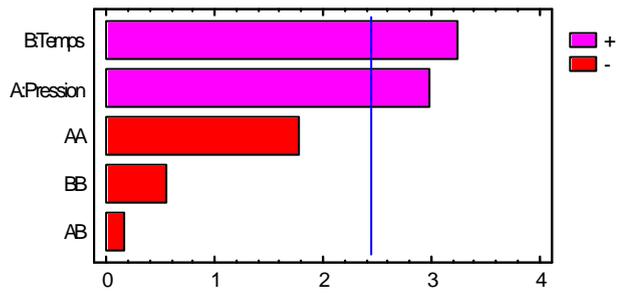
Standardized Pareto Chart for compose 2



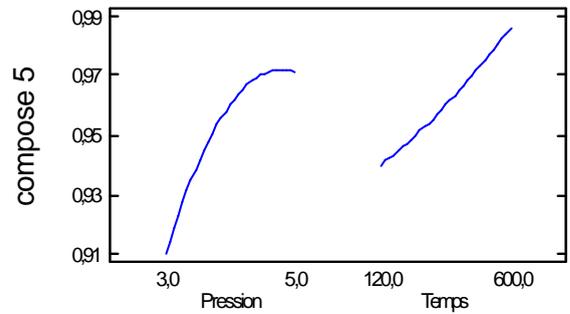
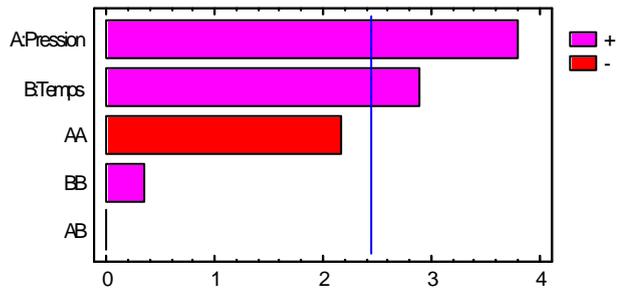
Standardized Pareto Chart for compose 3



Standardized Pareto Chart for compose 4



Standardized Pareto Chart for compose 5



Standardized Pareto Chart for compose 6

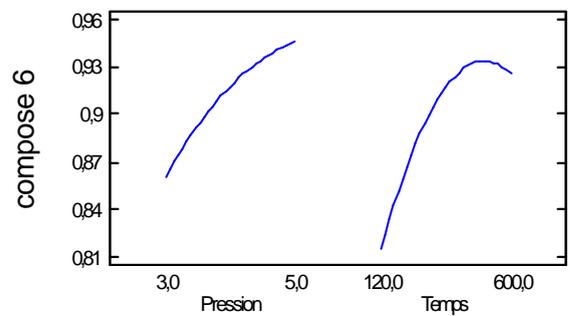
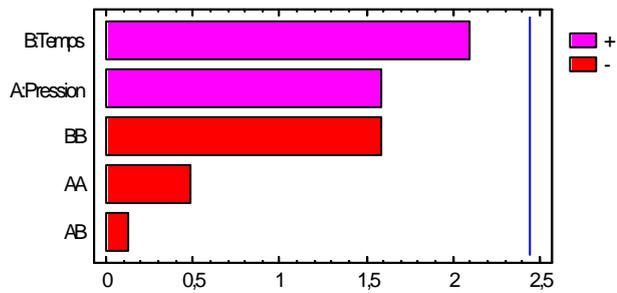
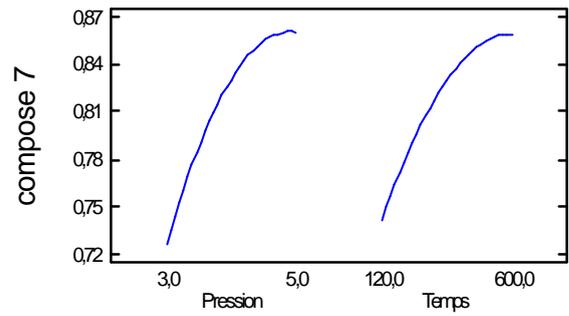
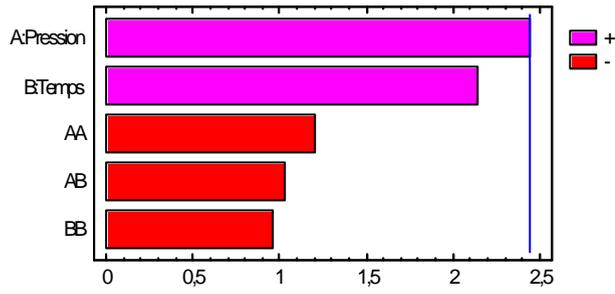


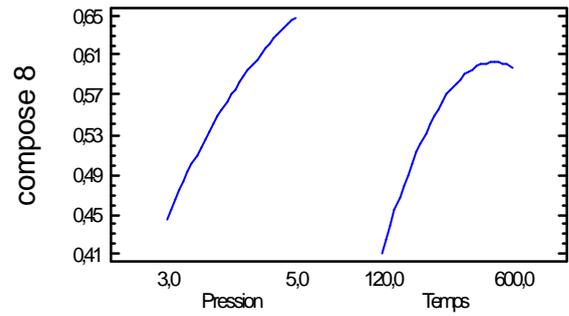
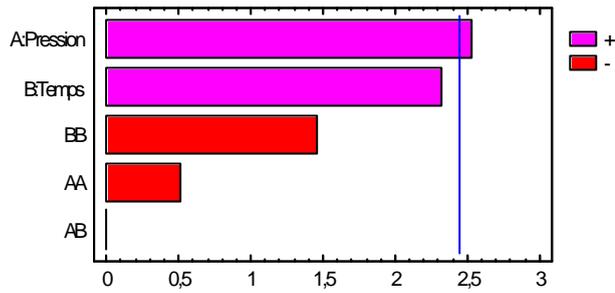
Illustration IV-93. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 2 à 6. MP II.

Illustration IV-94. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 2 à 6. MP II.

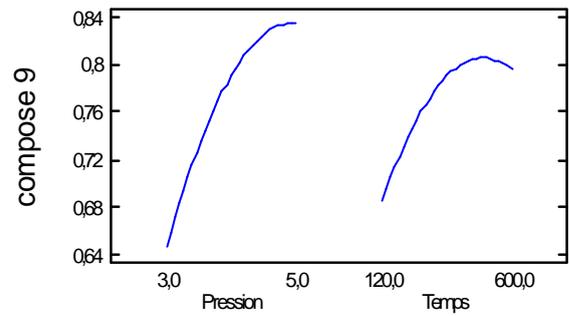
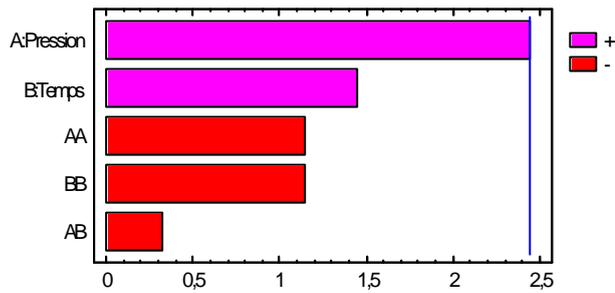
Standardized Pareto Chart for compose 7



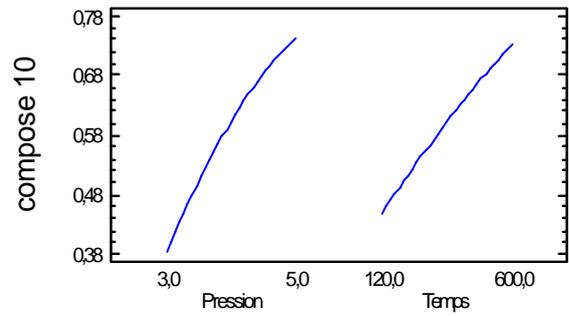
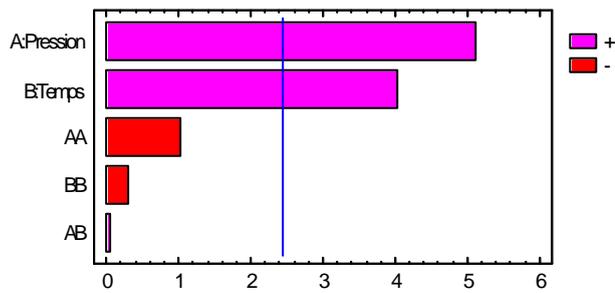
Standardized Pareto Chart for compose 8



Standardized Pareto Chart for compose 9



Standardized Pareto Chart for compose 10



Standardized Pareto Chart for compose 11

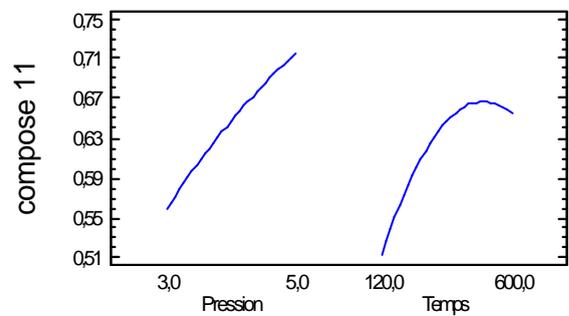
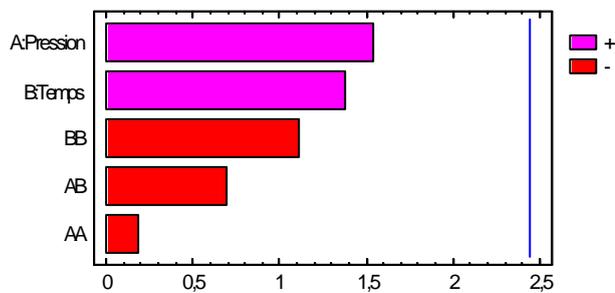
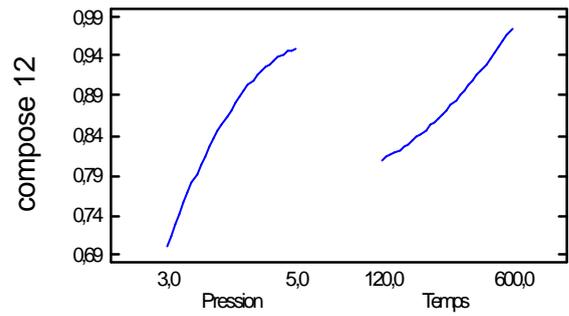
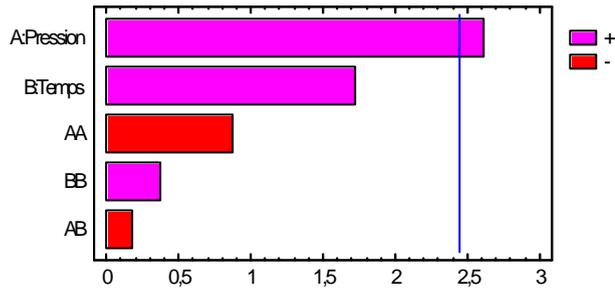


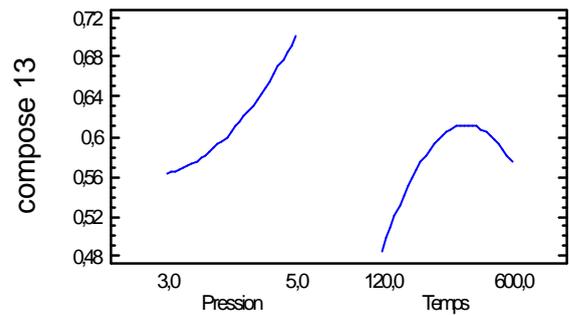
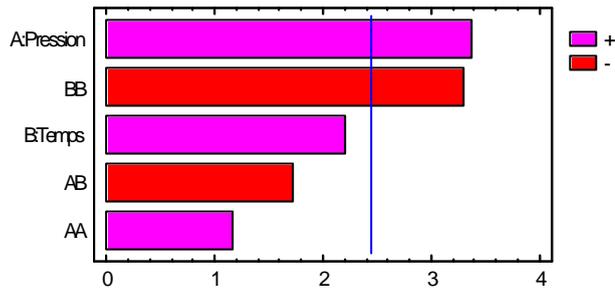
Illustration IV-95. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 7 à 11. MP II.

Illustration IV-96. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 7 à 11. MP II.

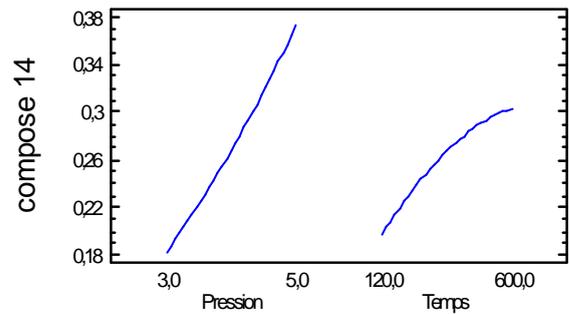
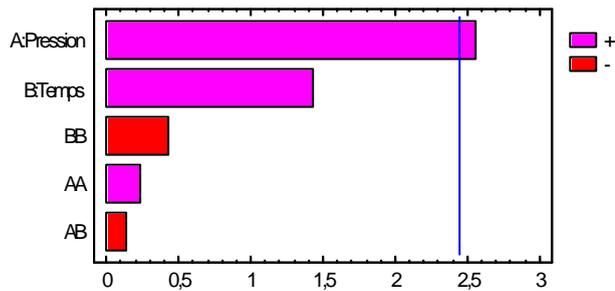
Standardized Pareto Chart for compose 12



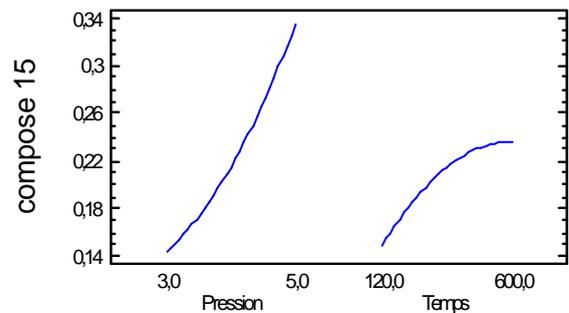
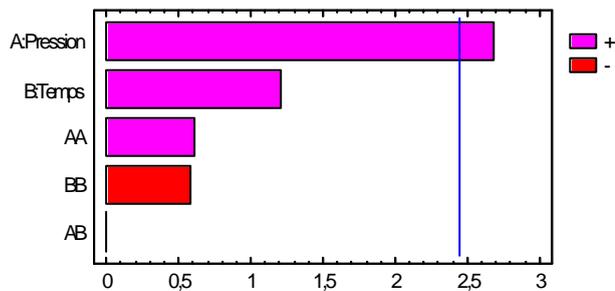
Standardized Pareto Chart for compose 13



Standardized Pareto Chart for compose 14



Standardized Pareto Chart for compose 15



Standardized Pareto Chart for compose 16

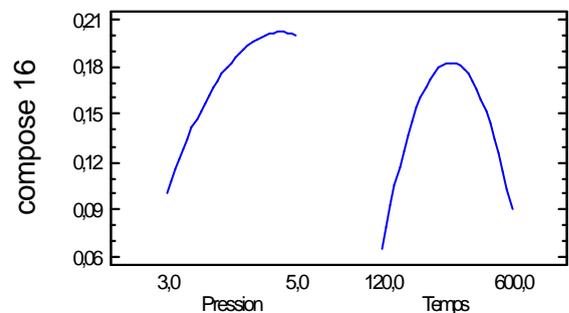
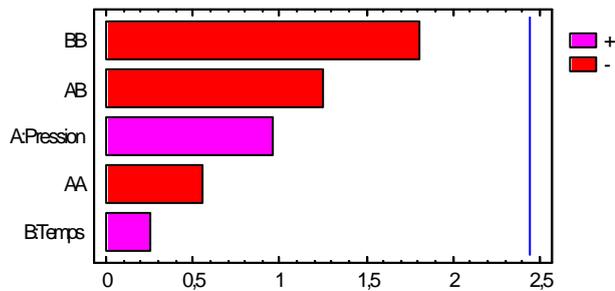
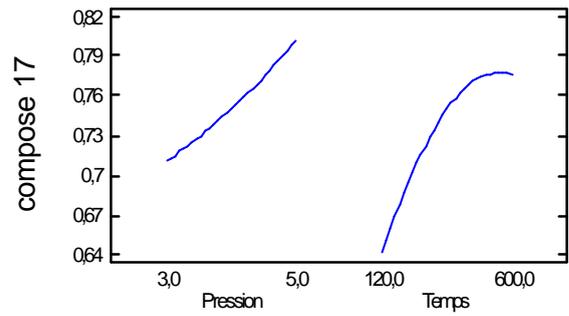
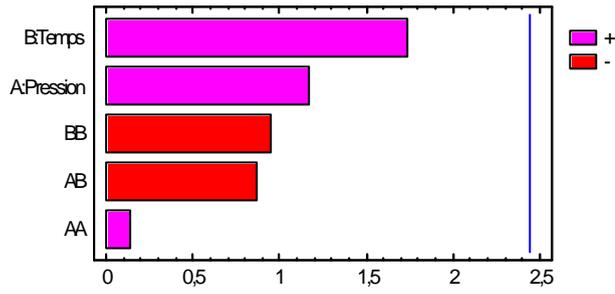


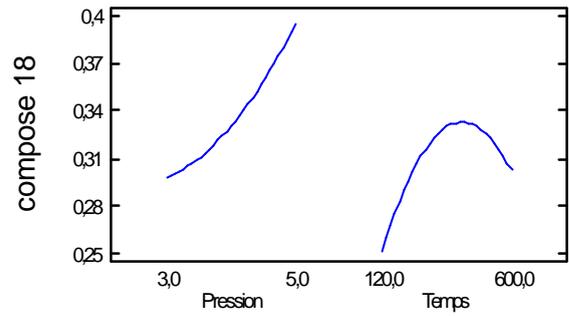
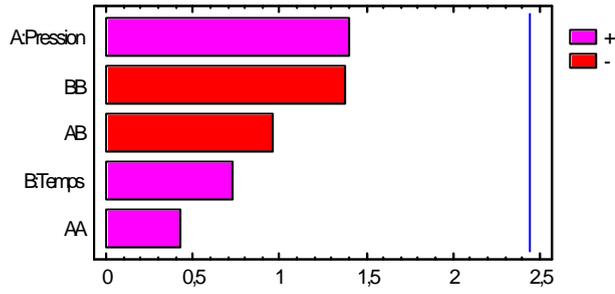
Illustration IV-97. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 12 à 16. MP II.

Illustration IV-98. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 12 à 16. MP II.

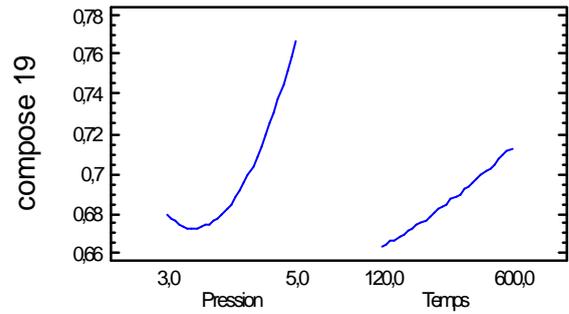
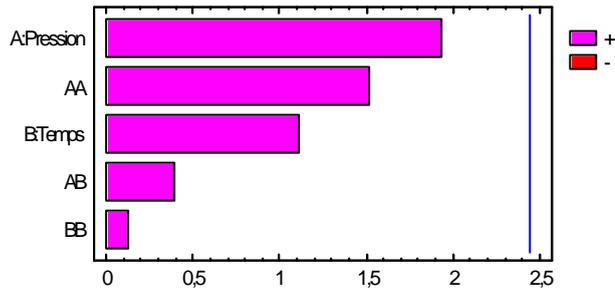
Standardized Pareto Chart for compose 17



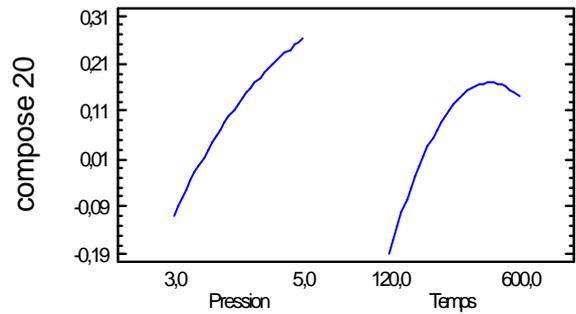
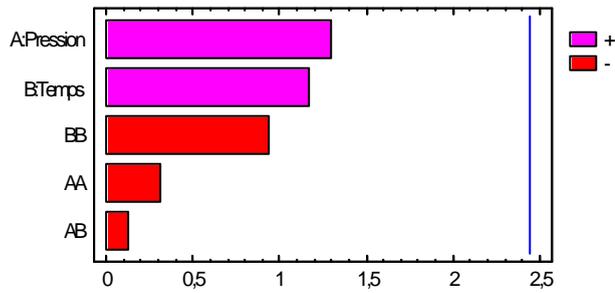
Standardized Pareto Chart for compose 18



Standardized Pareto Chart for compose 19



Standardized Pareto Chart for compose 20



Standardized Pareto Chart for compose 21

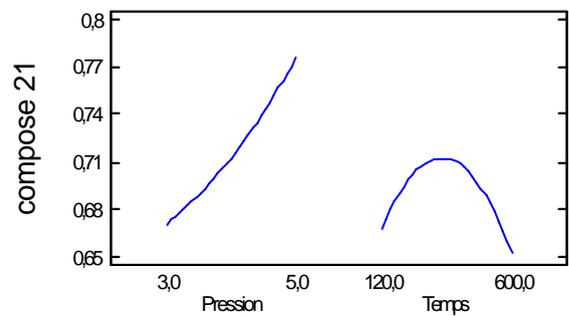
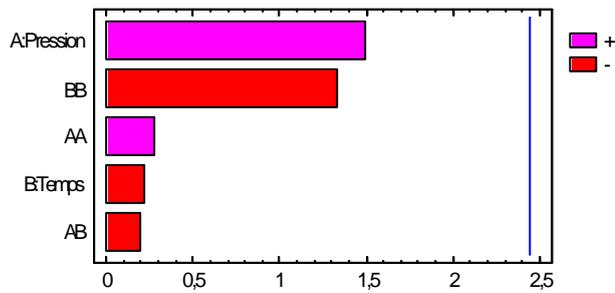


Illustration IV-99. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 17 à 21. MP II.

Illustration IV-100. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 17 à 21. MP II.

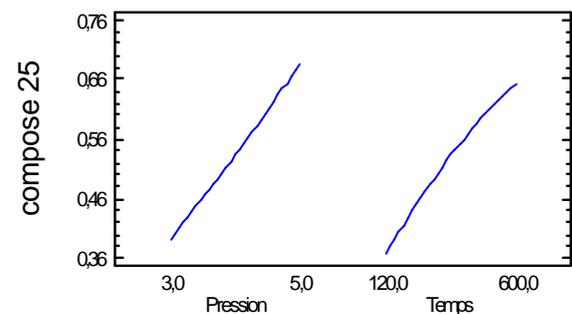
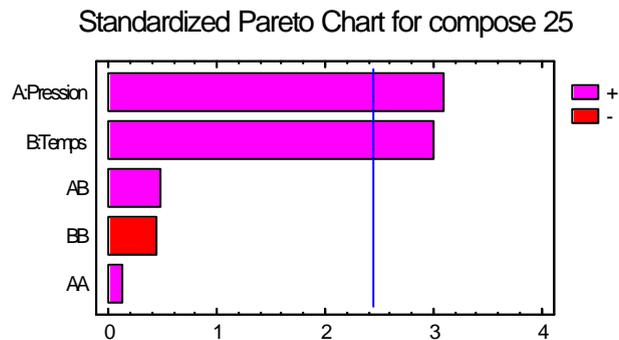
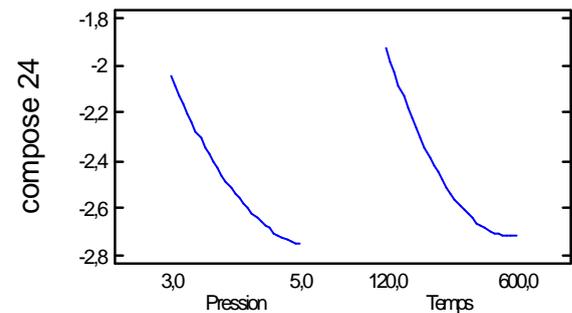
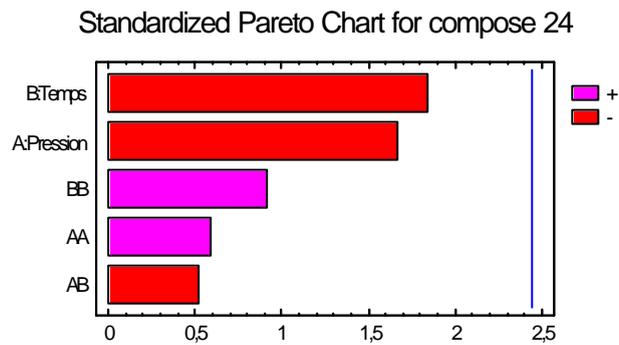
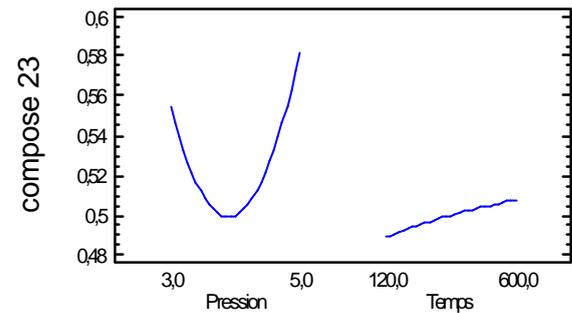
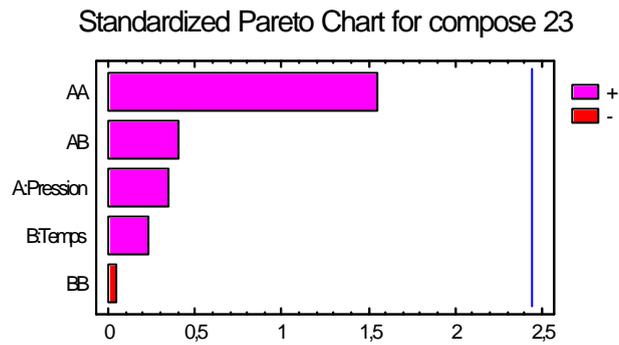
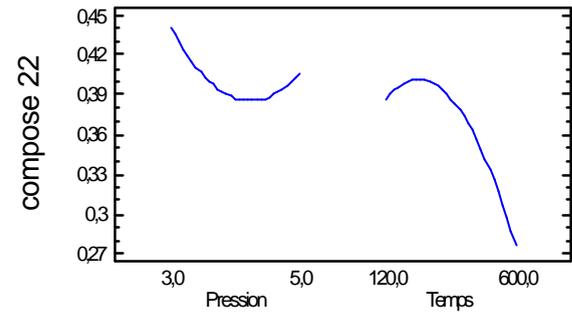
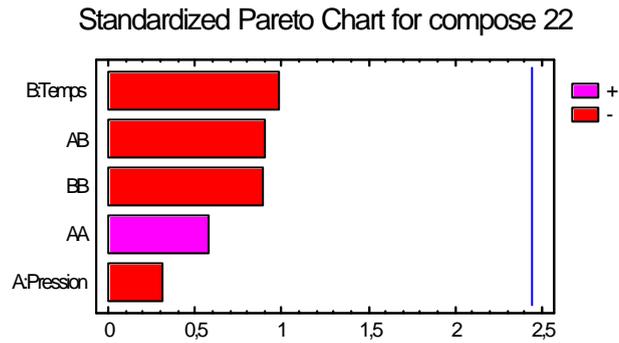


Illustration IV-101. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 22 à 25. MP II.

Illustration IV-102. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 22 à 25.MP II.

Pour les composés 4, 5, 10 et 25, les facteurs pression et temps sont significatifs, avec une prédominance du facteur pression nettement marquée (pour les composés 5, 10 et 25), ou simplement légère (composé 4). Pour d'autres composés, 7, 8, 9, 12, 13, 14 et 15, le facteur pression est le plus influent, en étant, de plus, significatif ou à la limite de notre niveau de confiance (95%). Pour ces mêmes composés, le facteur temps n'est jamais significatif et son influence est plus ou moins élevée selon les composés.

Tous les autres composés (1, 2, 3, 6, 11, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 et 24) présentent des facteurs temps et pression non significatifs. Dans cette situation, le facteur temps peut être le plus influent (1, 6, 17, 22 et 24 pour MP I et MP II, mais avec aussi 2 et 3 pour MP II); les composés 22 et 24 montrent un effet négatif du facteur temps. Mais généralement, le facteur pression prédomine (11, 16, 18, 19, 20, 21, 23 pour MP I et MP II, mais avec aussi 2 et 3 pour MP I). Dans ce dernier cas, le niveau d'influence du facteur temps est plus ou moins important. Il faut noter un niveau très faible, pour les deux facteurs, pour les composés 16 et 23.

L'analyse des effets séparés nous montre que, pour la majorité des composés, plus la pression s'élève, plus le taux d'extraction est important. Seul le composé 24 présente une évolution opposée (le taux d'extraction diminue lors de l'augmentation de la pression). Dans ce cas précis, la quantité de composé extraite par le solvant après traitement DIC est supérieure celle extraite dans les mêmes conditions à partir de la matière première brute. Nous pouvons émettre l'hypothèse que le traitement DIC modifie la disponibilité de ce composé. Comme cette disponibilité augmente suite au traitement DIC, la quantité de composé extraite par solvant suite au traitement devient supérieure à celle qui était extractible dans la matière première brute. Nous pouvons en conclure que la pression a un effet positif sur ce composé, en le rendant plus disponible dans la matière traitée par DIC que dans la matière première brute. Pour les composés 2, 4, 5, 7, 9 et 12, le facteur pression semble proche d'un maximum. Les composés 22 et 23 présentent un minimum, à partir duquel le taux d'extraction augmente avec la pression.

Pour le facteur temps, plus la durée de traitement est longue, plus le taux d'extraction est fort. Nous avons aussi quelques exceptions. Le composé 24 présente, comme pour la pression, une évolution opposée, mais que nous pouvons considérer comme positive, pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le facteur pression. Les composés 22 et 23 atteignent une valeur minimale, au-delà de laquelle le taux d'extraction augmente. Les composés proches d'une valeur maximale sont plus nombreux que pour le facteur pression, il s'agit des composés 1, 2, 6, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 17, 18 et 20.

Une pression suffisamment forte est donc nécessaire pour l'extraction des composés. Par contre la durée de traitement est plus complexe à déterminer.

IV-2.1.e. RESULTATS : MODELISATION ET SURFACES DE REPONSES

Grâce aux réponses du plan d'expériences, le logiciel Statgraphics établit un modèle permettant de déterminer la réponse attendue en fonction du niveau des paramètres. Il évalue ce modèle et nous donne la fiabilité que nous pouvons accorder à ce modèle, c'est la valeur R^2 . Plus cette valeur est élevée, plus le niveau de confiance vis-à-vis du modèle proposé est grand.

N° du composé	MP I (%)	MP II (%)
1	49,8534	49,8534
2	62,5736	61,7796
3	34,8249	38,333
4	79,1714	79,1986
5	82,5147	82,5147
6	60,3781	61,3792
7	69,9218	69,439
8	67,2424	69,9636
9	61,9758	63,4389
10	87,883	87,8761
11	50,0428	50,1052
12	64,2717	64,5481
13	84,4606	84,8964
14	62,4658	59,8699
15	60,2702	61,3483
16	49,7974	49,5285
17	51,1186	50,7476
18	57,3325	49,3385
19	60,7389	55,4853
20	39,0708	39,8421
21	40,7979	42,379
22	36,2046	35,4116
23	32,5139	32,5139
24	55,0804	55,4454
25	75,9799	75,987

Illustration IV-103 . Valeurs de R² pour les 25 composés des plans d'expériences par rapport à MP I et par rapport à MP II.

Nous pouvons constater qu'à l'exception de quelques composés (3, 14, 18 et 19), les valeurs de R² des deux matières premières brutes sont très proches. Par contre, toutes ces valeurs sont relativement faibles par rapport à celles obtenues lors de l'analyse concernant le lavandin. Ce constat peut s'expliquer, au moins en partie, par une matière première nettement moins homogène que le lavandin. Les modèles que nous proposent le logiciel ont donc un niveau de confiance assez faible, mais acceptable pour une matière première végétale très hétérogène.

Le modèle établi par le logiciel Statgraphics se présente sous la forme d'une équation polynomiale de second ordre avec des coefficients de régressions. Le logiciel Statgraphics calcule des coefficients de régressions réels. Dans les équations, P est noté pour le facteur pression et T représente le facteur temps.

Equations par rapport à MP I

$$\text{Composé 1} = 0,927432 - 0,00469718 * P + 0,000315398 * T + 0,00125006 * P^2 + 0,0 * P * T - 3,25521 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 2} = 0,648267 + 0,13841 * P + 0,00015833 * T - 0,015625 * P^2 + 0,0000104167 * P * T - 1,84461 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 3} = 0,946923 - 0,0737366 * P - 0,000223818 * T + 0,0143752 * P^2 + 0,0000104167 * P * T + 5,09983 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 4} = 0,390703 + 0,211517 * P + 0,00030498 * T - 0,02125 * P^2 - 0,0000208333 * P * T - 1,08506 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 5} = 0,500447 + 0,185481*P + 0,0000572145*T - 0,0193751*P^2 + 0,0*P*T + 5,42542.10^{-8}*T^2$$

$$\text{Composé 6} = 0,523006 + 0,0743195*P + 0,000693219*T - 0,00437496*P^2 - 0,0000104167*P*T - 5,96788.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 7} = -0,29791 + 0,363337*P + 0,00114419*T - 0,0293751*P^2 - 0,000177083*P*T - 2,49565.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 8} = -0,0458911 + 0,0888158*P + 0,000758246*T + 0,000625193*P^2 + 0,0000104167*P*T - 5,96787.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 9} = -0,356334 + 0,380282*P + 0,000807431*T - 0,034375*P^2 - 0,0000625*P*T - 4,66579.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 10} = -1,07247 + 0,530512*P + 0,000798494*T - 0,043125*P^2 - 0,0000104167*P*T - 2,27862.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 11} = -0,47189 + 0,274423*P + 0,00190966*T - 0,0156249*P^2 - 0,0001875*P*T - 0,00000118273*T^2$$

$$\text{Composé 12} = -0,0526247 + 0,357478*P + 0,000177669*T - 0,0325*P^2 - 0,00003125*P*T + 2,60418.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 13} = 0,344697 - 0,0787355*P + 0,00173288*T + 0,0256251*P^2 - 0,000177083*P*T - 0,00000120443*T^2$$

$$\text{Composé 14} = -0,541502 + 0,235281*P + 0,000946792*T - 0,0168749*P^2 - 0,00003125*P*T - 8,13801.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 15} = 0,107035 - 0,0954523*P + 0,000485039*T + 0,0231252*P^2 + 0,0*P*T - 4,23177.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 16} = -0,981923 + 0,358335*P + 0,00254293*T - 0,0274999*P^2 - 0,0003125*P*T - 0,00000186632*T^2$$

$$\text{Composé 17} = 0,213908 + 0,0806572*P + 0,0014584*T + 0,00375018*P^2 - 0,0001875*P*T - 6,2934.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 18} = 0,292921 - 0,19563*P + 0,00115773*T + 0,0387503*P^2 - 0,000135417*P*T - 6,72744.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 19} = 1,09132 - 0,236414*P + 0,0000111574*T + 0,0337502*P^2 + 0,0000104167*P*T + 2,17008.10^{-8}*T^2$$

$$\text{Composé 20} = -2,10724 + 0,58695*P + 0,00318679*T - 0,0437494*P^2 - 0,000177083*P*T - 0,00000245225*T^2$$

$$\text{Composé 21} = -0,0407584 + 0,306871*P + 0,000673585*T - 0,0293749*P^2 - 0,0000416667*P*T - 7,26995.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 22} = 0,564789 - 0,182754*P + 0,00165357*T + 0,0337504*P^2 - 0,000291667*P*T - 9,76564.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 23} = 1,66173 - 0,564952*P - 0,000313099*T + 0,0681254*P^2 + 0,00009375*P*T - 3,2553.10^{-8}*T^2$$

$$\text{Composé 24} = 1,23066 - 1,22903*P - 0,00169282*T + 0,139376*P^2 - 0,00065625*P*T + 0,00000372179*T^2$$

$$\text{Composé 25} = -0,0545073 + 0,062832 \cdot P + 0,000370365 \cdot T + 0,00437523 \cdot P^2 + 0,000135417 \cdot P \cdot T - 4,44878 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

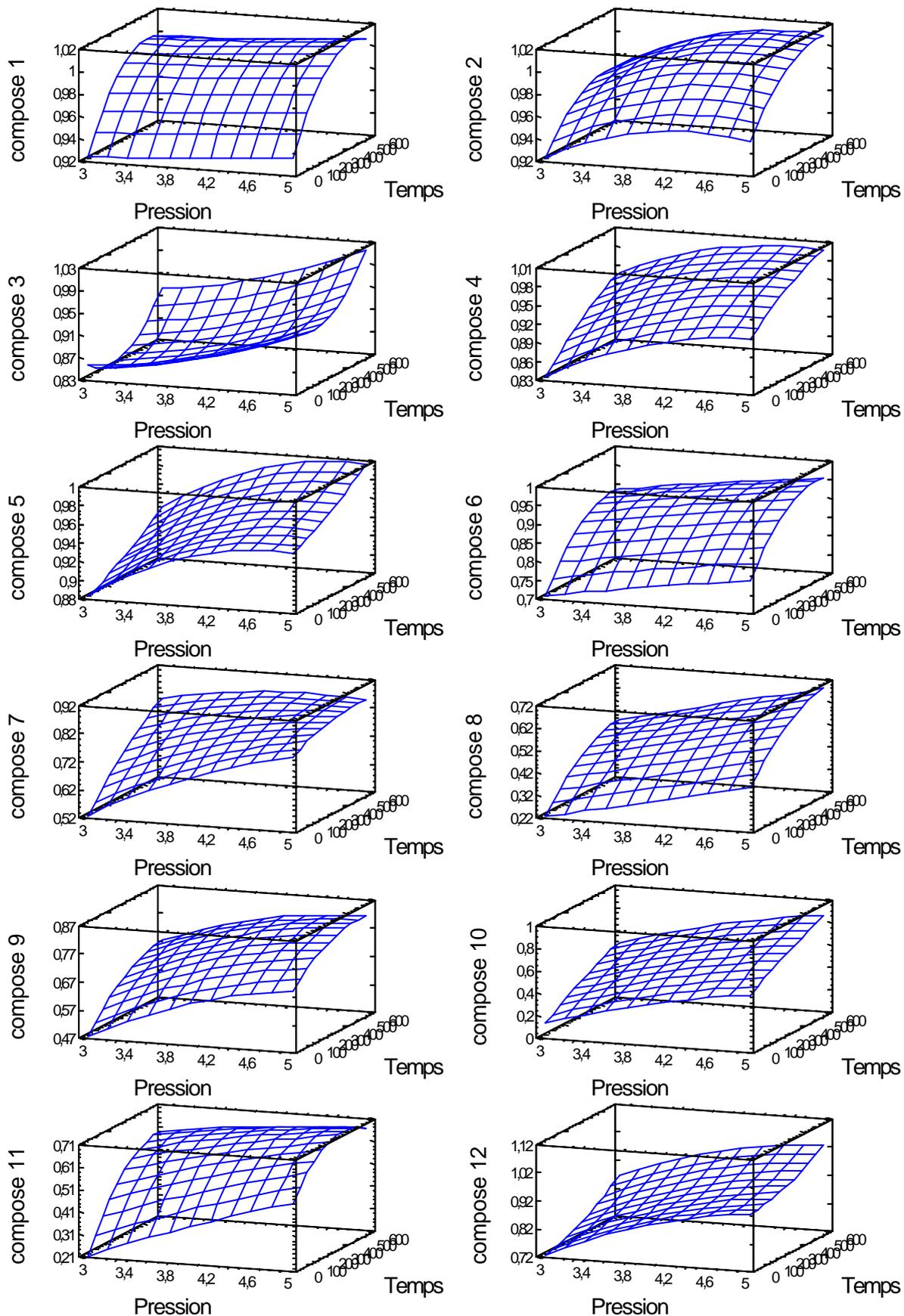


Illustration IV-104 . Surfaces de réponse : composés 1 à 12. MPI.

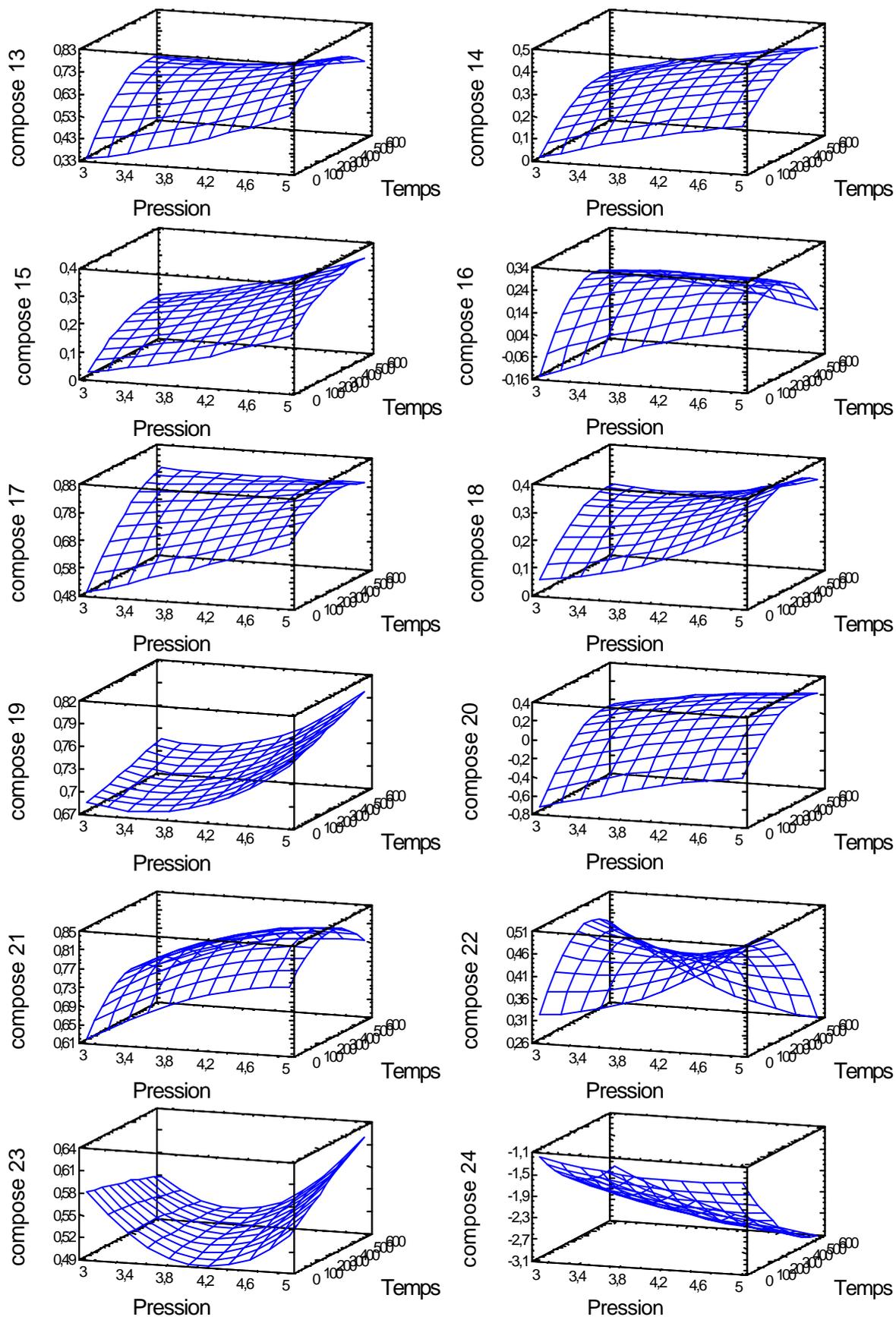


Illustration IV-105 . Surfaces de réponse : composés 13 à 24. MPI.

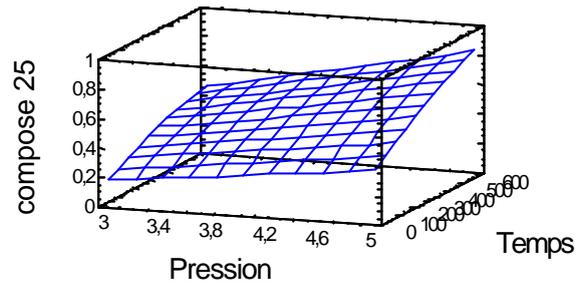


Illustration IV-106 . Surfaces de réponse : composé 25. MPI.

Equations par rapport à MP II

$$\text{Composé 1} = 0,927432 - 0,00469718 * P + 0,000315398 * T + 0,00125006 * P^2 + 0,0 * P * T - 3,25521 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 2} = 0,622451 + 0,150178 * P + 0,000152675 * T - 0,0175 * P^2 + 0,0000208333 * P * T - 2,17013 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 3} = 1,07221 - 0,149898 * P - 0,000387064 * T + 0,0243753 * P^2 + 0,0000208333 * P * T + 7,26997 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 4} = 0,397421 + 0,211517 * P + 0,000276335 * T - 0,021875 * P^2 - 0,0000104167 * P * T - 1,19357 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 5} = 0,500447 + 0,185481 * P + 0,0000572145 * T - 0,0193751 * P^2 + 0,0 * P * T + 5,42542 \cdot 10^{-8} * T^2$$

$$\text{Composé 6} = 0,30024 + 0,164623 * P + 0,000900658 * T - 0,014375 * P^2 - 0,0000208333 * P * T - 8,13802 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 7} = -0,421276 + 0,421873 * P + 0,00127745 * T - 0,0368751 * P^2 - 0,000166667 * P * T - 5,09982 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 8} = -0,494597 + 0,28662 * P + 0,00121048 * T - 0,0231249 * P^2 + 0,0 * P * T - 0,00000113932 * T^2$$

$$\text{Composé 9} = -0,674887 + 0,515157 * P + 0,00113987 * T - 0,0493751 * P^2 - 0,0000729167 * P * T - 8,57204 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 10} = -0,983996 + 0,496244 * P + 0,000707348 * T - 0,04 * P^2 + 0,0000104167 * P * T - 2,17012 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 11} = -0,383694 + 0,238387 * P + 0,00191576 * T - 0,0106249 * P^2 - 0,000208333 * P * T - 0,00000109592 * T^2$$

$$\text{Composé 12} = -0,54392 + 0,524298 * P + 0,000303409 * T - 0,0475 * P^2 - 0,0000520833 * P * T + 3,47225 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 13} = 0,220993 - 0,0709323 * P + 0,00196636 * T + 0,0268751 * P^2 - 0,000208333 * P * T - 0,00000131294 * T^2$$

$$\text{Composé 14} = -0,113817 + 0,0255834 * P + 0,000564874 * T + 0,0100002 * P^2 - 0,00003125 * P * T - 3,03819 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 15} = 0,105706 - 0,0994169 * P + 0,000469414 * T + 0,0243752 * P^2 + 0,0 * P * T - 4,01476 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 16} = -1,34574 + 0,44821 * P + 0,00290736 * T - 0,0324999 * P^2 - 0,000385417 * P * T - 0,00000182292 * T^2$$

$$\text{Composé 17} = 0,188686 + 0,0666926 * P + 0,00158987 * T + 0,0062502 * P^2 - 0,000197917 * P * T - 7,16146 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 18} = -0,0366306 - 0,015201 * P + 0,00156101 * T + 0,0168752 * P^2 - 0,000197917 * P * T - 9,22309 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 19} = 1,16488 - 0,280076 * P - 0,000143382 * T + 0,0381252 * P^2 + 0,0000520833 * P * T + 5,42531 \cdot 10^{-8} * T^2$$

$$\text{Composé 20} = -2,12257 + 0,611521 * P + 0,00296157 * T - 0,0487495 * P^2 - 0,000104167 * P * T - 0,00000258246 * T^2$$

$$\text{Composé 21} = 0,51019 - 0,0181295 * P + 0,000782067 * T + 0,0106252 * P^2 - 0,0000416667 * P * T - 9,00608 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 22} = 0,558343 - 0,198487 * P + 0,00167961 * T + 0,0362504 * P^2 - 0,000302083 * P * T - 9,76564 \cdot 10^{-7} * T^2$$

$$\text{Composé 23} = 1,65173 - 0,564952 * P - 0,000313099 * T + 0,0681254 * P^2 + 0,00009375 * P * T - 3,2553 \cdot 10^{-8} * T^2$$

$$\text{Composé 24} = 1,27758 - 1,2483 * P - 0,00174751 * T + 0,141251 * P^2 - 0,00065625 * P * T + 0,00000379774 * T^2$$

$$\text{Composé 25} = -0,0138821 + 0,042832 * P + 0,000339115 * T + 0,00687524 * P^2 + 0,000135417 * P * T - 4,01475 \cdot 10^{-7} * T^2$$

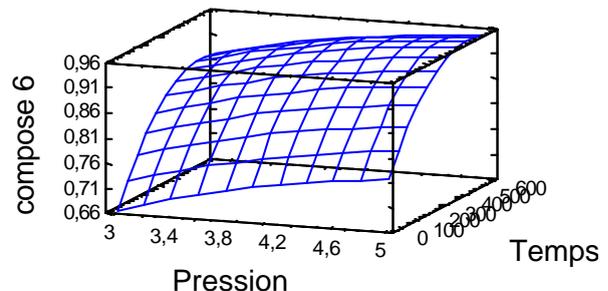
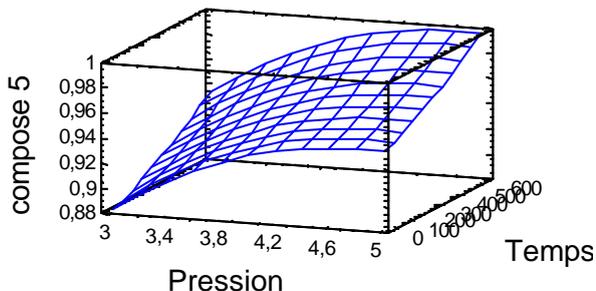
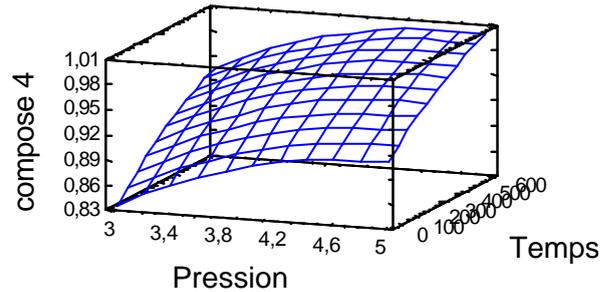
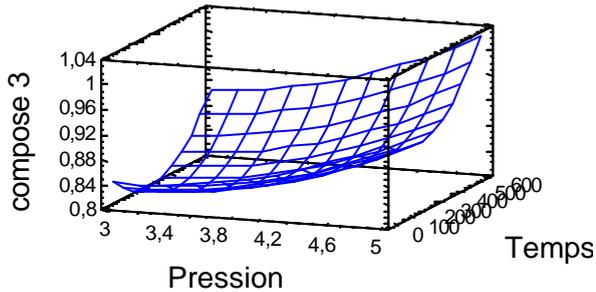
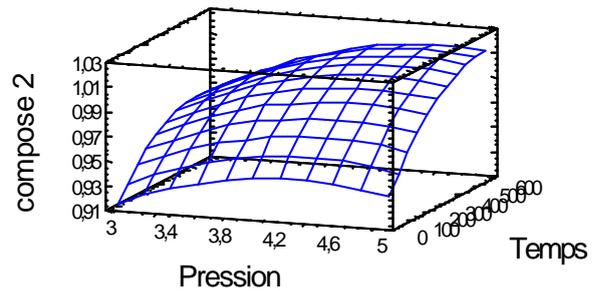
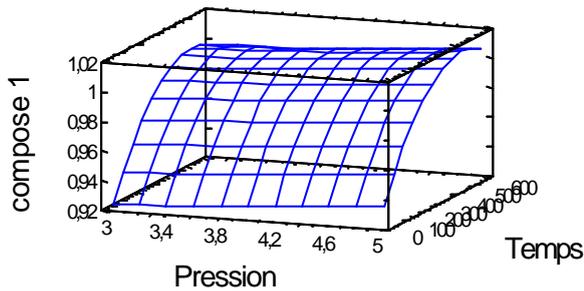


Illustration IV-107 . Surfaces de réponse : composés 1 à 6. MP II.

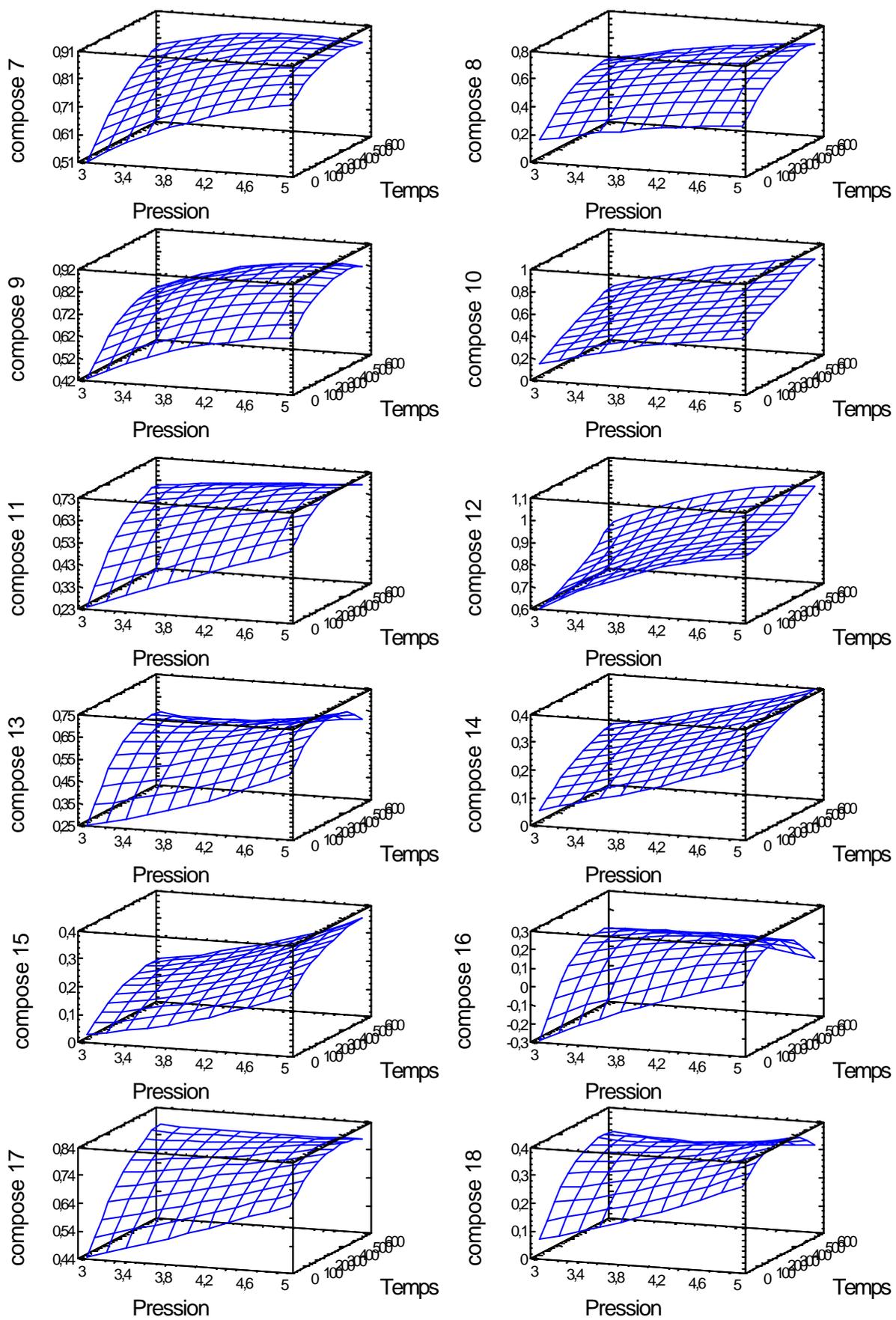


Illustration IV-108 . Surfaces de réponse : composés 7 à 18. MP II.

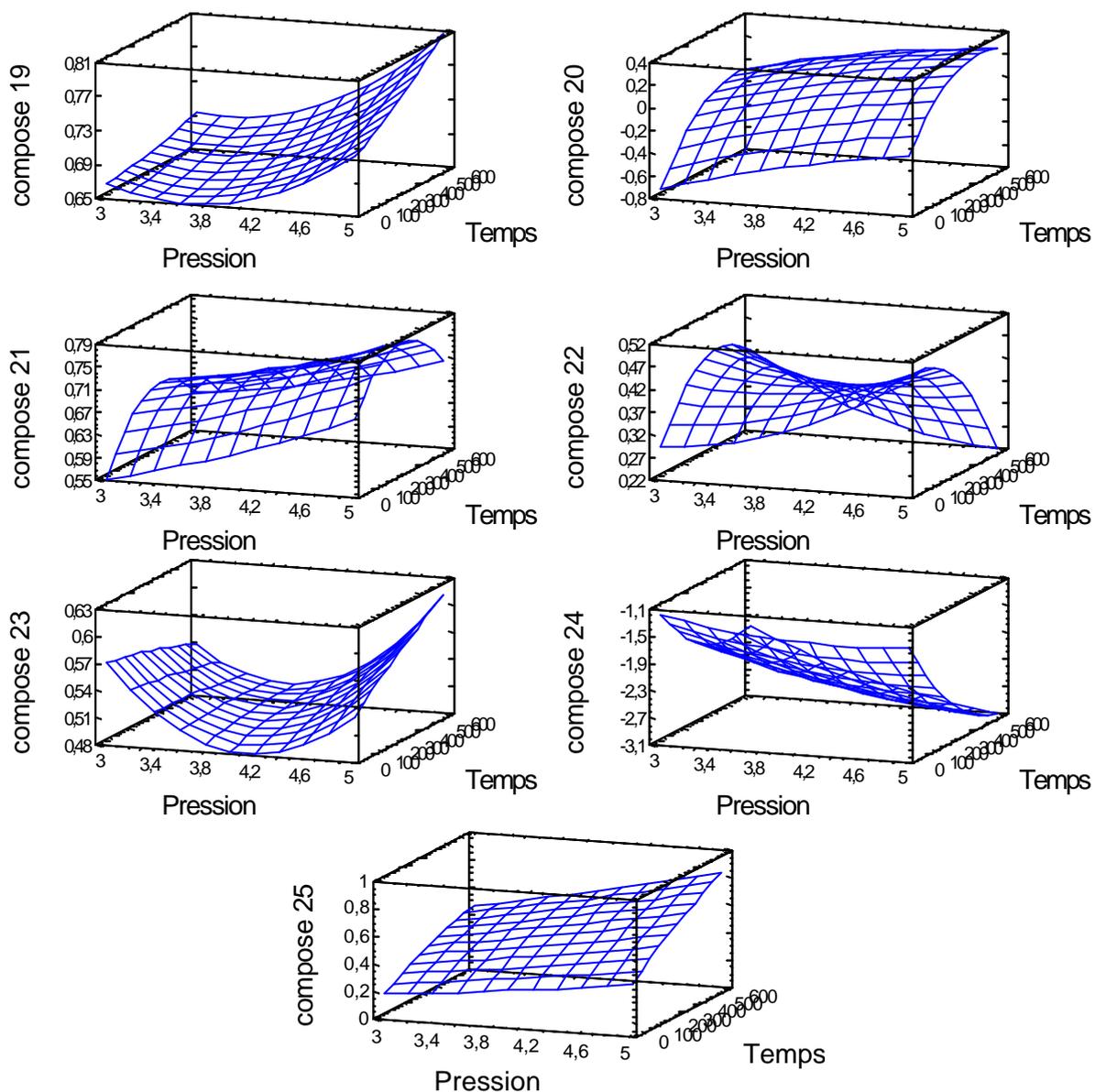


Illustration IV-109. Surfaces de réponse : composés 19 à 25. MP II.

Les résultats pour MP I et MP II sont similaires, nous avons donc fait un commentaire commun. Les équations et les graphiques de surface de réponse montrent la même tendance que les diagrammes de Pareto et les courbes des effets séparés : le taux d'extraction augmente avec le niveau de pression et la durée de traitement. Par contre, il semble que le taux d'extraction du composé 1 subit peu l'influence du niveau de pression et est plus sensible à celui du temps. Le taux d'extraction du composé 22 présente une interaction entre les deux facteurs : si la durée de traitement est courte, alors une pression élevée augmente le taux d'extraction ; avec une durée de traitement plus longue, le taux d'extraction diminue quand la pression augmente. De même, pour les composés 7, 11, 13, 16, 17 et 18, plus la durée de traitement est courte, plus l'influence positive de la pression sur le taux d'extraction est importante.

IV-2.1.f. RESULTATS : ELEMENTS D'OPTIMISATION

En utilisant ces équations-modèles, le logiciel Statgraphics définit quelles sont les conditions de pression et de durée de traitement, dénommées respectivement pression optimale et pression optimale, qui nous donnerons le taux d'extraction le plus élevé possible, c'est-à-dire la réponse optimale.

Composés	Réponse optimale (%)	Pression optimale (Pascal)	Durée de traitement optimale (secondes)
1	101,504	5,4.10 ⁵	484,451
2	101,198	4,61572. 10 ⁵	559,587
3	110,146	5,4. 10 ⁵	699
4	100,726	4,63297. 10 ⁵	699
5	101,092	4,78632. 10 ⁵	699
6	96,7026	5,4. 10 ⁵	533,487
7	86,8366	4,0761. 10 ⁵	699
8	73,131	5,4. 10 ⁵	682,467
9	81,704	5,05267. 10 ⁵	526,852
10	94,3241	5,4. 10 ⁵	699
11	72,4997	5,4. 10 ⁵	378,124
12	106,551	5,16335. 10 ⁵	699
13	79,3958	5,4. 10 ⁵	321,318
14	42,3445	5,4. 10 ⁵	477,745
15	40,7108	5,4. 10 ⁵	573,118
16	25,1045	5,04341. 10 ⁵	259,046
17	83,8574	5,4. 10 ⁵	352,182
18	43,6633	5,4. 10 ⁵	315,531
19	85,8535	5,4. 10 ⁵	699
20	29,4246	5,4. 10 ⁵	454,287
21	83,3661	4,99622. 10 ⁵	320,054
22	56,6084	5,4. 10 ⁵	38,0991
23	72,0073	5,4. 10 ⁵	699
24	-108,365	2,6.10 ⁵	21
25	96,8137	5,4. 10 ⁵	699

Illustration IV-110. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés (par rapport à MP I).

Composés	Réponse optimale (%)	Pression optimale (Pascal)	Durée de traitement optimale (secondes)
1	101,504	5,4. 10 ⁵	484,451
2	101,413	4,63211. 10 ⁵	574,171
3	113,896	5,4. 10 ⁵	699
4	100,9	4,66807. 10 ⁵	699
5	101,092	4,78632. 10 ⁵	699
6	96,0869	5,3746. 10 ⁵	484,599
7	86,6963	4,58185. 10 ⁵	503,716
8	70,0867	5,4. 10 ⁵	531,205
9	84,252	4,87932. 10 ⁵	457,353
10	95,8241	5,4. 10 ⁵	699
11	73,7108	5,4. 10 ⁵	359,311
12	109,087	5,1354. 10 ⁵	699
13	75,8604	5,4. 10 ⁵	319,306
14	44,6669	5,4. 10 ⁵	651,243
15	41,9182	5,4. 10 ⁵	584,664
16	22,0627	5,4. 10 ⁵	224,55
17	82,677	5,4. 10 ⁵	361,889
18	44,0676	5,4. 10 ⁵	265,336

Illustration IV-111. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des composés 1 à 18 (par rapport à MP II).

Composés	Réponse optimale (%)	Pression optimale (Pascal)	Durée de traitement optimale (secondes)
19	88,9571	5,4. 10 ⁵	699
20	31,5795	5,4. 10 ⁵	464,212
21	80,9455	5,4. 10 ⁵	308,958
22	54,6823	5,4. 10 ⁵	22,2846
23	71,0073	5,4. 10 ⁵	699
24	-107,511	2,6. 10 ⁵	21
25	97,3137	5,4. 10 ⁵	699

Illustration IV-112. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des composés 19 à 25 (par rapport à MP II).

Les résultats sont similaires pour les deux matières premières MP I et MP II. L'analyse de ce plan nous montre que pour tous les composés, le taux d'extraction ou la disponibilité (dans le cas du composé 24) augmente avec le niveau de pression et la durée de traitement. Toutefois le niveau de pression présente un maximum pour de nombreux composés : 2, 4, 5, 7, 9, 12 ; plus 17 et 21 uniquement pour MP I ; plus 6 uniquement pour MP II. La durée de traitement connaît davantage de valeurs maximales : 1, 2, 6, 8, 9, 11, 13 à 18, 20, 21 et 22 pour MP I ; 1, 2, 6 à 9, 11, 13 à 18, 20, 21 et 22 pour MP II.

Comme pour le lavandin, le niveau de pression sera limité par des contraintes techniques liées aux appareils, des raisons de sécurité et des coûts de production trop importants si ce facteur est trop élevé.

De plus nous pouvons constater que les taux d'extraction obtenus sont relativement forts, supérieurs à 70 %, pour la majorité des composés. A partir du composé 14 le taux d'extraction est parfois assez faible à l'exception des composés 17, 19, 21, 23 et 25, qui restent supérieurs à 70 %.

En conclusion, nous pouvons appliquer la pression maximale de notre appareil, car imposer une pression plus forte serait inutile. En ce qui concerne le temps, il apparaît plus intéressant d'avoir une durée de traitement relativement courte. Il est très important d'envisager la possibilité de réaliser plusieurs cycles au lieu d'un seul, avec une durée de traitement qui ne doit pas excéder ou être très proche de notre durée de traitement maximale, soit un peu plus de 11 minutes 30. Ainsi nous pourrions peut-être encore optimiser la durée de traitement.

IV-2.2. INFLUENCE DU NOMBRE DE CYCLES (DE DETENTES)

Nous avons pris en compte les résultats précédents concernant la pression et le temps de traitement, afin d'étudier plus précisément l'influence du nombre de cycles. Nous avons également tenu compte des observations faites lors de l'étude concernant le lavandin. Comme pour ce dernier, nous avons opté pour un traitement DIC avec une pression de 6.10⁵ Pa. Nous avons modifié la fraction de temps minimale : 30 secondes au lieu de 20 secondes. Ainsi nous avons augmenté le nombre de points ayant le même temps de traitement total mais des nombres de cycles différents (4 points pour des temps de traitement de 4 et 12 minutes, 5 points pour un temps de traitement de 6 minutes).

La matière résiduelle a subi une extraction par solvant, dans les conditions établies suite à la cinétique, à savoir : 3 g de matière première, 50 ml de

chloroforme, 285 minutes d'immersion et 15 minutes de lavage. Nous avons les points suivants :

Unité de temps Nombre de répétitions	30s	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min
1	30s	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min
2	1 min	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min	12 min
3	–	3 min	6 min	9 min	12 min		
4	2 min	4 min	8 min	12 min			
5	–	5 min	10 min				
6	3 min	6 min	12 min				
7	–						
8	4 min						
9	–						
10	5 min						
11	–						
12	6 min						

Illustration IV-113. Présentation des différents points réalisés

Par ailleurs, deux points ont été réalisés avec la matière première brute, qui serviront de référence : MP I et MP II. Après extraction par solvant, un échantillon de chaque point a été analysé par chromatographie en phase gazeuse. Afin d'établir le taux d'extraction nous avons réalisé le calcul suivant :

Taux d'extraction (%) = (aire obtenue pour la matière première – aire obtenue pour l'échantillon) / aire obtenue pour la matière première

Nous avons suivi les variations de ce taux d'extraction selon différentes évaluations :

- en augmentant progressivement le nombre de répétitions d'une même fraction de temps, nous avons vu l'influence du nombre de détentes et du temps de traitement ;
- en sélectionnant un temps de traitement fixe, nous avons pu observer l'influence d'un nombre croissant de cycles ;
- avec un nombre de cycles fixe, nous avons étudié l'influence du temps de traitement.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution du taux d'extraction lors de la répétition d'une même fraction de temps. Nous constatons l'augmentation régulière de ce taux d'extraction avec le nombre de détentes et la durée de traitement. Les composés 5, 10, 13, 16, 20 et 24 ont un taux d'extraction qui diminue dans une première phase, puis qui augmente progressivement. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'une plus grande disponibilité de ces composés suite au traitement DIC au début, suivie d'une phase d'extraction de ces composés devenus disponibles. Par contre, le composé 17 a un comportement très curieux, son taux d'extraction diminue lors de l'augmentation de la durée de traitement et du nombre de détentes.

Nous avons maintenu le nombre de cycles fixes (un ou deux) et augmenté la durée de traitement.

Dans le cas d'un seul cycle, la majorité des composés a un taux d'extraction qui, avec la durée de traitement, tend à s'élever jusqu'à un certain niveau, puis à diminuer, pour augmenter à nouveau. Les composés 20 et 24 ont un taux d'extraction qui diminue dès l'application du traitement, puis qui augmente. Dans les deux cas, l'hypothèse possible est toujours la même : le traitement DIC rend des composés plus extractibles qu'ils ne l'étaient dans la matière première brute. Quelques composés ne présentent pas ce phénomène : 1, 2, 9, 11, 13 et 19. Les composés 1 et 2 voient leur taux d'extraction augmenter progressivement avec la durée de traitement. Les composés 9 et 11 présentent un taux d'extraction qui atteint un certain niveau dès 30 secondes et ne varie pas ou peu si la durée de traitement augmente. Les composés 13 et 19 ont un taux d'extraction qui atteint un certain niveau, puis diminue et ensuite s'élève à nouveau, mais cette augmentation est insuffisante pour retrouver le même niveau que celui obtenu en 30 secondes de traitement.

Ces résultats sont nettement modifiés lors du passage à deux cycles. De nombreux composés conservent la même évolution : augmentation, puis diminution suivie d'une augmentation. Les composés 9, 11 et 19 acquièrent un comportement identique. Mais les composés 3, 4, 5, 6 et 18, présentent un taux d'extraction qui ne cessent d'augmenter, sans aucune phase de diminution. Les composés 20 et 24 ont un taux qui devient positif (il diminue pour le composé 24 à 720 secondes, ce qui peut traduire une certaine dégradation du composé). Seul le composé 13 conserve un taux d'extraction qui n'atteint pas le niveau acquis au terme de 60 secondes de traitement. Ceci traduirait une certaine dégradation, mais peu envisageable car le taux d'extraction augmente par la suite.

La comparaison entre les résultats obtenus avec un et deux cycles nous montre déjà l'importance du nombre de répétitions de ces cycles.

Nous avons maintenu une durée de traitement fixe et imposé un nombre croissant de cycles. La plupart des composés présente un taux d'extraction qui augmente avec le nombre de cycles. Par contre, le gain entre deux cycles décroît rapidement. Le taux d'extraction du composé 17 chute très fortement lors de l'essai avec 12 détentes. Ceci peut s'interpréter comme une dégradation du composé ou une erreur de manipulation. Certains composés présentent encore le phénomène d'augmentation de leur disponibilité en raison du traitement DIC par rapport à celle qu'ils avaient dans la matière première brute : 10, 13, 16, 18, 20, 22 et 25. Le taux d'extraction du composé 24 est très nettement négatif lors d'un cycle de traitement de 30 secondes, puis il augmente fortement avec 2 cycles, par la suite il tend à diminuer pour augmenter à nouveau. Ce comportement peut s'expliquer par une dégradation partielle du composé ou par une erreur de manipulation.

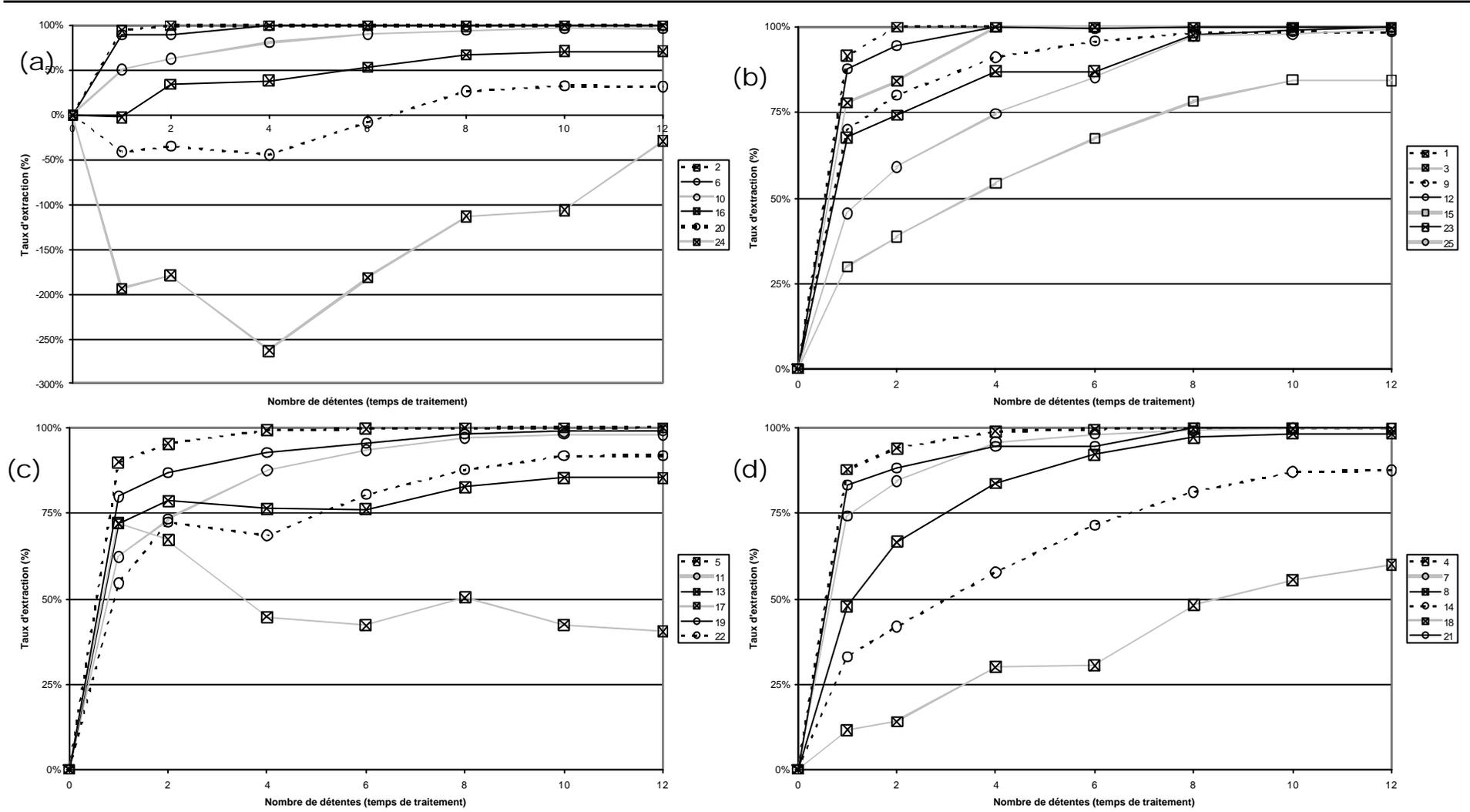


Illustration IV-114. Fraction de temps de 30 secondes, avec 1 à 12 cycles : (a) composés 2, 6, 10, 16, 20 et 24, (b) composés 1, 3, 9, 12, 15, 23 et 25, (c) composés 5, 11, 13, 17, 19 et 22, (d) composés 4, 7, 8, 14, 18 et 21.

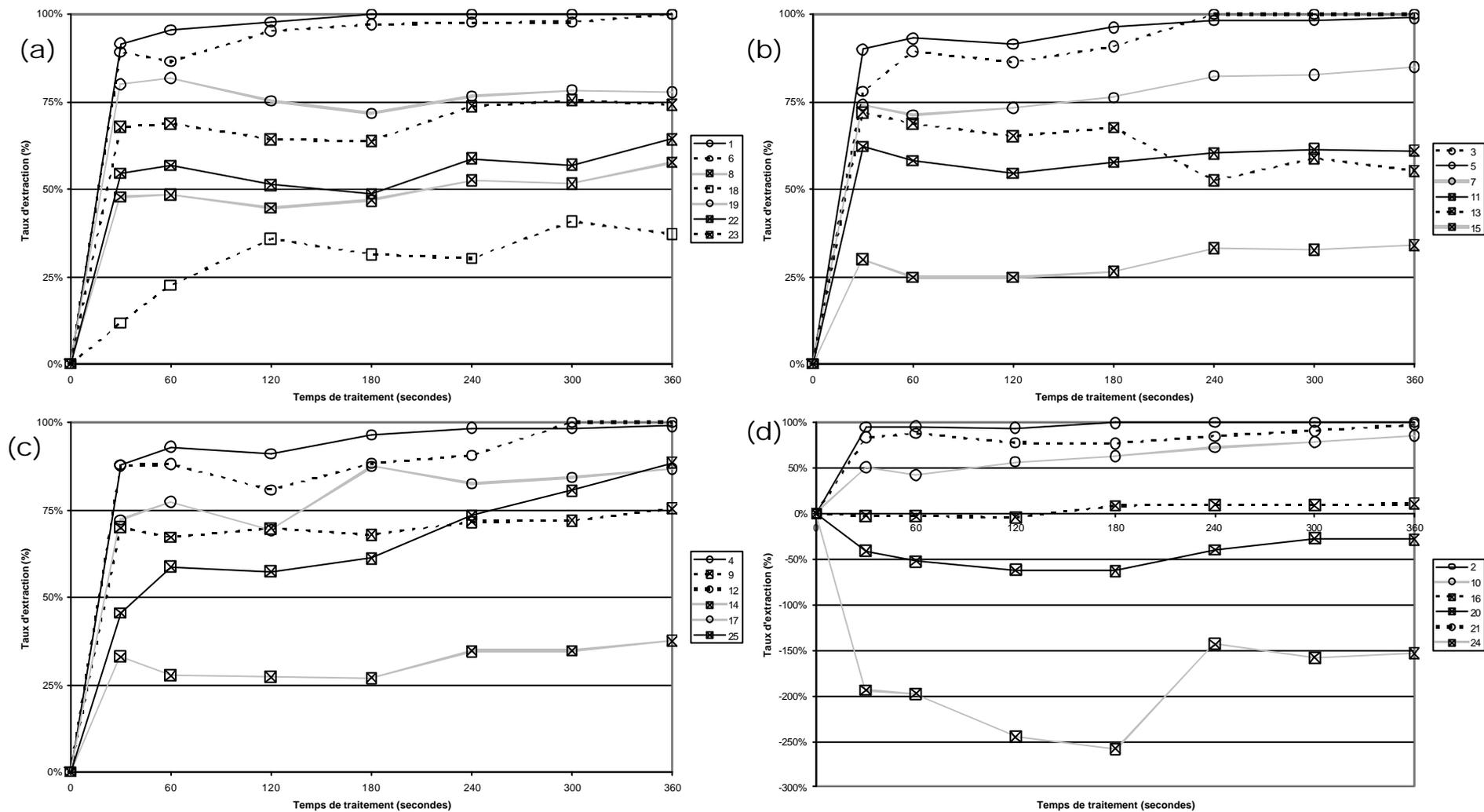


Illustration IV-115. Une détente, cycles de 30 à 360 secondes: (a) composés 1, 6, 8, 18, 19, 22 et 23, (b) composés 3, 5, 7, 11, 13 et 15, (c) composés 4, 9, 12, 14, 17 et 25, (d) composés 2, 10, 16, 20, 21 et 24.

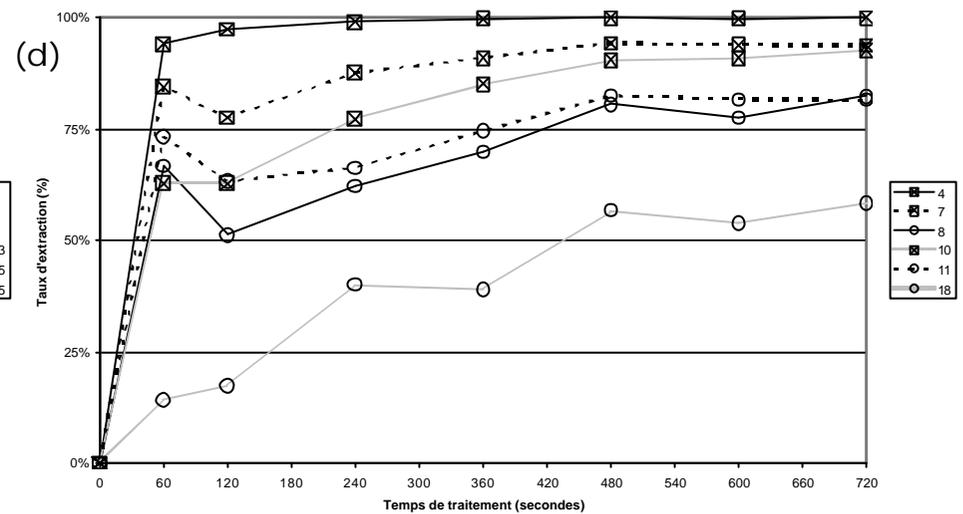
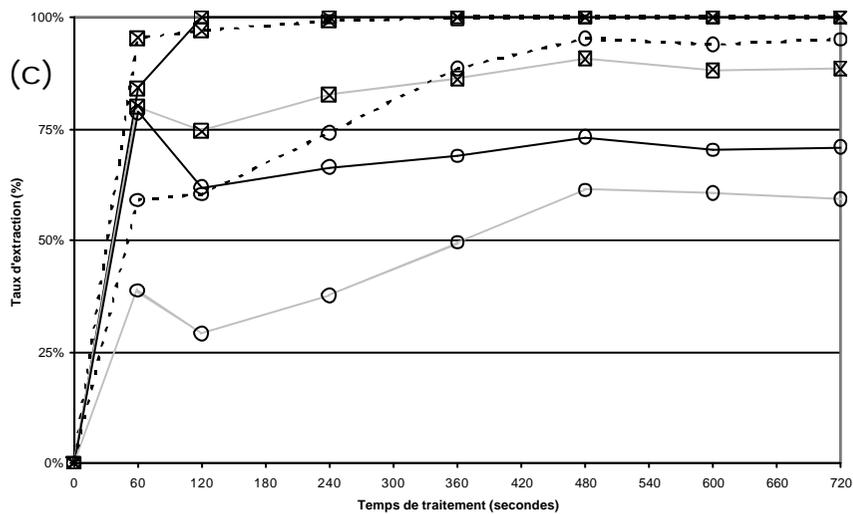
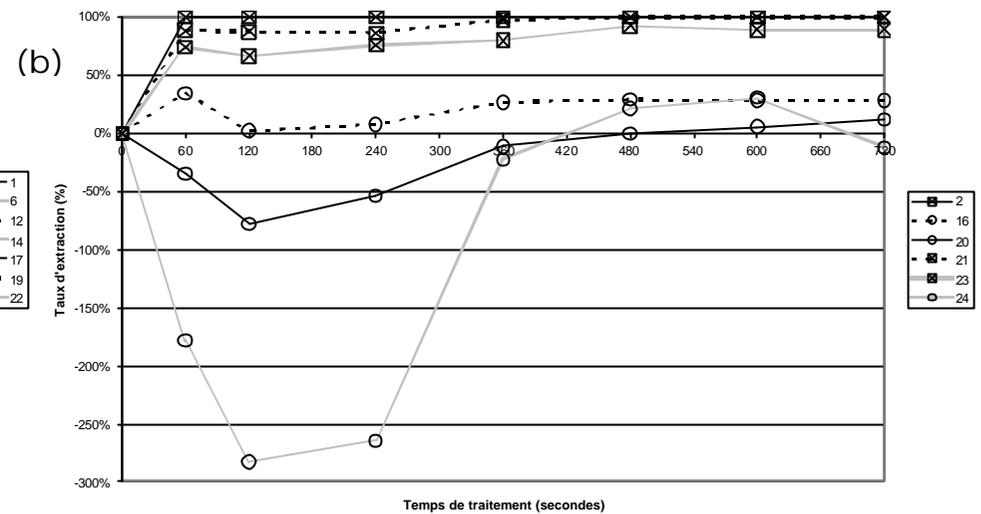
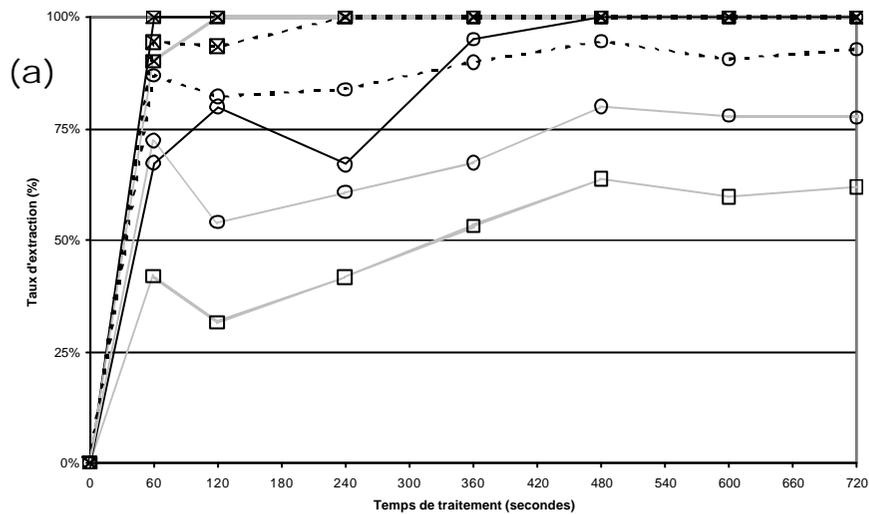


Illustration IV-116. Deux détente, cycles de 60 à 720 secondes: (a) composés 1, 6, 12, 14, 17, 19 et 22, (b) composés 2, 16, 20, 21, 23 et 24, (c) composés 3, 5, 9, 13, 15 et 25, (d) composés 4, 7, 8, 10, 11 et 18.

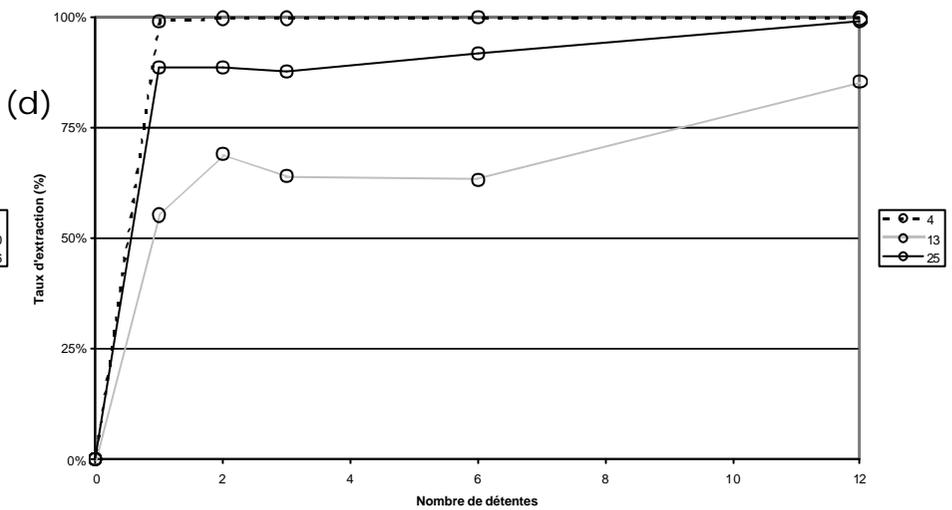
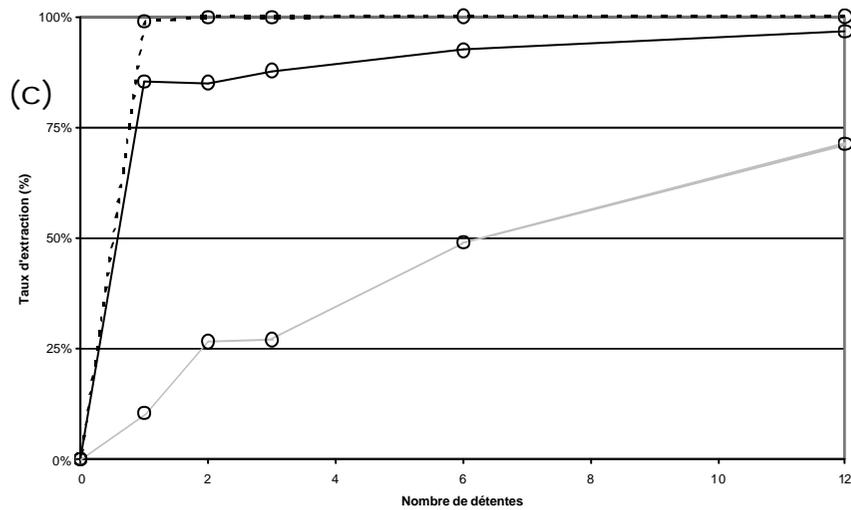
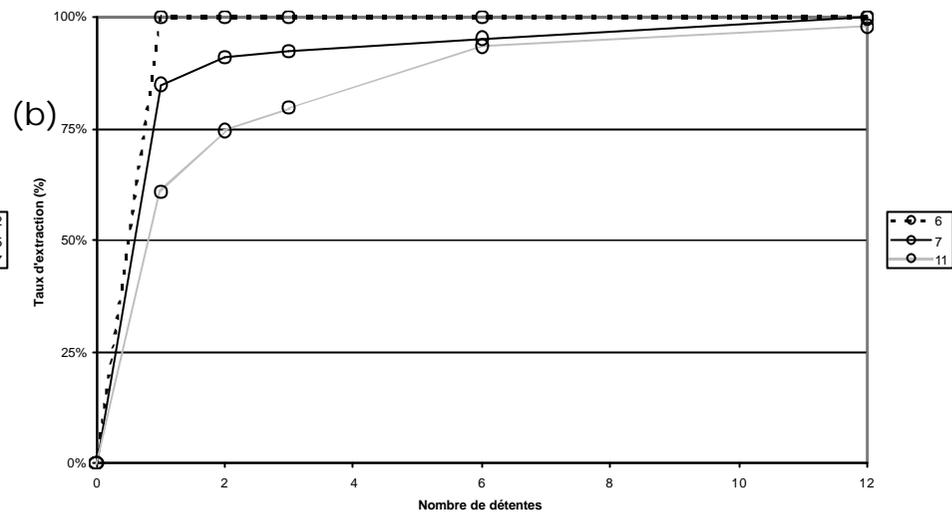
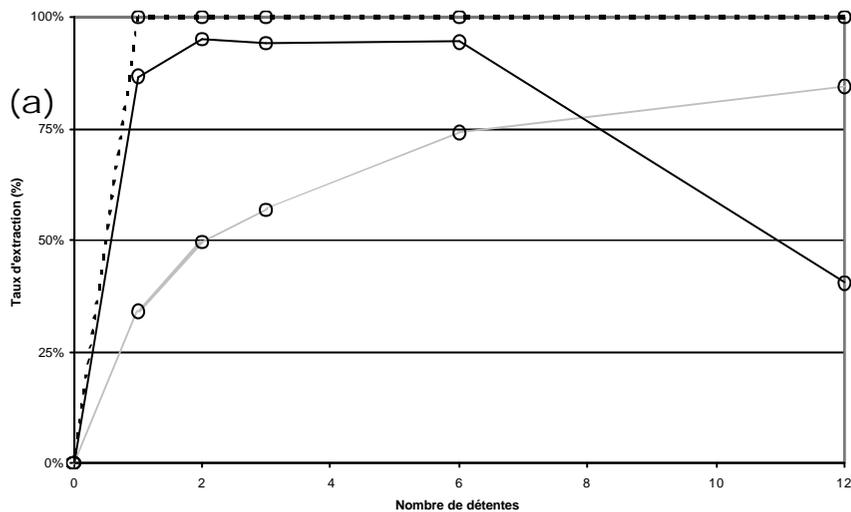


Illustration IV-117. Temps de traitement de 6 minutes, 1 à 12 cycles: (a) composés 12, 15 et 17, (b) composés 6, 7 et 11, (c) composés 5, 10 et 15, (d) composés 4, 13 et 25.

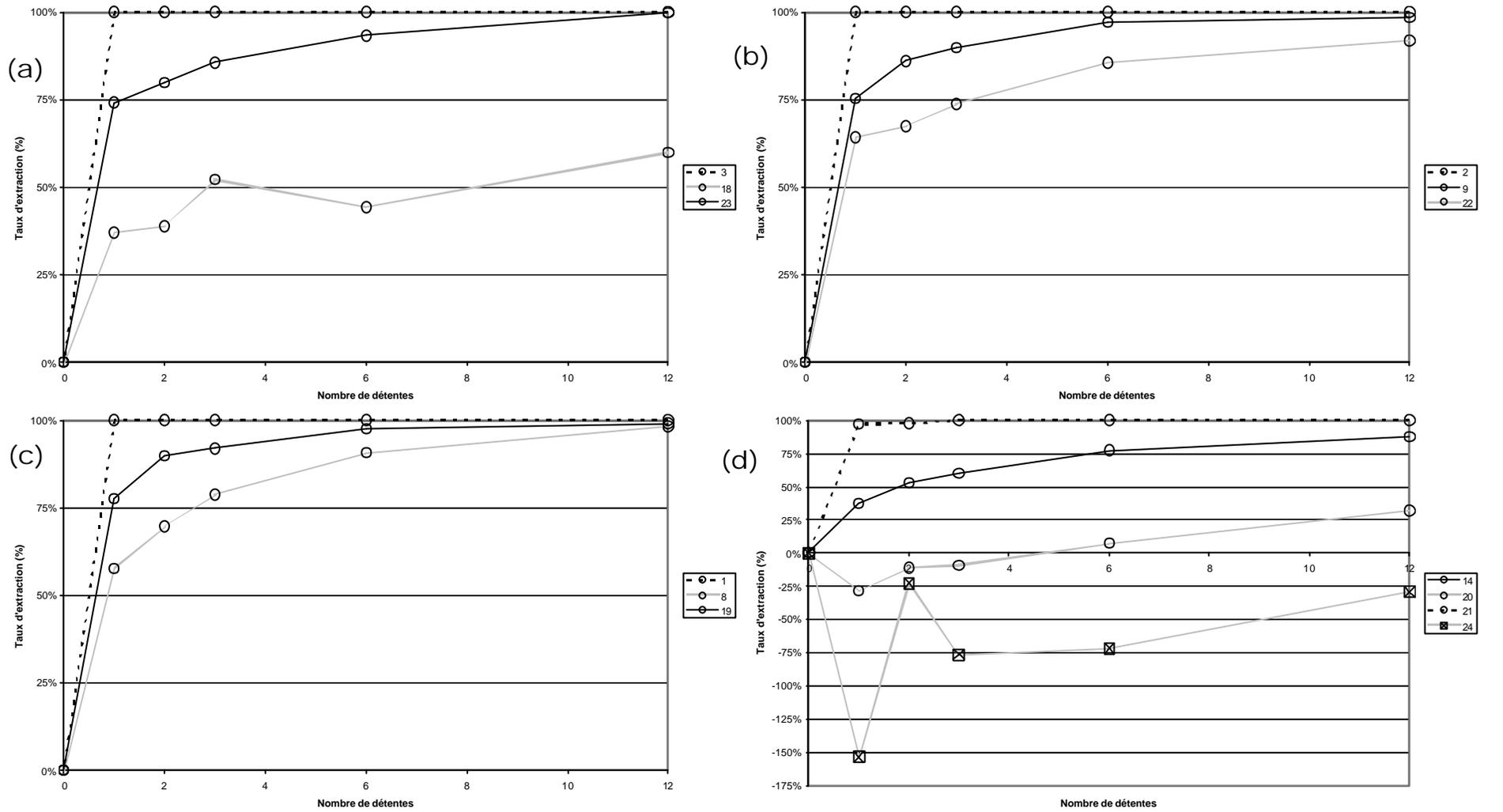


Illustration IV-118. Temps de traitement de 6 minutes, 1 à 12 cycles: (a) composés 3, 18 et 23, (b) composés 2, 9 et 22, (c) composés 1, 8 et 19, (d) composés 14, 20, 21 et 24.

IV-2.3. INFLUENCE DE LA VITESSE DE LA DETENTE

Compte tenu du caractère essentiel de la vitesse de détente (elle contribue notamment aux phénomènes d'autovaporisation des molécules plus ou moins volatiles), il était important d'étudier l'influence de cette vitesse sur le taux d'extraction. Des diaphragmes, ayant une ouverture plus ou moins grande, ont été positionnés au niveau de la vanne de détente, afin d'augmenter le temps nécessaire à la détente. Nous avons utilisé six diaphragmes différents définis par le diamètre de l'ouverture existant au centre : 20 mm, 10,5 mm, 5 mm, 2 mm et 1 mm. Nous avons également effectué deux essais sans diaphragmes. L'ensemble de ces traitements ont été effectués dans les conditions optimales : 6.10^5 Pa, 10 cycles de 30 secondes, mais aussi avec un seul cycle de 30 secondes. Ces matières résiduelles ont subi ensuite une extraction par solvant suivant les conditions opératoires déterminées par la cinétique d'extraction : 3 g de matière, 50 ml de chloroforme, 285 minutes d'immersion et 15 minutes de lavage.

Les phénomènes d'autovaporisation sont sous l'influence de la vitesse de détente et de la chute importante de pression. Nous pensons obtenir des taux d'extraction plus faibles par la diminution de la vitesse de détente.

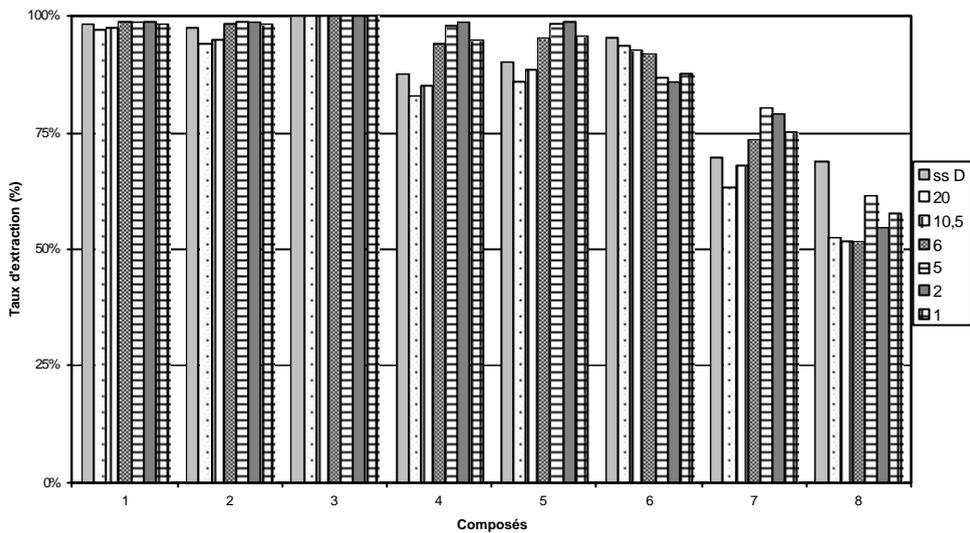
Dans le cas d'un cycle de 30 secondes, nous n'observons ce résultat que pour les sept composés suivants : 8, 13, 16, 17, 20, 24 et 25. Tous les autres composés présentent un taux d'extraction relativement stable quel que soit le type de diaphragme ou que ce dernier soit absent.

L'application de dix cycles de 30 secondes a pour effet de supprimer l'influence, même faiblement marquée, de la vitesse de détente que nous pouvions observer dans le cas d'un seul cycle de 30 secondes. En effet, pour la plupart des composés le taux d'extraction est relativement stable quel que soit la taille du diaphragme ou que ce dernier soit absent. Cependant, l'influence de la vitesse de détente reste visible pour les composés 13, 16, 17, 20 et 24. Les trois composés, 16, 20 et 24 conservent une influence conforme à nos prévisions, soit une diminution du taux d'extraction avec la diminution de la vitesse de détente. Alors que les deux composés 13 et 17 présentent un comportement différent.

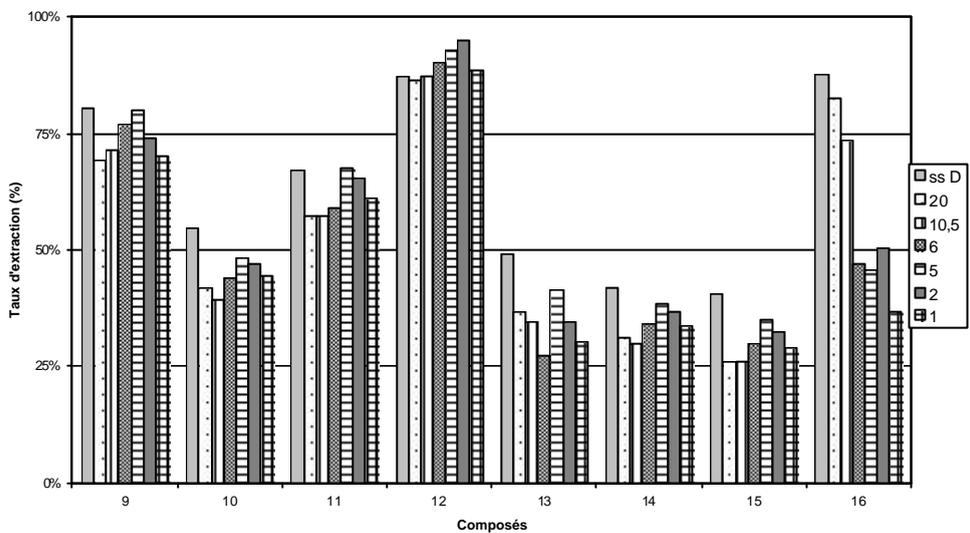
L'absence d'influence de la vitesse de détente qui semble démontré par ces résultats, peut avoir deux raisons :

- La présence des diaphragmes réduit la vitesse de détente mais augmente le temps nécessaire pour que les pressions de la cellule de traitement et de la cuve à vide s'équilibrent. Ainsi nous pouvons considérer que la durée pendant laquelle la matière est soumise à un bain de vapeur est d'autant plus longue que le diamètre du diaphragme est petit. Cette légère augmentation du temps de traitement peut expliquer, au moins en partie, le fait que nous ne puissions pas observer l'influence de la vitesse de détente.
- Il est possible que le temps de traitement choisi soit « trop long ». En effet, les phénomènes d'autovaporisation, qui ont déjà été observés pour d'autres applications de la DIC, sont davantage présents dans le cas d'un cycle de 30 secondes par rapport au cas de dix cycles de 30 secondes. Nous pouvons penser qu'avec l'allongement du temps de traitement nous sommes en présence de phénomènes de vaporisation et plus d'autovaporisation.

(a)



(b)



(c)

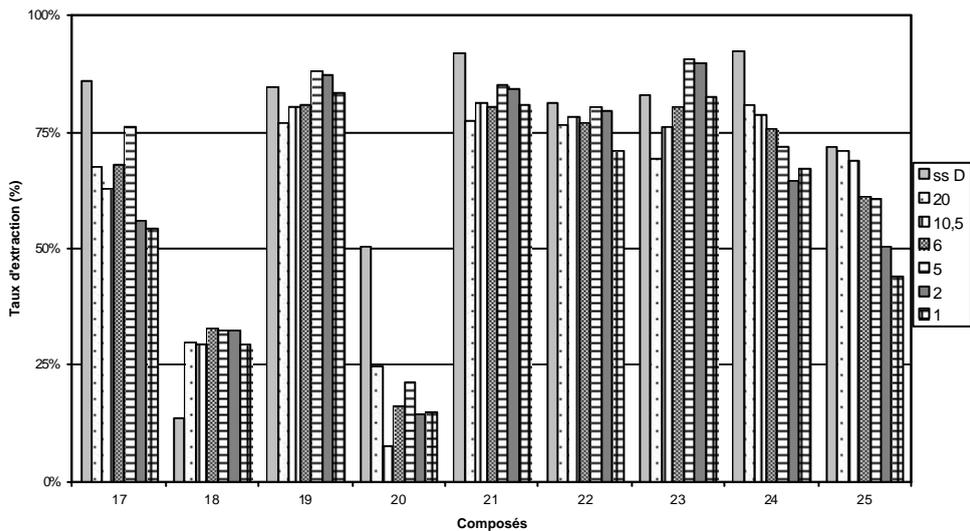
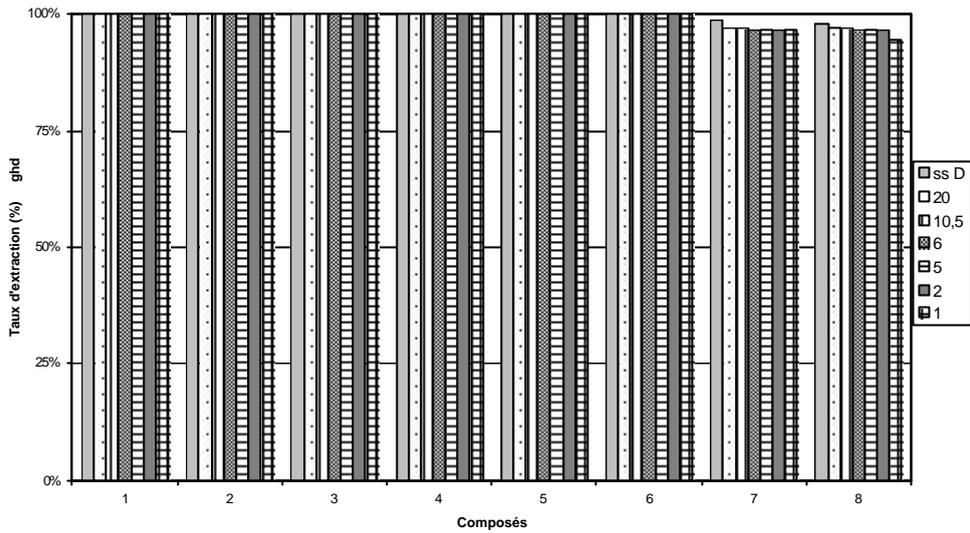
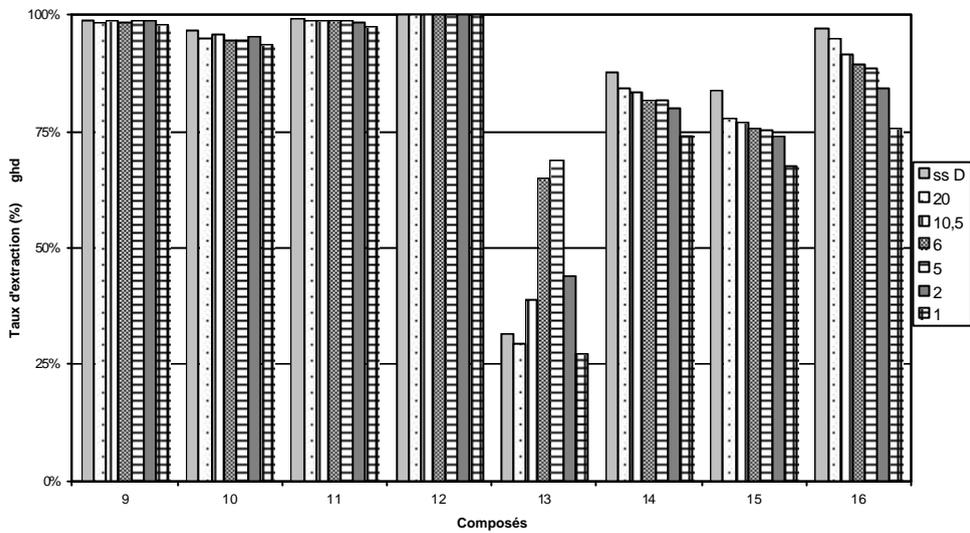


Illustration IV-119. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D : sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 1 cycle de 30 secondes : (a) composés 1 à 8 ; (b) composés 9 à 16 ; (c) composés 17 à 25.

(a)



(b)



(c)

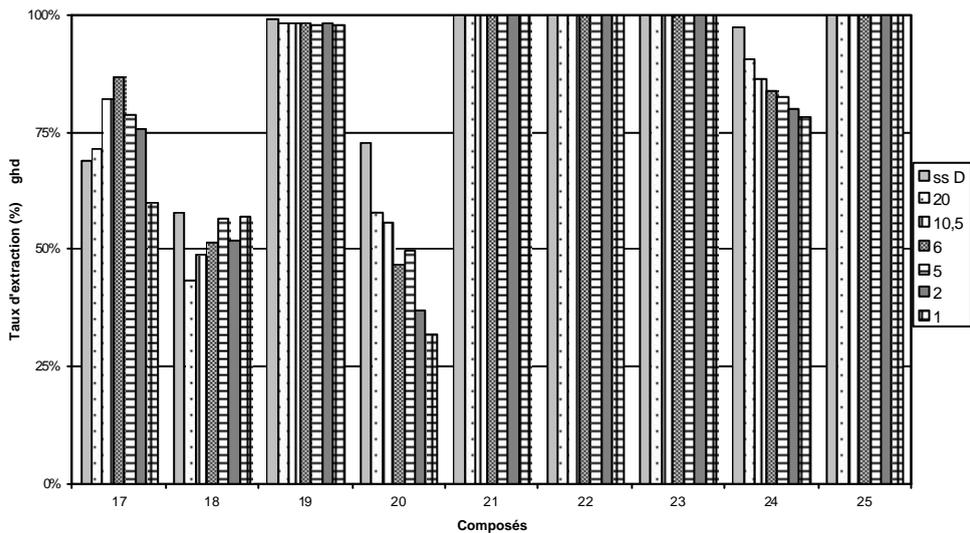


Illustration IV-120. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D : sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 10 cycles de 30 secondes : (a) composés 1 à 8 ; (b) composés 9 à 16 ; (c) composés 17 à 25.

IV-2.4. ETUDE DU POINT OPTIMUM

Suite aux résultats concernant l'influence de la pression, de la durée de traitement et du nombre de cycles, nous avons décidé que notre point optimum serait le point suivant : pression de 6.10^5 Pa, avec 10 cycles de 30 secondes chacun.

IV-2.5. RENDEMENT

Suite au résultat de l'entraînement à la vapeur réalisé sur le lavandin, nous avons décidé d'effectuer, pour l'origan, une hydrodistillation. Nous avons placé 10 g de matière première dans un ballon de 250 ml, complété avec 200 ml d'eau. La température de refroidissement a été fixée à 7 °C. Cette hydrodistillation a été réalisée pendant 6 heures. Deux points identiques ont été réalisés. Le rendement en huile essentielle est de 0,67 %.

Comme pour le lavandin, le traitement DIC de l'origan nous donne une émulsion eau/produit extrait. Pour déterminer le rendement de notre système nous avons adopté la même stratégie : effectuer plusieurs essais avec les conditions optimales afin de « saturer » la cuve à vide, puis réaliser un ou deux essais en récupérant l'émulsion. Nous avons utilisé la même méthode pour éliminer la phase aqueuse de cette émulsion : addition de diéthyl éther, puis évaporation de ce dernier. Ainsi nous obtenons un rendement de 1,97 %.

IV-2.6. COMPOSITION

Le produit obtenu par DIC, et qui nous a permis de calculer le rendement précédent, a été analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Pour la quantification, nous avons employé la technique de l'étalon externe. Nous donnons ci-après la composition de ce produit.

n°	Temps de rétention	Noms des composés	Taux
1	8,868	3-Octenol	0,135%
2	9,863	alpha-Pinene	2,852%
3	10,631	beta-Pinene	2,963%
4	11,07	p-Cymene	0,033%
5	12,137	Benzyl Alcohol	0,013%
6	13,463	.alpha.-Methyl-.alpha.-[4-methyl-3-pentenyl] oxiranemethanol	0,058%
7	14,612	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	0,209%
8	15,311	Linalol	3,203%
9	16,533	Phenylethyl Alcohol	0,023%
10	17,786	L-pinocarveol	0,005%
11	18,225	Ethanone, 1-(1,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-	0,045%
12	19,314	5-Octen-2-yn-4-ol	0,010%
13	19,949	Borneol	0,603%
14	20,37	4-Terpineol	1,206%
15	21,084	p-Cymen-8-ol	0,147%
16	21,531	alpha-Terpineol	0,870%
17	22,959	Propanal, 2-methyl-3-phenyl-	0,064%
18	23,975	Pulegone	0,020%
19	24,668	p-Menth-4(8)-en-3-one	0,022%
20	24,842	Thymoquinone	1,387%
21	26,579	p-Menth-4-en-3-one	0,043%
22	27,906	o-Cymen-5-ol	0,909%

Illustration IV-121. Composition du produit extrait par DIC.

n°	Temps de rétention	Noms des composés	Taux
23	28,894	Thymol	32,905%
24	29,681	Carvacrol	44,259%
25	30,096	Limonene-1,2-epoxide (fr.2)	0,106%
26	30,49	4,4-Dimethylpent-2-enal	0,028%
27	31,187	Eucarvone	0,105%
28	31,401	Phenol, 2-ethyl-4,5-dimethyl-	0,051%
29	31,857	Eugenol	0,110%
30	32,447	4-tert-Butylphenyl acetate	0,110%
31	33,72	(+)-3-Carene, 10-(acetylmethyl)-	0,041%
32	34,055	2-Allyl-4-methylphenol	0,054%
33	34,677	Methyleugenol	0,013%
34	35,11	Caryophyllene	0,099%
35	36,499	Durenol	0,002%
36	37,388	1,3-Benzodioxol-2-one, 5-(1,1-dimethylethyl)-	0,010%
37	38,593	2-(2-Methoxyphenyl)-2-propanol	0,056%
38	40,123	alpha-Muurolene	0,002%
39	40,467	Butylated Hydroxytoluene	0,095%
40	41,294	beta-Cadinene	0,026%
41	43,381	2,5,5,8a-Tetramethyl-3,5,6,7,8,8a-hexahydro-2H-naphthalen-1-one	0,016%
42	45,015	(-)-Spathulenol	0,063%
43	47,816	Cubenol	0,023%
44	48,589	tau-Muurolene	0,054%
45	48,805	.tau.-Cadinol	0,023%
46	48,922	.tau.-Muurolol	0,002%
47	49,058	Torreyol	0,007%
48	50,575	Caryophyllene oxide	0,043%

Illustration IV-122. Composition du produit extrait par DIC.

Taux de composés non identifiés 6,863%

Nous pouvons constater que nous retrouvons dans l'huile essentielle, obtenue par DIC, les principaux composés identifiés lors de l'extraction de la matière première à l'aide du chloroforme. Ils existent deux composés majoritaires : le carvacrol et le thymol. D'autres composés ont des taux supérieurs à 1 %: alpha-Pinene, beta-Pinene, Linalol, 4-Terpineol et Thymoquinone. De nombreux composés oxygénés ont des taux compris entre 0,1 et 1 %: 3-Octenol, Borneol, alpha-Terpineol, o-Cymen-5-ol, Limonene-1,2-epoxide (fr.2), Eucarvone, Eugenol et 4-tert-Butylphenyl acetate.

IV-2.6.a. STRUCTURES MACROSCOPIQUES

Nous avons comparé un échantillon de matière première et un échantillon de matière après traitement DIC réalisé dans les conditions optimales (6. 10⁵ Pa, 10 cycles de 30 secondes).



Illustration IV-123. Matière première brute.



Illustration IV-124. Matière traitée.

De nombreux éléments constituant la matière première montrent un phénomène d'expansion très significatif (surtout visibles sur la droite du document).

IV-2.6.b. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les résultats d'observations réalisées par microscopie électronique à balayage nous montrent une matière première brute avec des poils sécréteurs superficiels contenant l'huile essentielle. Nous pouvons également remarquer que l'épiderme semble contracté, avec de nombreux plis.

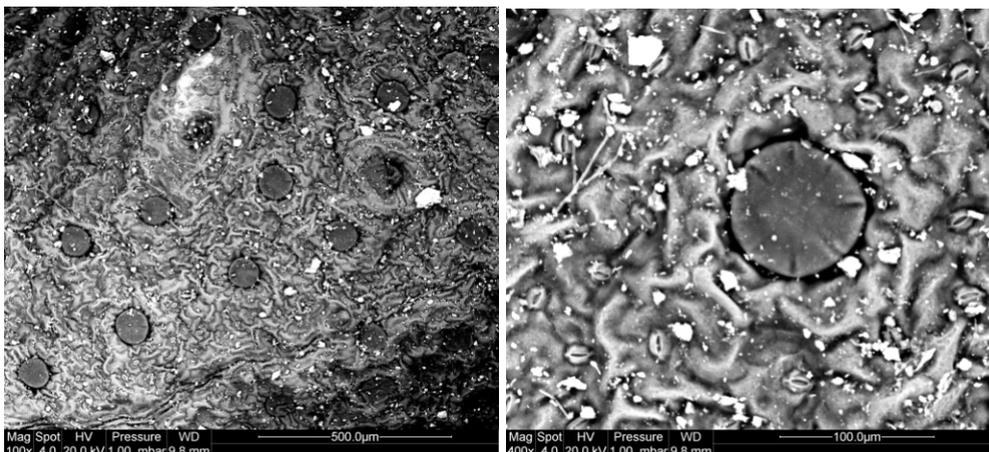


Illustration IV-125. Matière première brute, vue d'ensemble (x 100) et détail (x 400).

La matière traitée par DIC a un épiderme beaucoup plus lisse. Nous pouvons imaginer que ceci est le résultat de l'expansion. Par contre, les poches superficielles sont invaginées, certainement suite à leur vidange causée par le traitement DIC.

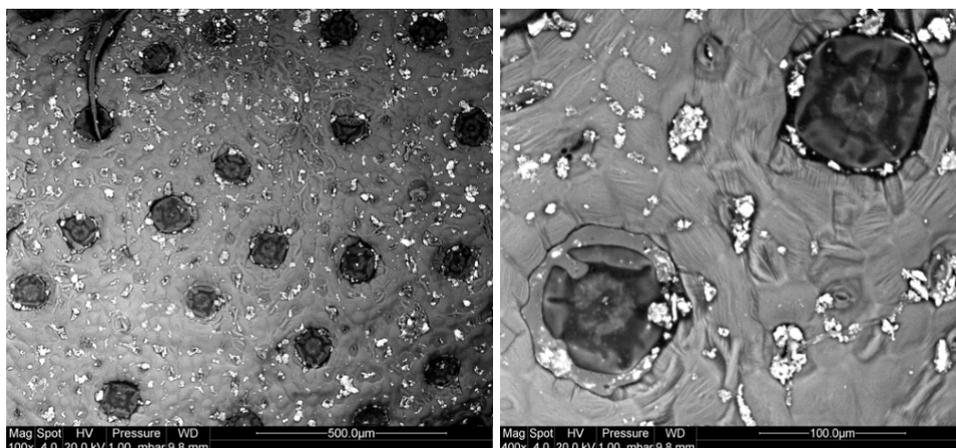


Illustration IV-126. Matière première traitée, vue d'ensemble (x 100) et détail (x 400).

IV-2.6.c. MESURES DES MASSES VOLUMIQUES

Nous avons réalisé un premier essai en diminuant légèrement la teneur en eau des matières premières (notée W) : 11, 2% pour la matière brute et 8,6% pour le point optimum. Les deux essais, concernant la mesure de la masse volumique intrinsèque (notée MVI), sont très proches : 1,41/1,44 g/cm³ et 1,16/1,19 g/cm³. Les valeurs observées pour la matière première brute sont légèrement supérieures à celles du point optimum : moyennes des MVI de 1,425 g/cm³ pour la matière première brute et 1,175 g/cm³ pour le point optimum. Cette légère différence peut s'expliquer par des teneurs en eau assez différentes.

Nous avons réalisé un deuxième essai en diminuant encore la teneur en eau : 4,6% pour la matière brute et 3,5% pour le point optimum. Dans ce cas les teneurs en eau des deux produits sont relativement proches, et nous avons toujours une masse volumique intrinsèque de la matière première brute légèrement supérieure à celle du point optimum : 1,27 g/cm³ pour 1,13 g/cm³. Un ou plusieurs éléments constitutifs de la structure de la matière première semblent donc subir des modifications lors du traitement DIC. Nous avons mesuré les masses volumiques apparentes (notée MVA) lors de deux essais. Nous avons des valeurs largement

inférieures aux masses volumiques intrinsèques. Enfin, la masse volumique apparente du point optimum est inférieure à celle de la matière première brute : moyennes des MVA de 0,435 g/cm³ pour le point optimum et de 0,62 g/cm³ pour la matière première. Ce résultat démontre que la matière première a subi, lors du traitement DIC, des phénomènes d'expansion, observables à l'œil nu.

MATIERE PREMIERE BRUTE						
W (%)	MVI (g/cm ³)		W (%)	MVI (g/cm ³)	MVA (g/cm ³)	
	essai 1	essai 2			essai 1	essai 2
11,2	1,41	1,44	4,6	1,27	0,63	0,61

Mesure de la teneur en eau (W), de la masse volumique intrinsèque (MVI) et de la masse volumique apparente (MVA) de la matière première brute.

POINT OPTIMUM						
W (%)	MVI (g/cm ³)		W (%)	MVI (g/cm ³)	MVA (g/cm ³)	
	essai 1	essai 2			essai 1	essai 2
8,6	1,19	1,16	3,5	1,13	0,43	0,44

Illustration IV-127. Mesure de la teneur en eau (W), de la masse volumique intrinsèque (MVI) et de la masse volumique apparente (MVA) de la matière résiduelle après traitement DIC.

IV-2.7. REFERENCES

129. H. Mellouk, Extraction des volatiles à partir du bois par détente instantanée contrôlée (DIC) : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides. Thèse de doctorat, 2007.
130. S-A. Rezzoug et W. Baghdadi, Etude et définition d'un nouveau procédé d'extraction par DIC d'huiles essentielles et de principes actifs. Rapport d'avancement contrat ADEME-LMTAI, 1997.

CHAPITRE IV-3. LE ROMARIN

IV-3.1. INFLUENCE DE LA DUREE DE TRAITEMENT ET DE LA PRESSION

IV-3.1.a. CHOIX DES PARAMETRES

L'étude concernant le romarin a été réalisée en parallèle avec celle de l'origan. Nous avons donc les mêmes contraintes et exigences. En conséquence nous avons sélectionné des paramètres identiques : la pression et le temps de traitement.

IV-3.1.b. CHOIX DES DOMAINES

Notre choix a été guidé par les mêmes travaux antérieurs, sur différentes essences de bois [131] et sur le romarin [132] et par nos premiers résultats concernant le lavandin. La conception de l'installation nous impose toujours une pression maximale de $5 \cdot 10^5$ Pa, soit une pression absolue de $6 \cdot 10^5$ Pa, puisque la cellule de traitement DIC est placée sous vide avant de procéder au traitement. Nous avons choisi un domaine identique à celui de l'origan. Comme l'origan, le romarin exige une temps d'extraction de l'huile essentielle, par les méthodes classiques, plus élevé que celui utilisé pour l'extraction de l'huile essentielle de lavandin. Nous avons donc sélectionné le même domaine de temps que celui de l'origan. Le domaine de temps se situe entre 21 et 699 secondes et celui de la pression entre $2,6 \cdot 10^5$ et $5,4 \cdot 10^5$ Pa.

	- α	- 1	0	+ 1	+ α
Temps (secondes)	21	120	360	600	699
Pression (Pascal)	$2,6 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^5$

Illustration IV-128. Domaine de variation dans le plan d'expériences.

Nous avons deux paramètres, ayant chacun cinq niveaux, donc nous avons quatre combinaisons possibles, quatre points axiaux et quatre répétitions. Au total nous obtenons 12 points à réaliser.

	Temps (secondes)	Pression (Pascal)
1	360	$5,4 \cdot 10^5$
2	120	$5 \cdot 10^5$
3	360	$4 \cdot 10^5$
4	600	$5 \cdot 10^5$
5	699	$4 \cdot 10^5$
6	600	$3 \cdot 10^5$
7	360	$2,6 \cdot 10^5$
8	21	$4 \cdot 10^5$
9	120	$3 \cdot 10^5$
10	360	$4 \cdot 10^5$
11	360	$4 \cdot 10^5$
12	360	$4 \cdot 10^5$

Illustration IV-129. Points de traitement dans le plan d'expériences.

IV-3.1.c. CHOIX DES REPONSES

Les conditions et difficultés sont identiques à celles connues lors de nos travaux concernant le lavandin. Aussi le choix des réponses est identique à celui fait pour l'étude sur le lavandin ou l'origan. Nous avons opté pour la même solution : concentrer notre analyse sur la matière résiduelle. Cette dernière a subi une extraction par solvant, puis une analyse directe de l'échantillon par chromatographie en phase gazeuse.

Pour chaque essai, nous avons récupéré la matière résiduelle après le traitement DIC. Cette matière première (prise d'essai de 2 g) a subi une extraction par solvant (50 ml de chloroforme), pendant 5 heures (285 minutes d'immersion, suivies de 15 minutes de « rinçage »). Cette opération a été réalisée à l'aide de l'appareil d'extraction de type Randall. Un échantillon de chaque extraction a été analysé par chromatographie en phase gazeuse. L'aire des 25 composés, identifiés lors de la cinétique d'extraction par solvant, a été calculée. Par comparaison avec l'aire des pics relevée pour la matière première non traitée, nous avons établi l'efficacité de l'extraction. Les réponses de notre plan d'expériences sont donc le taux d'extraction pour chacun des 25 composés. Cette analyse statistique nous a permis d'identifier les effets respectifs de la pression et du temps de traitement.

IV-3.1.d. RESULTATS : LES EFFETS DE LA PRESSION ET DU TEMPS DE TRAITEMENT

Les diagrammes de Pareto indiquent que, pour la plupart des composés, le facteur temps est toujours significatif, excepté pour les composés 3, 18, 19 et 21 ; et toujours plus influent que le facteur temps, sauf pour le composé 21.

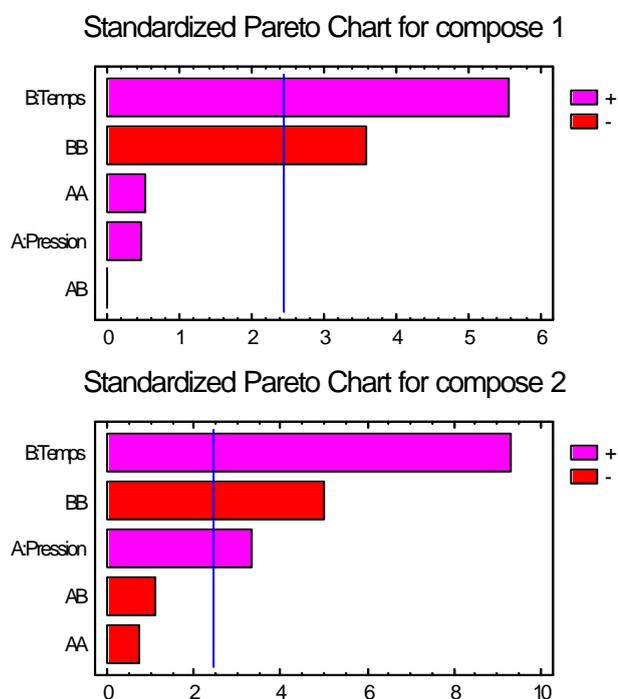


Illustration IV-130. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 1 à 2. MP I.

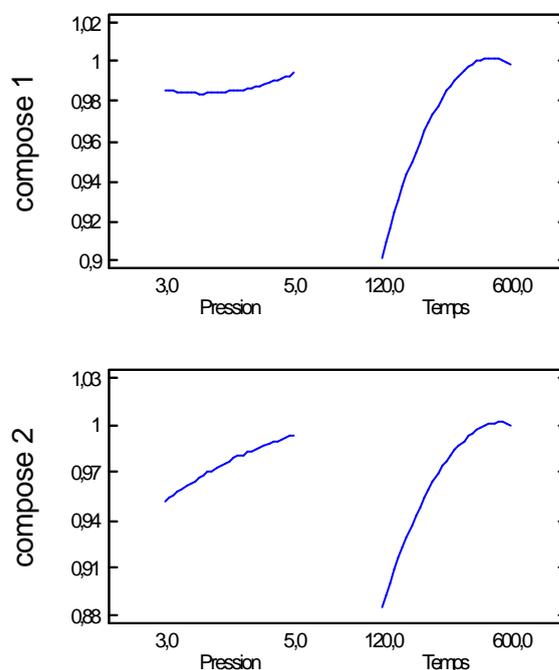
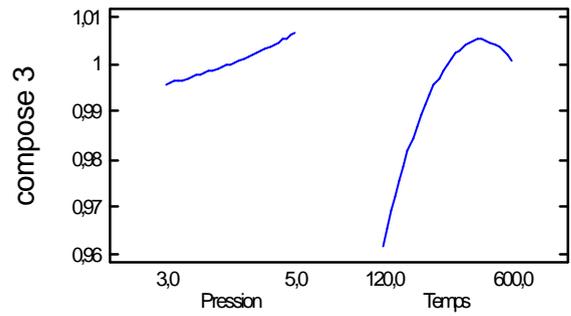
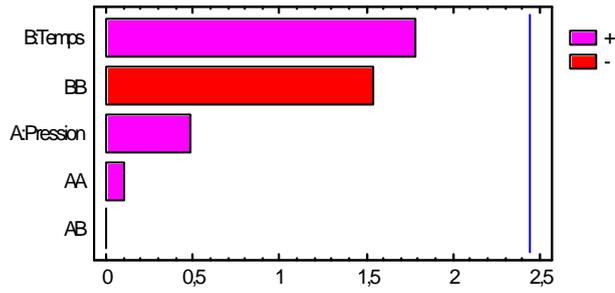
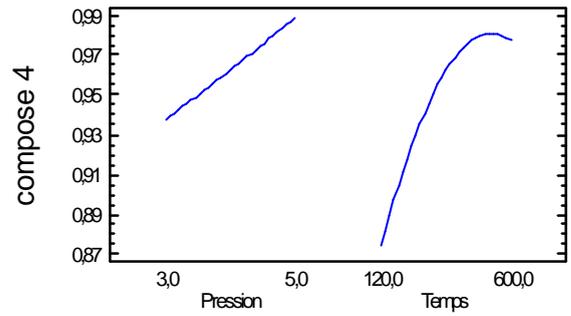
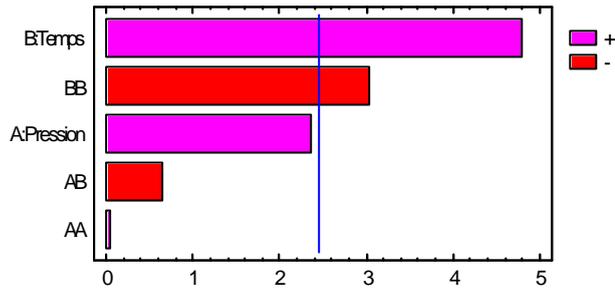


Illustration IV-131. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 1 à 2. MP I.

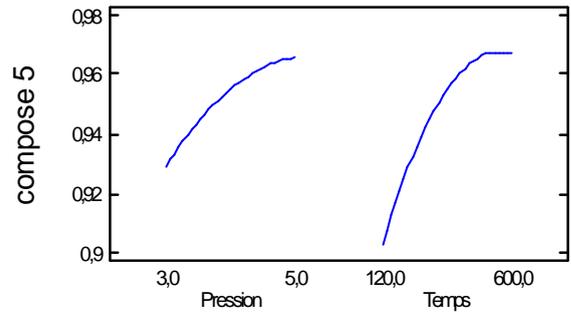
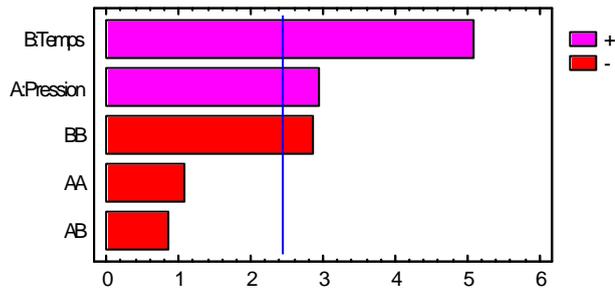
Standardized Pareto Chart for compose 3



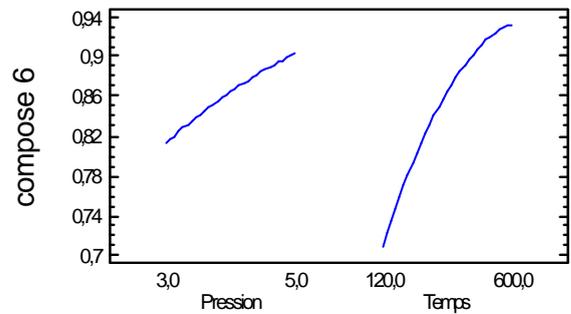
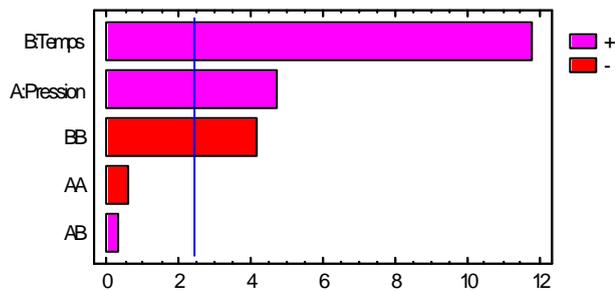
Standardized Pareto Chart for compose 4



Standardized Pareto Chart for compose 5



Standardized Pareto Chart for compose 6



Standardized Pareto Chart for compose 7

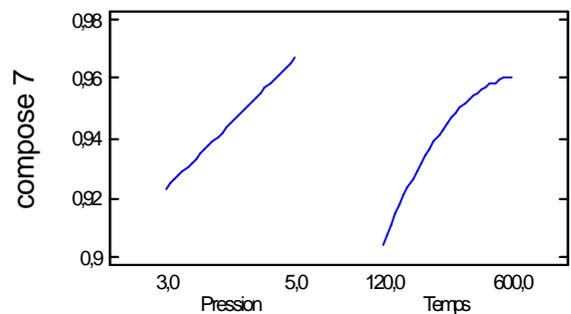
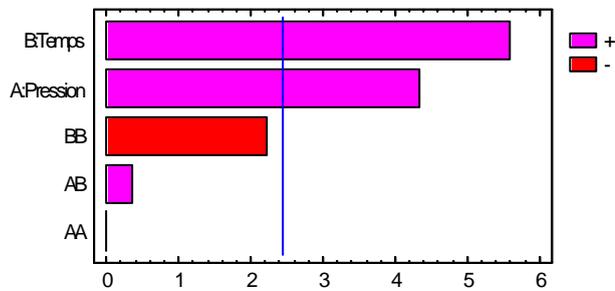
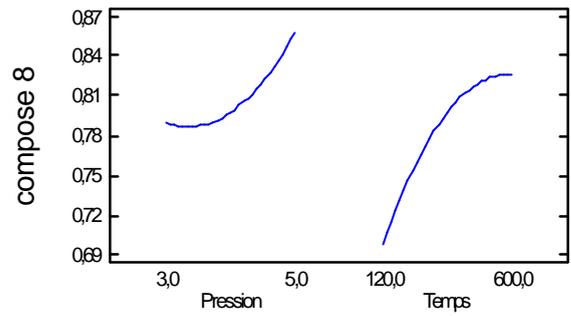
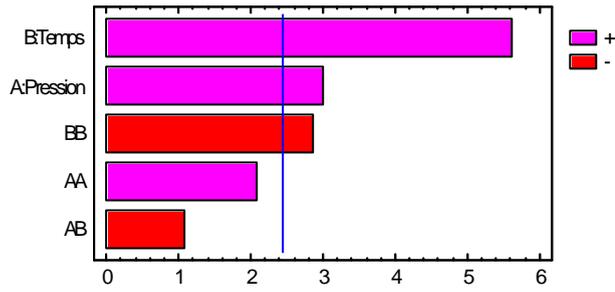


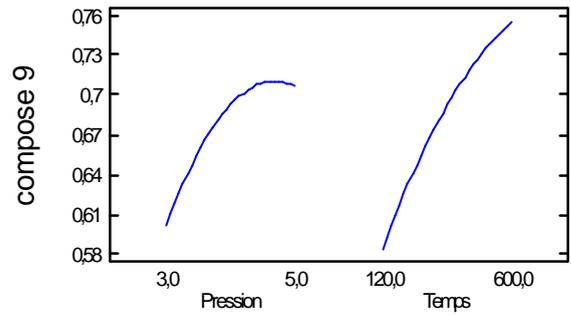
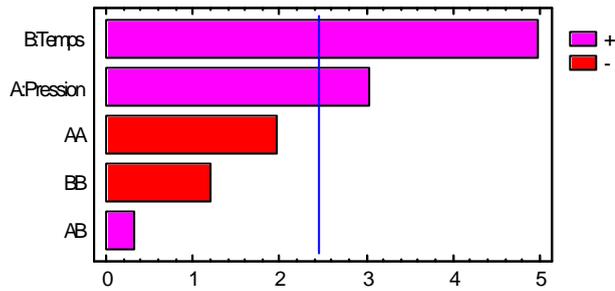
Illustration IV-132. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 3 à 7. MPI.

Illustration IV-133. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 3 à 7. MPI.

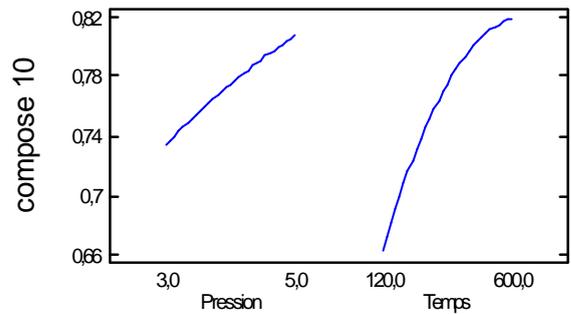
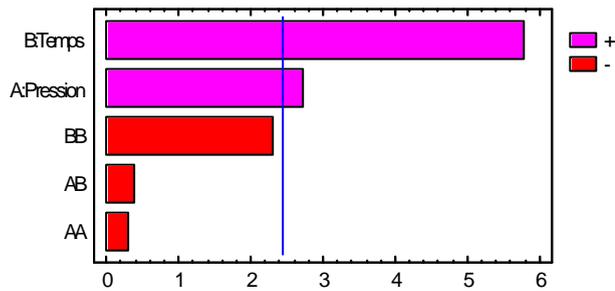
Standardized Pareto Chart for compose 8



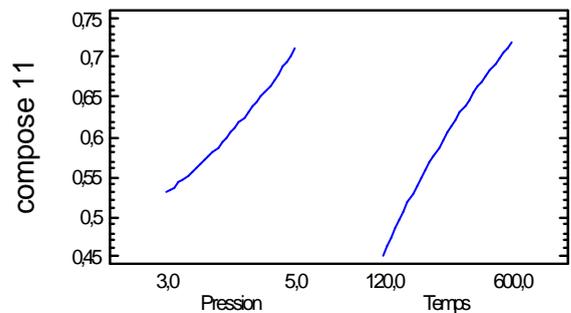
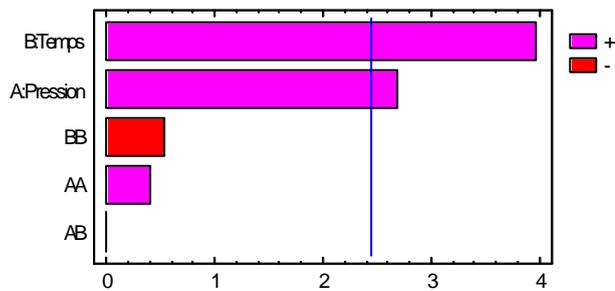
Standardized Pareto Chart for compose 9



Standardized Pareto Chart for compose 10



Standardized Pareto Chart for compose 11



Standardized Pareto Chart for compose 12

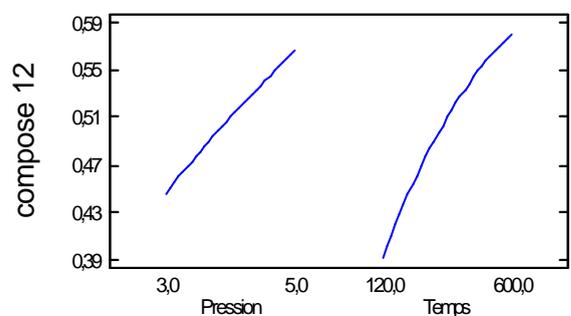
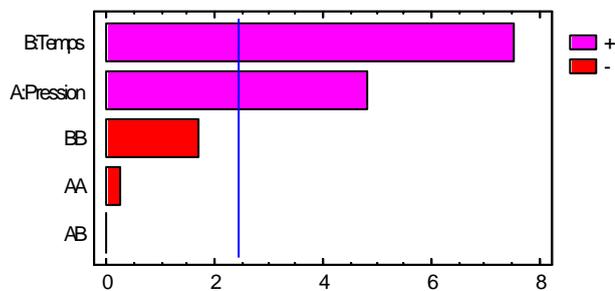
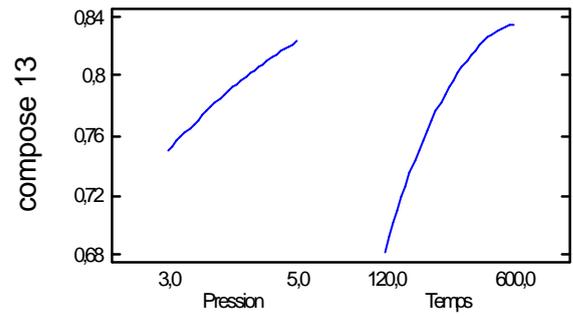
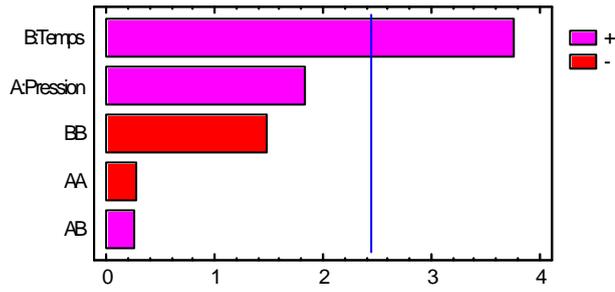


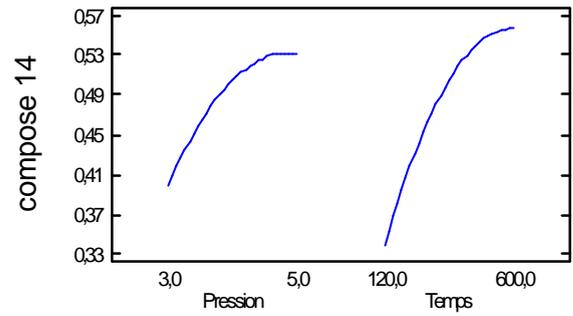
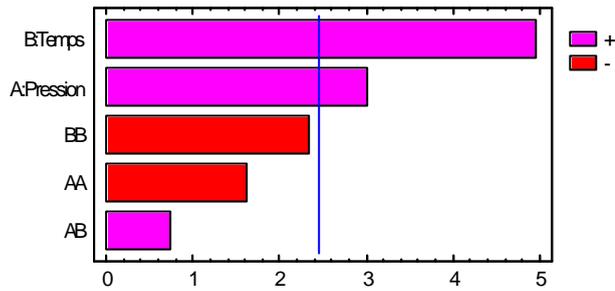
Illustration IV-134. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 8 à 12. MP I.

Illustration IV-135. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 8 à 12. MP I.

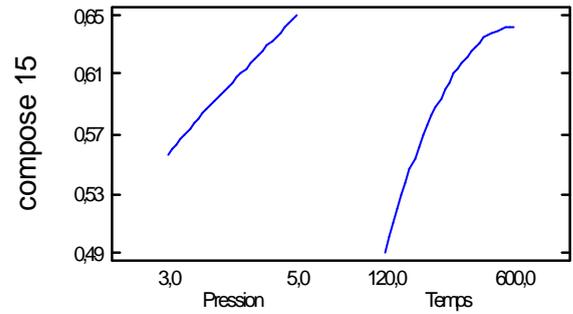
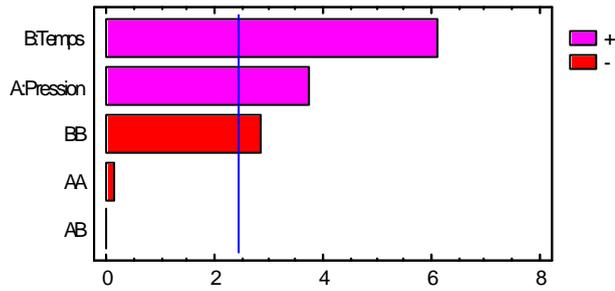
Standardized Pareto Chart for compose 13



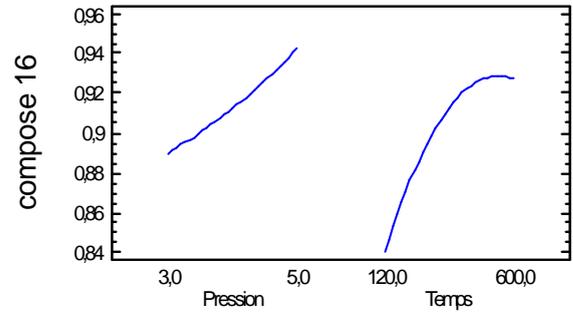
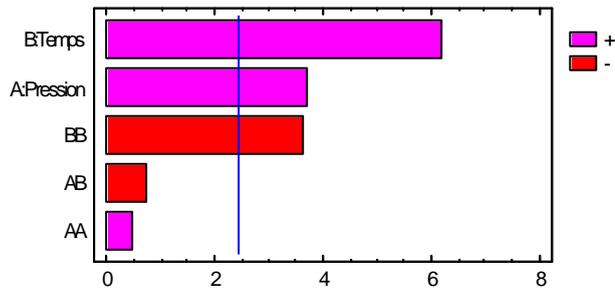
Standardized Pareto Chart for compose 14



Standardized Pareto Chart for compose 15



Standardized Pareto Chart for compose 16



Standardized Pareto Chart for compose 17

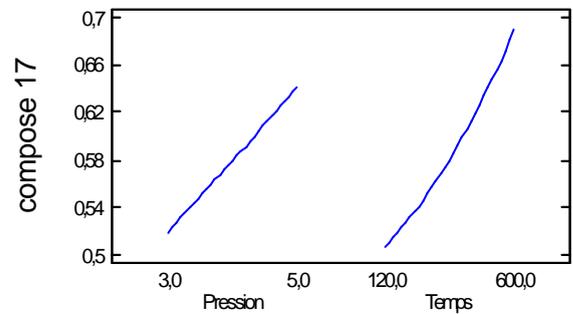
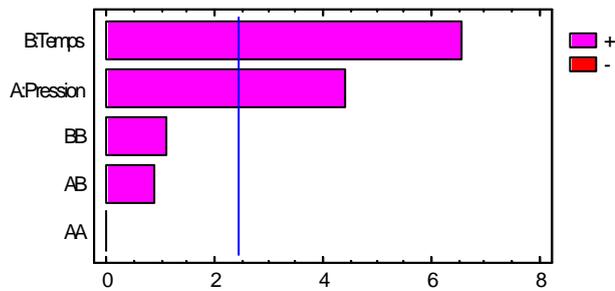
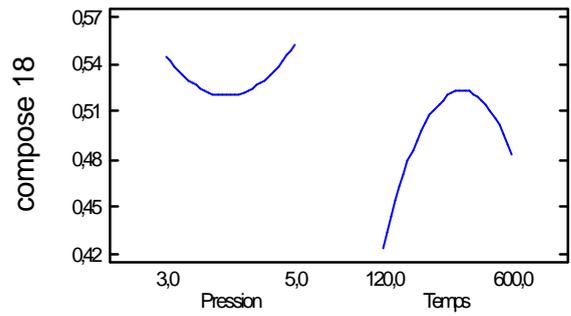
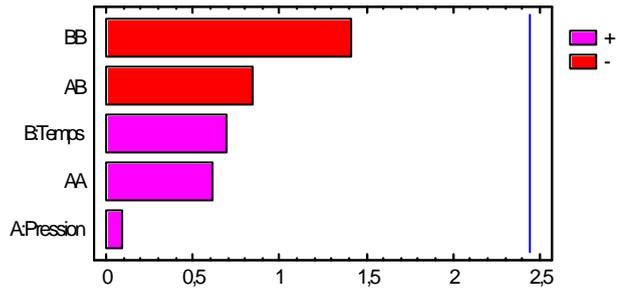


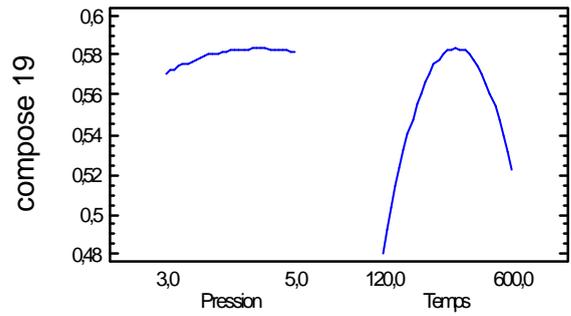
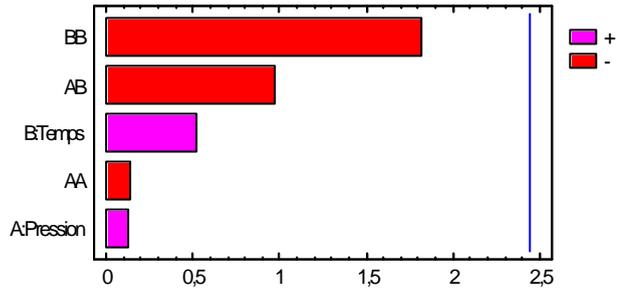
Illustration IV-136. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 13 à 17.MP I.

Illustration IV-137. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 13 à 17. MP I.

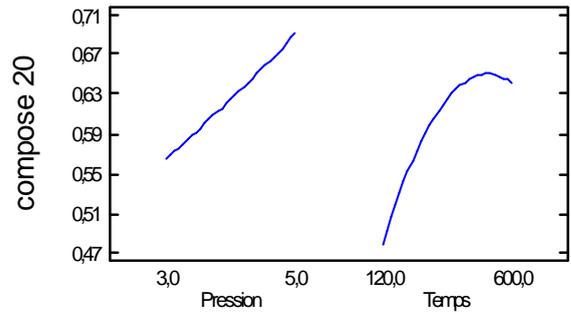
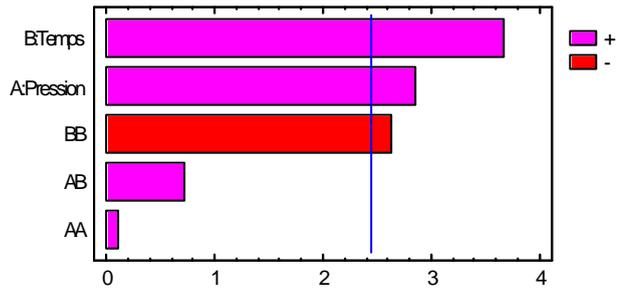
Standardized Pareto Chart for compose 18



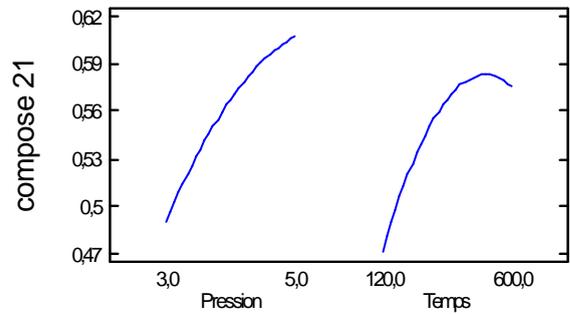
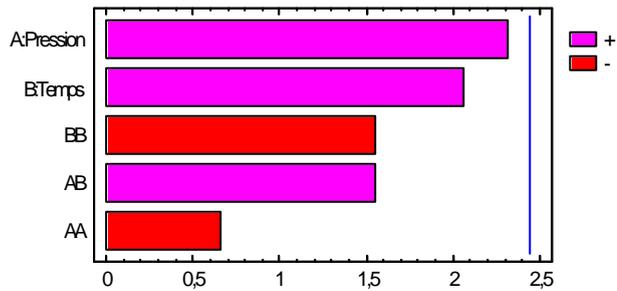
Standardized Pareto Chart for compose 19



Standardized Pareto Chart for compose 20



Standardized Pareto Chart for compose 21



Standardized Pareto Chart for compose 22

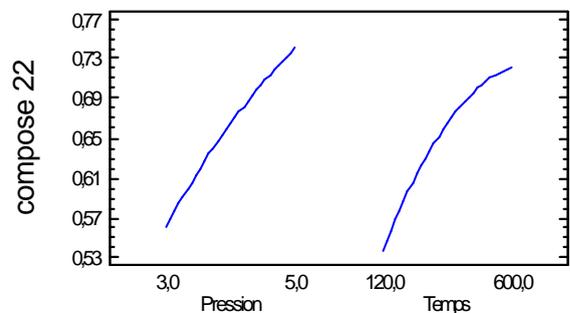
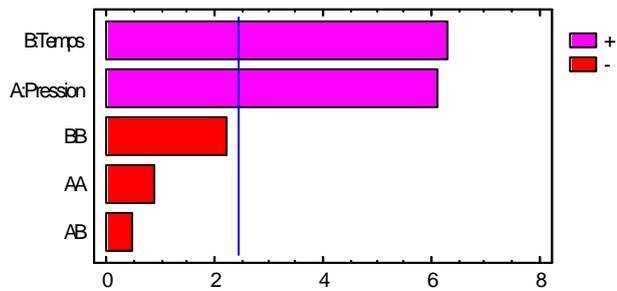
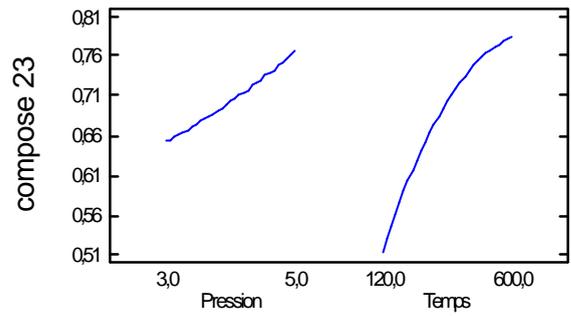
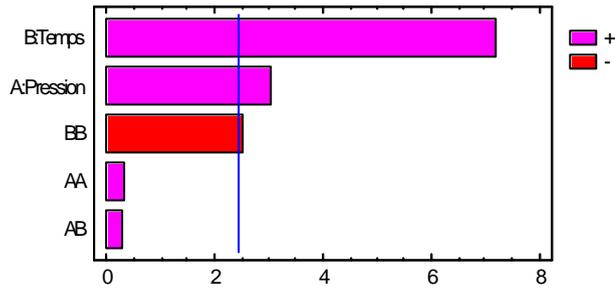


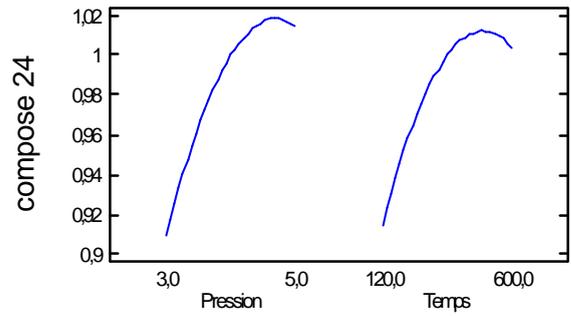
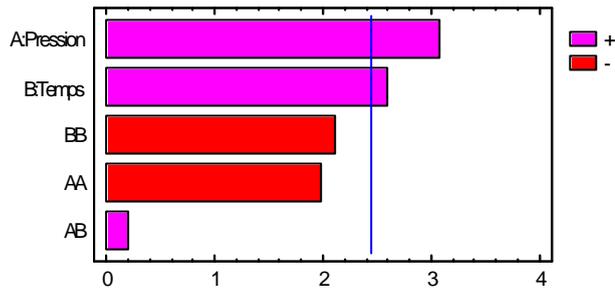
Illustration IV-138. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 18 à 22. MP I.

Illustration IV-139. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 18 à 22. MP I.

Standardized Pareto Chart for compose 23



Standardized Pareto Chart for compose 24



Standardized Pareto Chart for compose 25

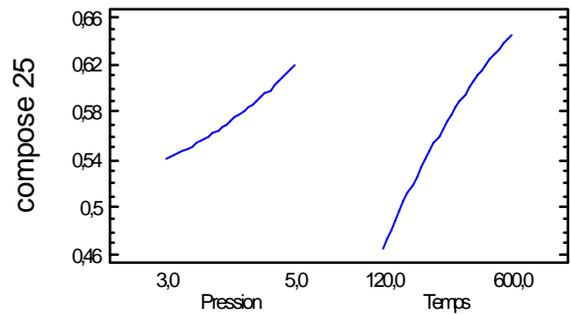
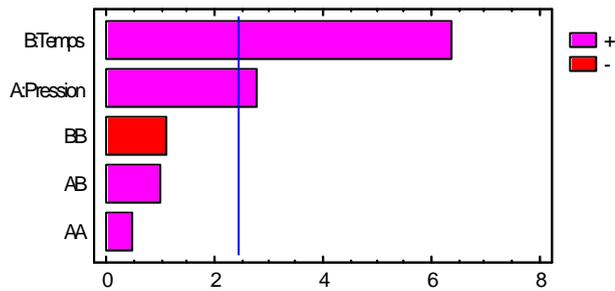


Illustration IV-140. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 23 à 25. MP I.

Illustration IV-141. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 23 à 25. MP I.

Standardized Pareto Chart for compose 1

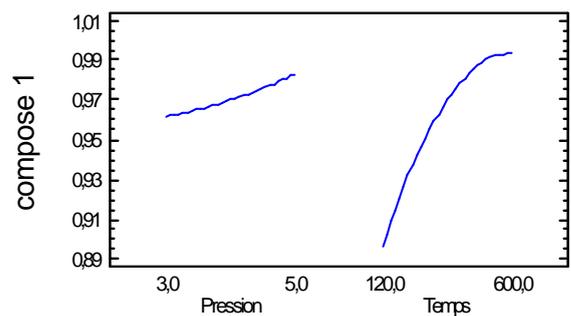
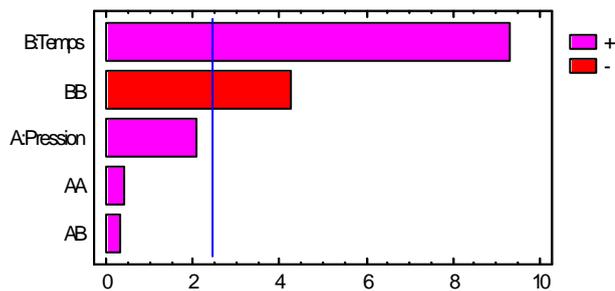


Illustration IV-142. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composé 1. MP II.

Illustration IV-143. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composé 1. MP II.

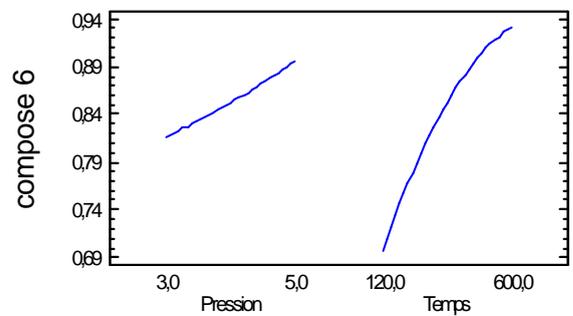
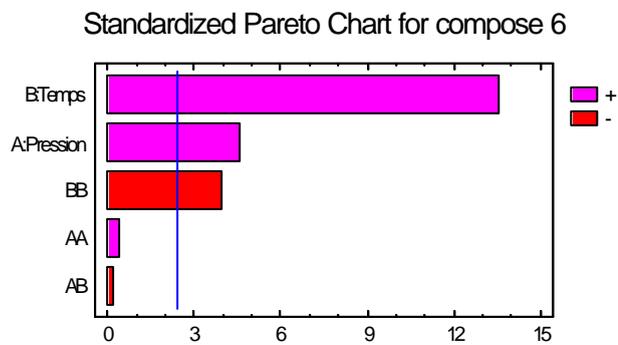
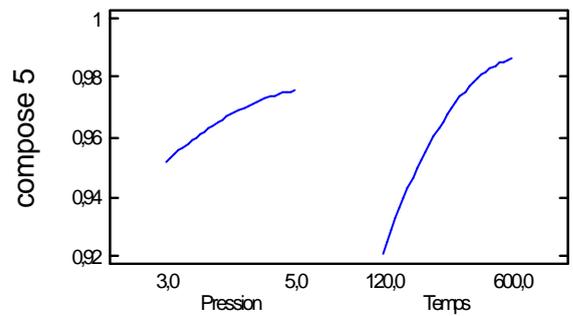
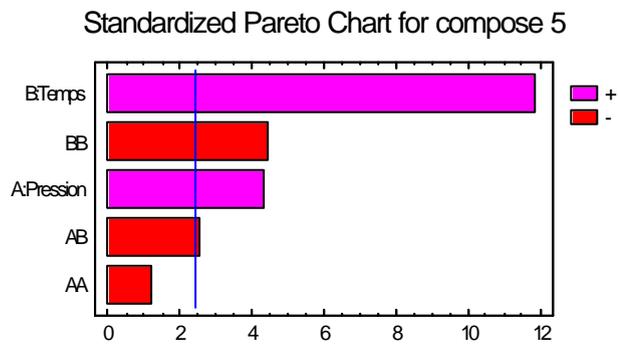
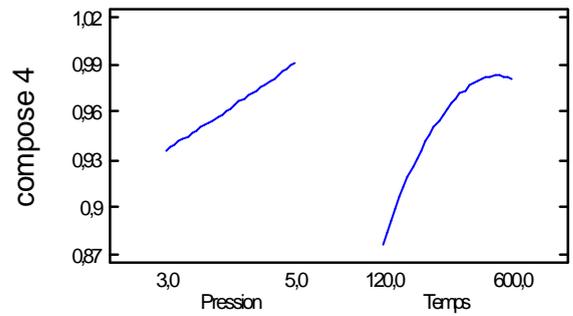
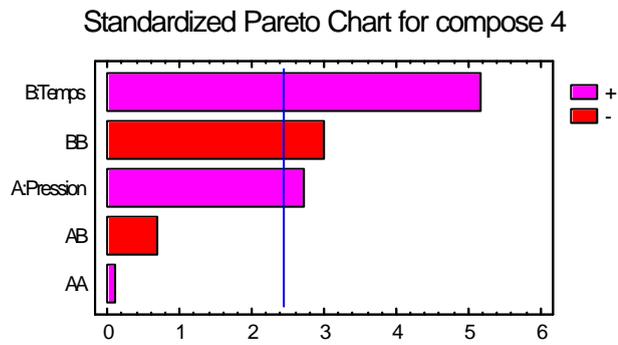
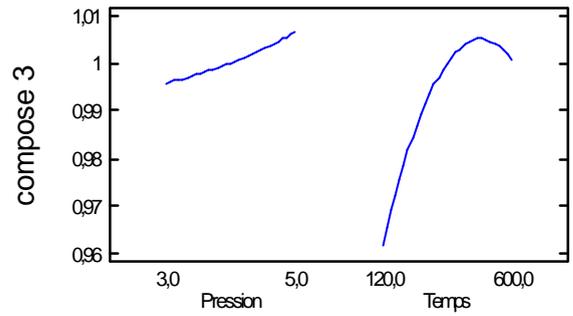
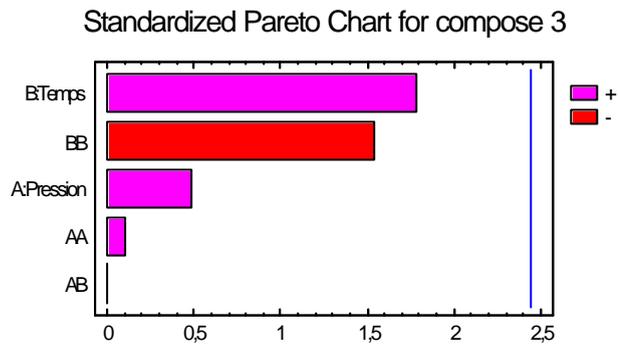
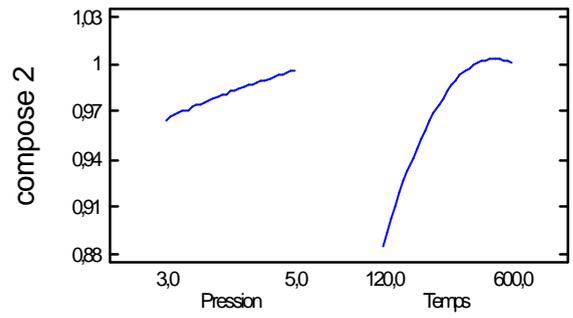
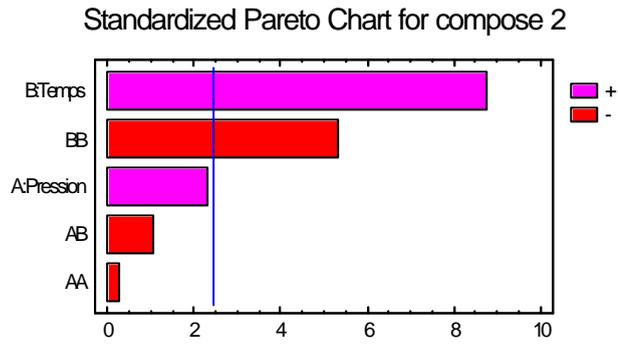
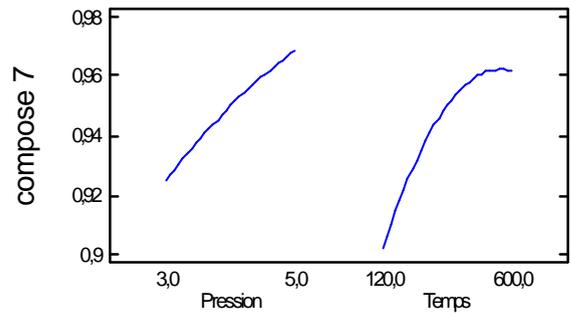
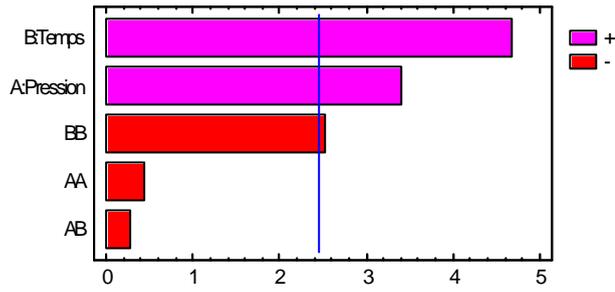


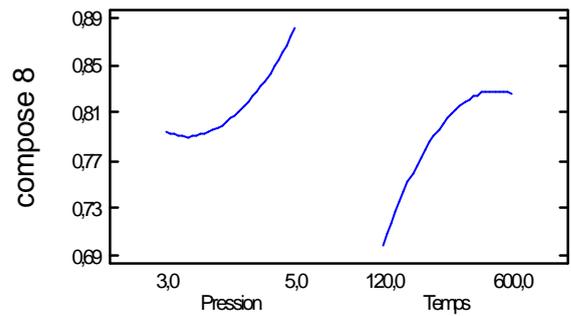
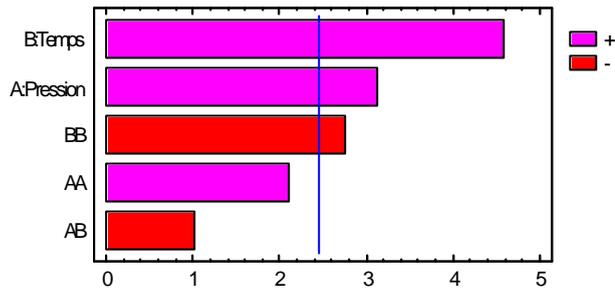
Illustration IV-144. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 2 à 6. MP II.

Illustration IV-145. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 2 à 6. MP II.

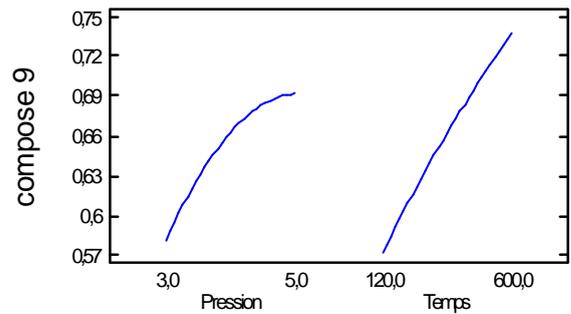
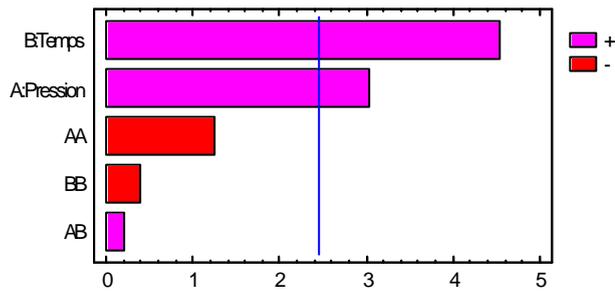
Standardized Pareto Chart for compose 7



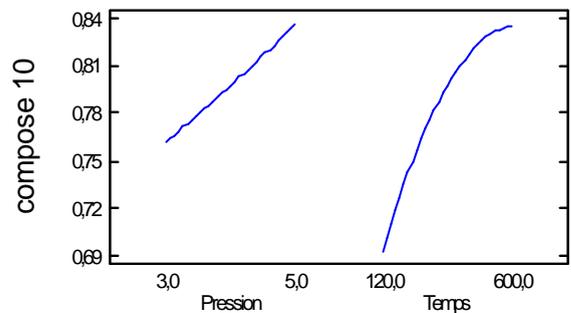
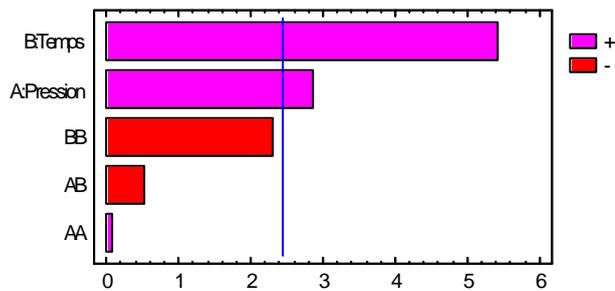
Standardized Pareto Chart for compose 8



Standardized Pareto Chart for compose 9



Standardized Pareto Chart for compose 10



Standardized Pareto Chart for compose 11

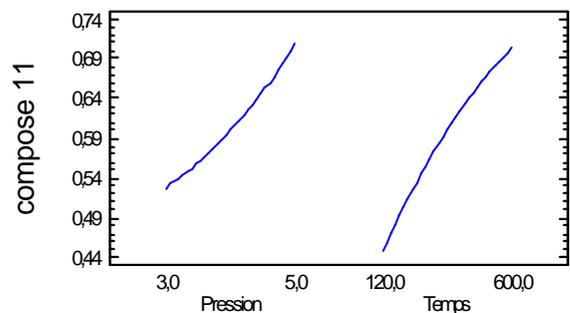
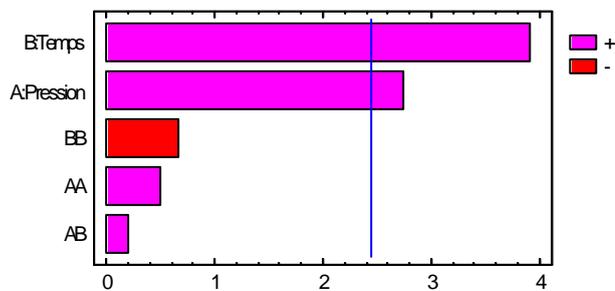
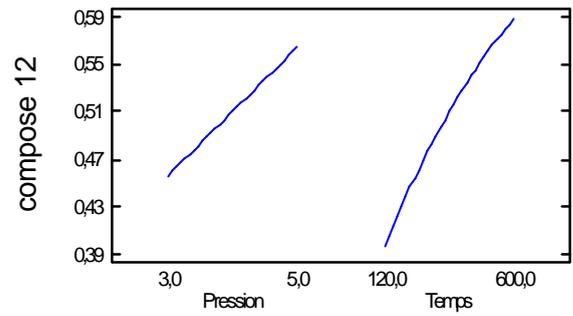
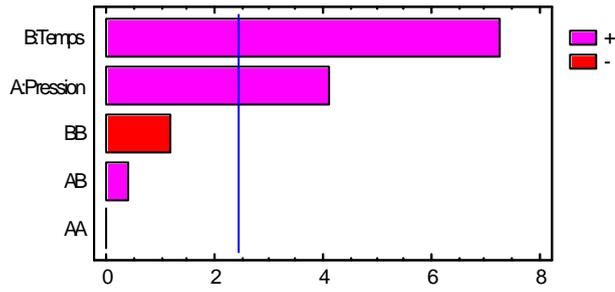


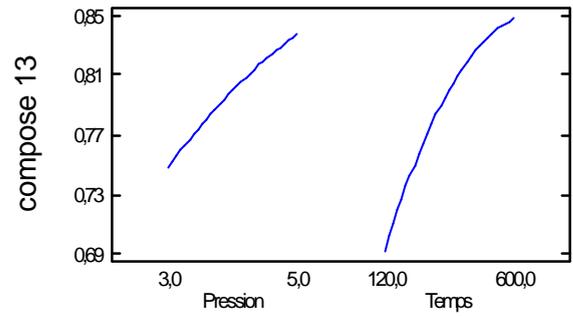
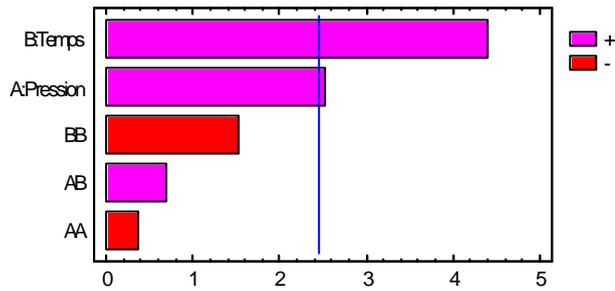
Illustration IV-146. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 7 à 11. MP II.

Illustration IV-147. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 7 à 11. MP II.

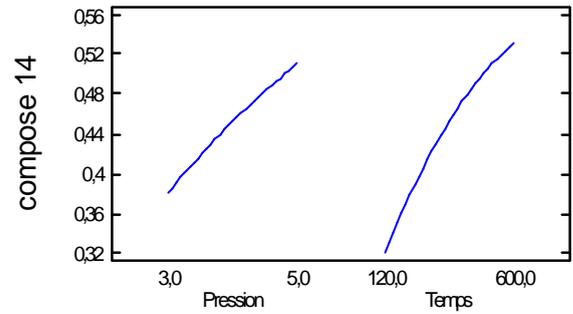
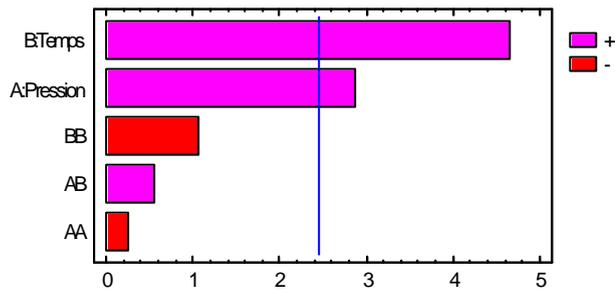
Standardized Pareto Chart for compose 12



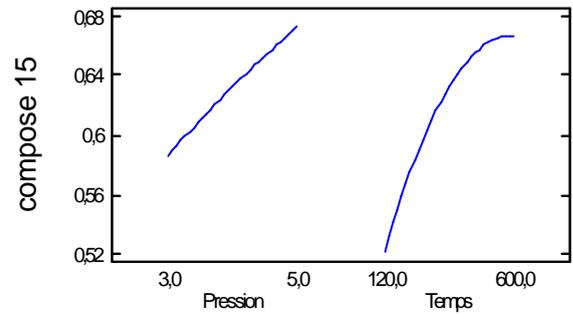
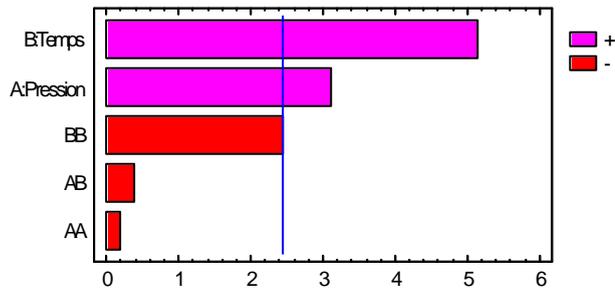
Standardized Pareto Chart for compose 13



Standardized Pareto Chart for compose 14



Standardized Pareto Chart for compose 15



Standardized Pareto Chart for compose 16

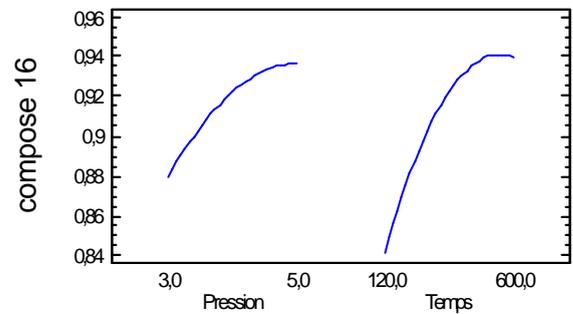
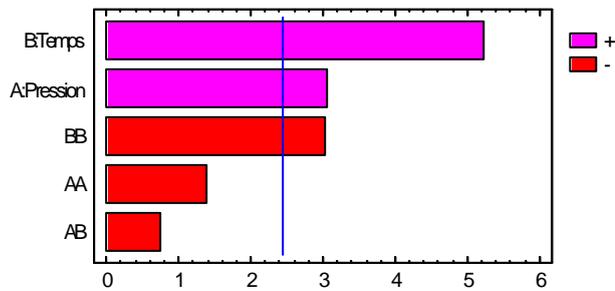
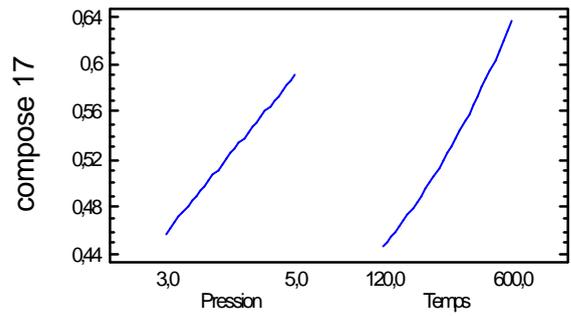
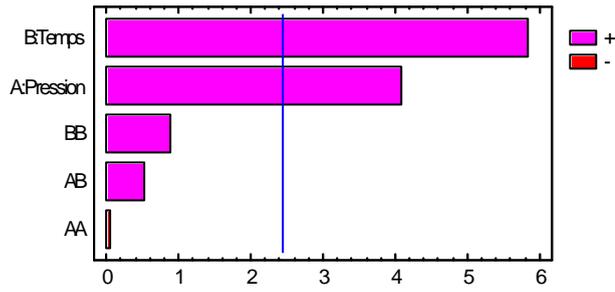


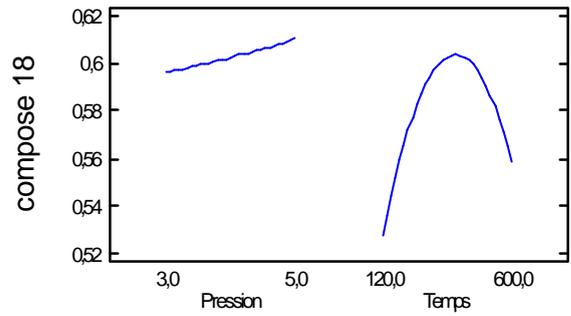
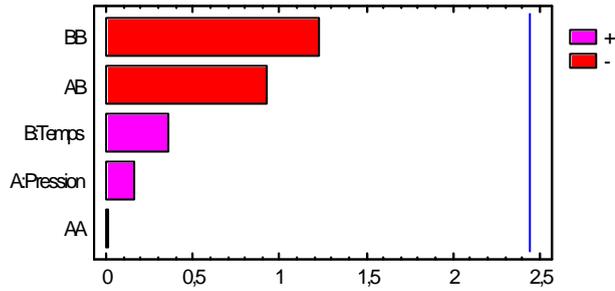
Illustration IV-148. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 12 à 16. MP II.

Illustration IV-149. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 12 à 16. MP II.

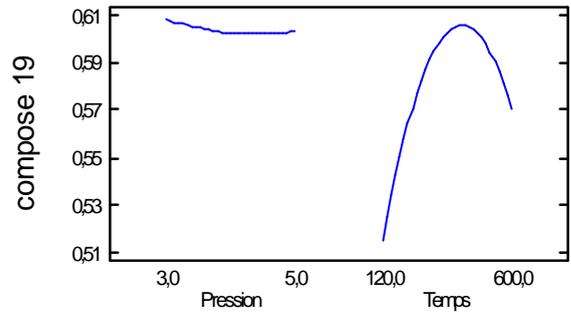
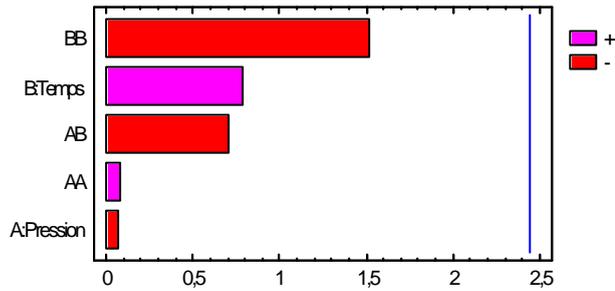
Standardized Pareto Chart for compose 17



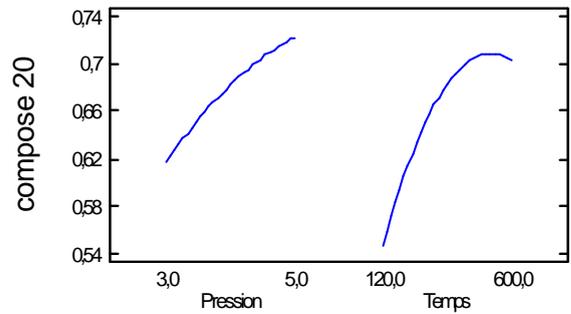
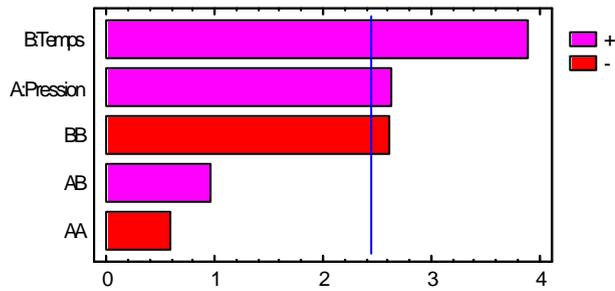
Standardized Pareto Chart for compose 18



Standardized Pareto Chart for compose 19



Standardized Pareto Chart for compose 20



Standardized Pareto Chart for compose 21

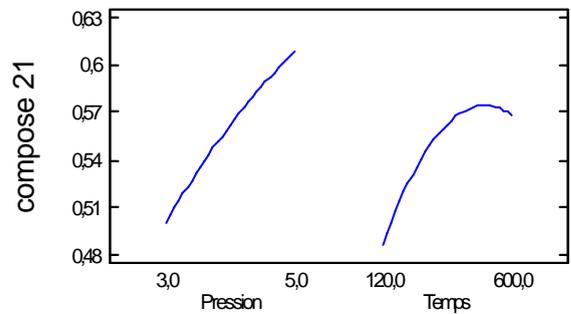
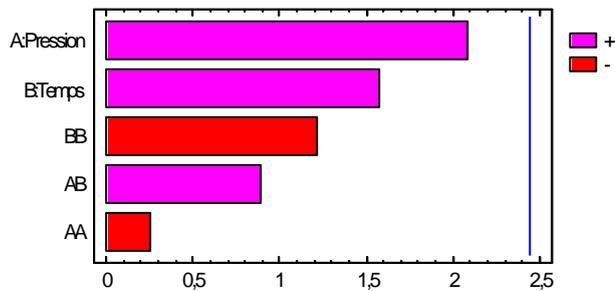


Illustration IV-150. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 17 à 21. MP II.

Illustration IV-151. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 17 à 21. MP II.

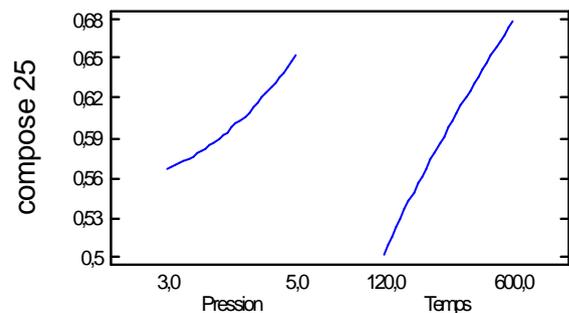
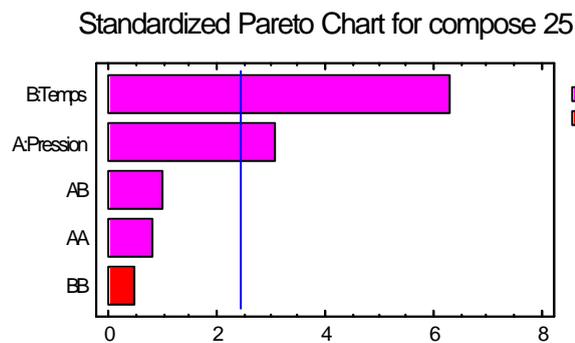
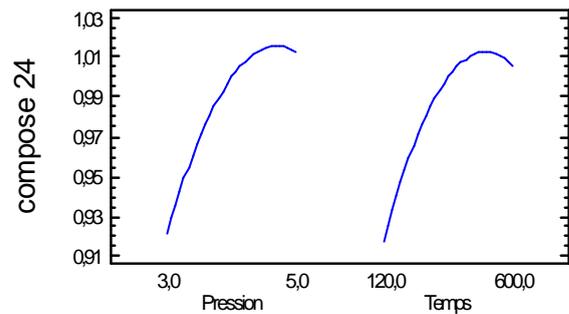
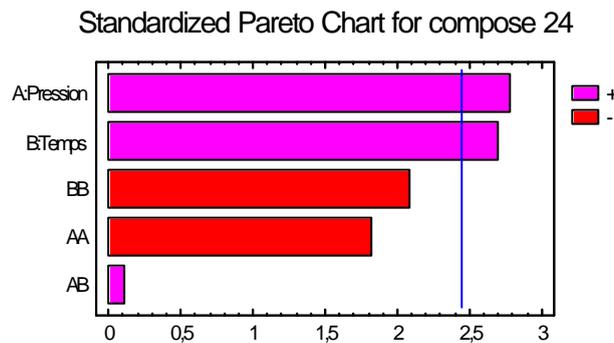
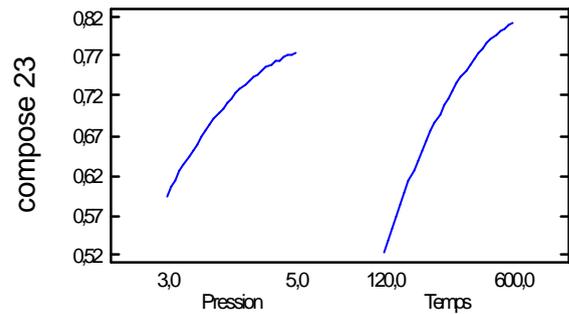
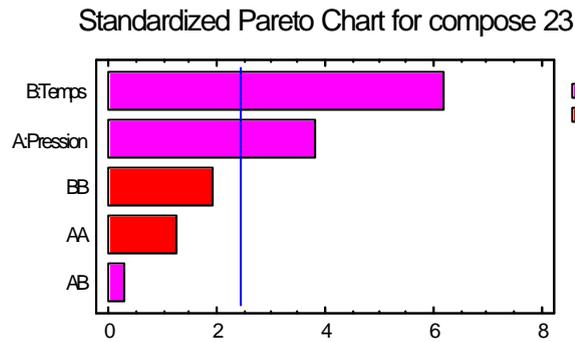
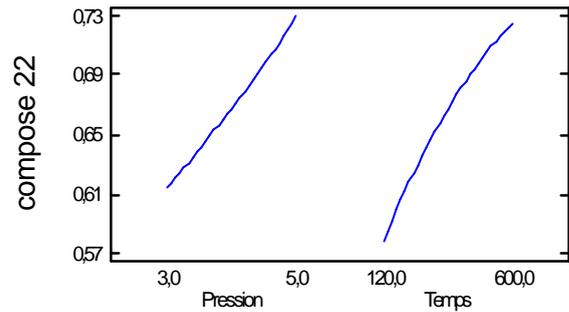
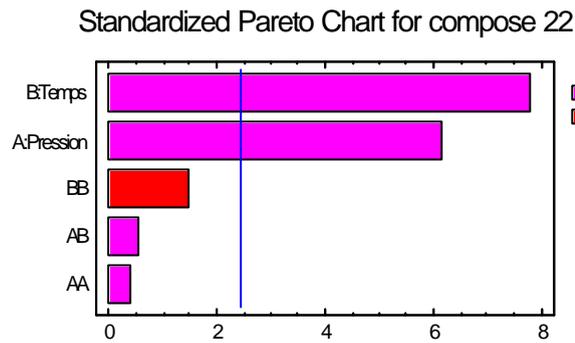


Illustration IV-152. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : composés 22 à 25. MP II.

Illustration IV-153. Les effets séparés de la pression et du temps de traitement : composés 22 à 25. MP II.

Le facteur pression est significatif pour les composés 2 avec MP I uniquement, 4 et 13 avec MP II seulement, et 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 20, 23, 24 et 25 avec les deux matières ; mais son influence est toujours plus faible que celle du facteur temps. Il n'est plus significatif dans les autres cas, en ayant, de plus, une influence inférieure à celle du facteur temps. La seule exception concerne le composé 21, pour lequel l'influence du facteur pression est plus grande que celle du facteur temps ; mais ces deux facteurs ne sont pas significatifs.

Les courbes des effets séparés montrent que, pour tous les composés, le taux d'extraction s'élève quand la durée de traitement augmente, pour présenter ou être très proche d'un maximum. Cette valeur maximale n'existe pas pour les composés 9, 11, 12, 17 et 25 pour les deux matières MP I et MP II, et les composés 6, 14 et 22 pour MP II.

Pour la majorité des composés, le taux d'extraction augmente aussi quand la pression augmente. Les composés 9, 14 et 24 présentent une valeur maximale et le composé 18 une valeur minimale. Par contre la pression est un facteur ayant peu ou pas d'influence pour quelques composés : 1, 2, 3 et 19.

Il est donc important d'imposer une pression suffisamment forte, mais il est inutile d'appliquer une pression trop élevée. La durée de traitement doit être assez longue.

IV-3.1.e. RESULTATS : MODELISATION ET SURFACES DE REPONSES

Le logiciel Statgraphics construit, en fonction des réponses obtenues à la suite du plan d'expériences, un modèle permettant de déterminer la réponse attendue en fonction du niveau des paramètres. De plus il évalue ce modèle, en nous indiquant son degré de validité par la valeur R^2 . Plus cette valeur est élevée, plus le niveau de confiance vis-à-vis du modèle proposé est grand.

N° du composé	MP I (%)	MP II (%)
1	88,3547	94,9022
2	95,4084	94,949
3	49,8534	49,8534
4	86,5833	88,0919
5	87,975	96,8638
6	96,7621	97,3959
7	90,2263	87,0229
8	90,5311	88,6185
9	86,6264	84,031
10	88,5774	87,9003
11	79,7183	79,8812
12	93,24	92,2365
13	76,827	82,7717
14	87,3265	83,9254
15	90,8536	87,6365
16	91,8258	88,7039
17	91,5021	89,7037
18	40,2915	30,1226
19	43,369	37,5436
20	83,0835	83,2412
21	70,9157	60,4198
22	93,2338	94,4549
23	91,917	90,5786
24	79,5968	78,1877
25	89,566	89,567

Illustration IV-154. Valeurs de R^2 pour les 25 composés des plans d'expériences par rapport à MP I et MP II.

Certains composés (5, 18 et 21) présentent des valeurs de R^2 très différentes entre MP I et MP II. Ceci peut s'expliquer par l'hétérogénéité de la matière première. Par contre la majorité des composés a des valeurs proches ou supérieures à 70 %, à l'exception des composés 3, 18, 19 pour MP I et MP II et 21 pour MP II. Nos équations-modèles ont donc un fort niveau de confiance.

Le logiciel Statgraphics nous propose donc un modèle qui se présente sous la forme d'équations polynomiales de second ordre avec des coefficients de régressions. Le logiciel Statgraphics calcule des coefficients de régressions réels. Dans les équations, P est noté pour le facteur pression et T représente le facteur temps.

Equations par rapport à MP I

$$\text{Composé 1} = 0,896298 - 0,0357326*P + 0,000639948*T + 0,00500005*P^2 + 0,0*P*T - 6,07639.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 2} = 0,589541 + 0,0756066*P + 0,000845231*T - 0,005*P^2 - 0,0000416667*P*T - 6,07639.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 3} = 0,927432 - 0,00469718*P + 0,000315398*T + 0,00125006*P^2 + 0,0*P*T - 3,25521.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 4} = 0,648921 + 0,0356063*P + 0,000844784*T + 0,000625045*P^2 - 0,0000416667*P*T - 6,40191.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 5} = 0,624119 + 0,0895713*P + 0,000507212*T - 0,00750003*P^2 - 0,00003125*P*T - 3,47222.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 6} = 0,334969 + 0,0929814*P + 0,000938751*T - 0,00687504*P^2 + 0,0000208333*P*T - 7,70399.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 7} = 0,802155 + 0,0181068*P + 0,000232064*T - 1,80713E-8*P^2 + 0,0000104167*P*T - 2,17014.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 8} = 0,7985 - 0,14952*P + 0,00101011*T + 0,0262501*P^2 - 0,0000729167*P*T - 6,29341.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 9} = -0,262052 + 0,34609*P + 0,00052008*T - 0,0381253*P^2 + 0,00003125*P*T - 4,01475.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 10} = 0,319458 + 0,0829817*P + 0,000877668*T - 0,00437508*P^2 - 0,00003125*P*T - 5,96789.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 11} = 0,235423 - 0,0290364*P + 0,000807573*T + 0,0149998*P^2 + 0,0*P*T - 3,47224.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 12} = 0,0163486 + 0,0900526*P + 0,000685776*T - 0,00375006*P^2 + 0,0*P*T - 4,12327.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 13} = 0,399347 + 0,0757853*P + 0,000613754*T - 0,00625013*P^2 + 0,00003125*P*T - 5,85938.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 14} = -0,55551 + 0,352125*P + 0,000795521*T - 0,0400003*P^2 + 0,00009375*P*T - 9,98264.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 15} = 0,188708 + 0,0612138*P + 0,000805645*T - 0,00187507*P^2 + 0,0*P*T - 6,83594.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 16} = 0,693066 + 0,00737468*P + 0,00066562*T + 0,00374997*P^2 - 0,00003125*P*T - 4,99132.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 17} = 0,34476 + 0,0346236*P - 0,000132302*T - 5,94754E-8*P^2 + 0,0000729167*P*T + 3,0382.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 18} = 0,471129 - 0,15111 \cdot P + 0,00178437 \cdot T + 0,0287501 \cdot P^2 - 0,000208333 \cdot P \cdot T - 0,00000115018 \cdot T^2$$

$$\text{Composé 19} = -0,0831769 + 0,137855 \cdot P + 0,00201963 \cdot T - 0,00625002 \cdot P^2 - 0,000229167 \cdot P \cdot T - 0,00000141059 \cdot T^2$$

$$\text{Composé 20} = 0,279892 + 0,00932085 \cdot P + 0,000775212 \cdot T + 0,00249988 \cdot P^2 + 0,00009375 \cdot P \cdot T - 0,00000112847 \cdot T^2$$

$$\text{Composé 21} = 0,188191 + 0,125786 \cdot P - 0,000153875 \cdot T - 0,0187503 \cdot P^2 + 0,000229167 \cdot P \cdot T - 7,5955 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 22} = -0,206079 + 0,219801 \cdot P + 0,00101345 \cdot T - 0,0143751 \cdot P^2 - 0,0000416667 \cdot P \cdot T - 6,40191 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 23} = 0,308832 - 0,0093415 \cdot P + 0,00109879 \cdot T + 0,00687502 \cdot P^2 + 0,00003125 \cdot P \cdot T - 9,22309 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 24} = 0,0502365 + 0,350356 \cdot P + 0,000610408 \cdot T - 0,0381251 \cdot P^2 + 0,0000208333 \cdot P \cdot T - 7,05294 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 25} = 0,479997 - 0,050554 \cdot P + 0,000261374 \cdot T + 0,00749993 \cdot P^2 + 0,0000833333 \cdot P \cdot T - 3,0382 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

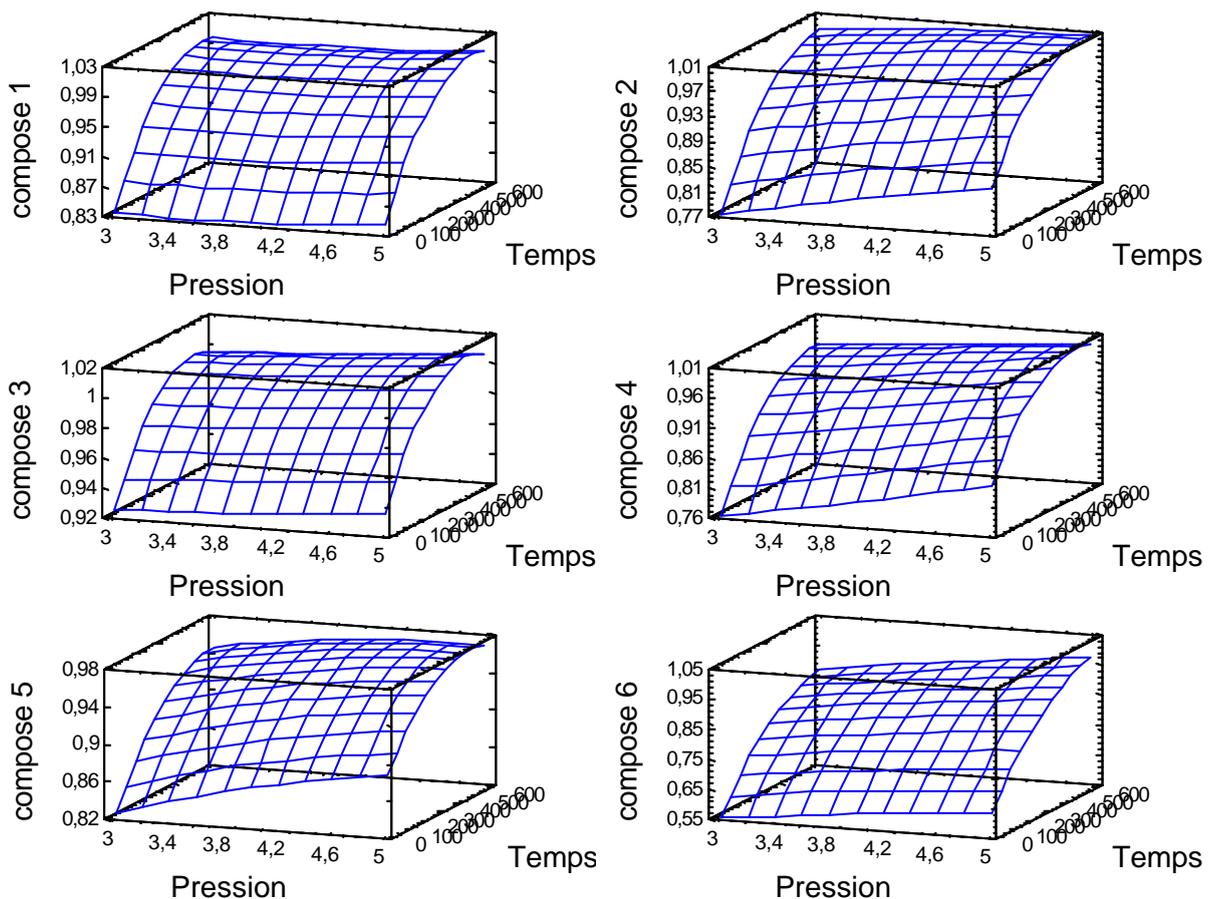


Illustration IV-155. Surfaces de réponse : composés 1 à 6. MPI.

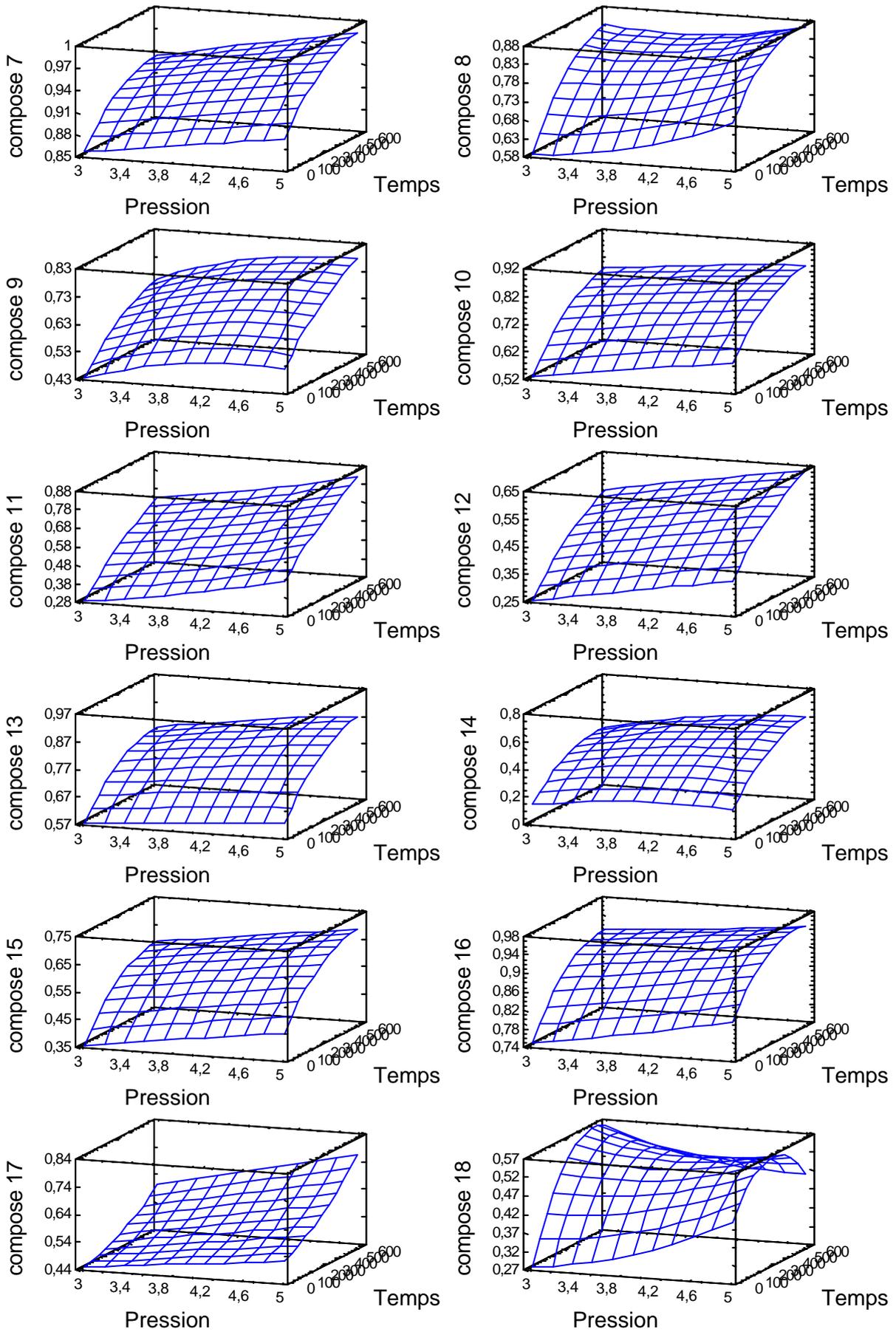


Illustration IV-156. Surfaces de réponse : composés 7 à 18. MP I.

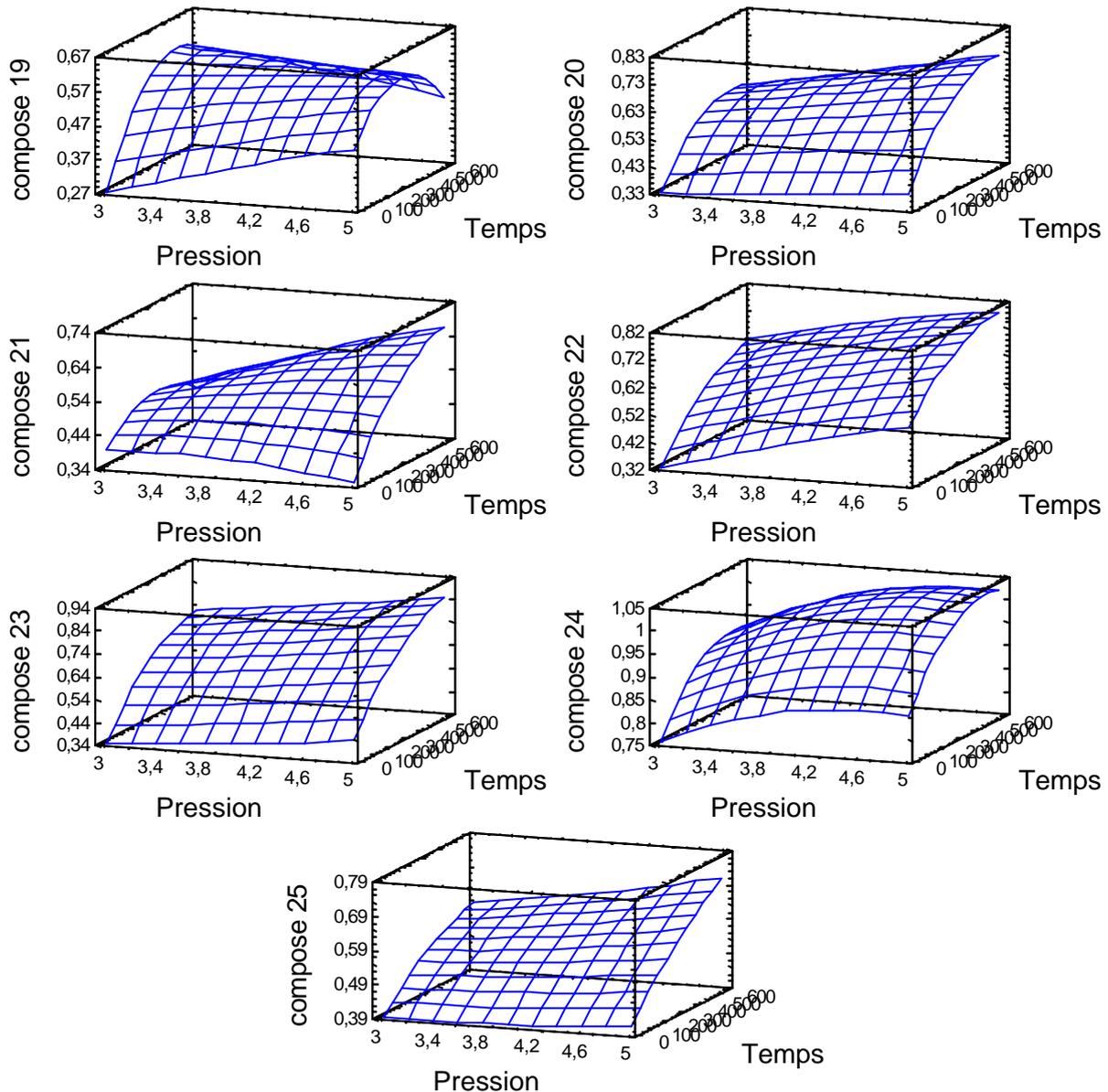


Illustration IV-157. Surfaces de réponse : composés 19 à 25. MP I.

Equations par rapport à MP II

$$\text{Composé 1} = 0,852263 - 0,0129291 \cdot P + 0,000474175 \cdot T + 0,00250002 \cdot P^2 + 0,0000104167 \cdot P \cdot T - 4,34028 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 2} = 0,65591 + 0,0453033 \cdot P + 0,000899918 \cdot T - 0,001875 \cdot P^2 - 0,0000416667 \cdot P \cdot T - 6,83594 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 3} = 0,927432 - 0,00469718 \cdot P + 0,000315398 \cdot T + 0,00125006 \cdot P^2 + 0,0 \cdot P \cdot T - 3,25521 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 4} = 0,658881 + 0,0323741 \cdot P + 0,000805721 \cdot T + 0,00125003 \cdot P^2 - 0,0000416667 \cdot P \cdot T - 5,85938 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 5} = 0,719261 + 0,0570712 \cdot P + 0,000474699 \cdot T - 0,00375002 \cdot P^2 - 0,0000416667 \cdot P \cdot T - 2,38715 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 6} = 0,47392 + 0,0137132 \cdot P + 0,00101643 \cdot T + 0,00375001 \cdot P^2 - 0,0000104167 \cdot P \cdot T - 6,72743 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\text{Composé 7} = 0,711847 + 0,0506069*P + 0,000393076*T - 0,00312503*P^2 - 0,0000104167*P*T - 3,1467.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 8} = 0,841046 - 0,186716*P + 0,00112901*T + 0,0325001*P^2 - 0,0000833333*P*T - 7,37849.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 9} = -0,0819443 + 0,252857*P + 0,000364723*T - 0,0256252*P^2 + 0,0000208333*P*T - 1,41059.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 10} = 0,426124 + 0,0422493*P + 0,000884217*T + 0,00124994*P^2 - 0,0000416667*P*T - 5,85938.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 11} = 0,341652 - 0,0697691*P + 0,000672974*T + 0,0181249*P^2 + 0,0000416667*P*T - 4,23179.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 12} = 0,157438 + 0,0425525*P + 0,000490911*T - 5,59157E-8*P^2 + 0,00003125*P*T - 3,0382.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 13} = 0,423088 + 0,0782852*P + 0,000406314*T - 0,00750011*P^2 + 0,0000729167*P*T - 5,20834.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 14} = -0,030755 + 0,0935891*P + 0,000484362*T - 0,00687518*P^2 + 0,0000729167*P*T - 4,66581.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 15} = 0,169404 + 0,0797495*P + 0,000902446*T - 0,00312509*P^2 - 0,00003125*P*T - 6,61893.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 16} = 0,372402 + 0,158714*P + 0,00076934*T - 0,0143751*P^2 - 0,0000416667*P*T - 5,53386.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 17} = 0,209333 + 0,057427*P - 0,0000155615*T - 0,00125007*P^2 + 0,0000520833*P*T + 2,82118.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 18} = 0,0831066 + 0,0881581*P + 0,00176487*T + 0,000625059*P^2 - 0,000239583*P*T - 0,00000103082*T^2$$

$$\text{Composé 19} = 0,277559 + 0,025052*P + 0,0014398*T + 0,00312499*P^2 - 0,000145833*P*T - 0,00000103082*T^2$$

$$\text{Composé 20} = 0,181093 + 0,116089*P + 0,00059121*T - 0,0131252*P^2 + 0,000114583*P*T - 0,00000100912*T^2$$

$$\text{Composé 21} = 0,282684 + 0,0650538*P + 0,000064875*T - 0,00750022*P^2 + 0,000135417*P*T - 6,0764.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 22} = 0,408577 + 0,0110878*P + 0,000374247*T + 0,00437498*P^2 + 0,00003125*P*T - 2,71268.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 23} = -0,444245 + 0,33998*P + 0,00107149*T - 0,0331251*P^2 + 0,0000416667*P*T - 8,78906.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 24} = 0,150781 + 0,30682*P + 0,000618668*T - 0,0331251*P^2 + 0,0000104167*P*T - 6,61892.10^{-7}*T^2$$

$$\text{Composé 25} = 0,597105 - 0,0870185*P + 0,000125958*T + 0,0124999*P^2 + 0,0000833333*P*T - 1,30209.10^{-7}*T^2$$

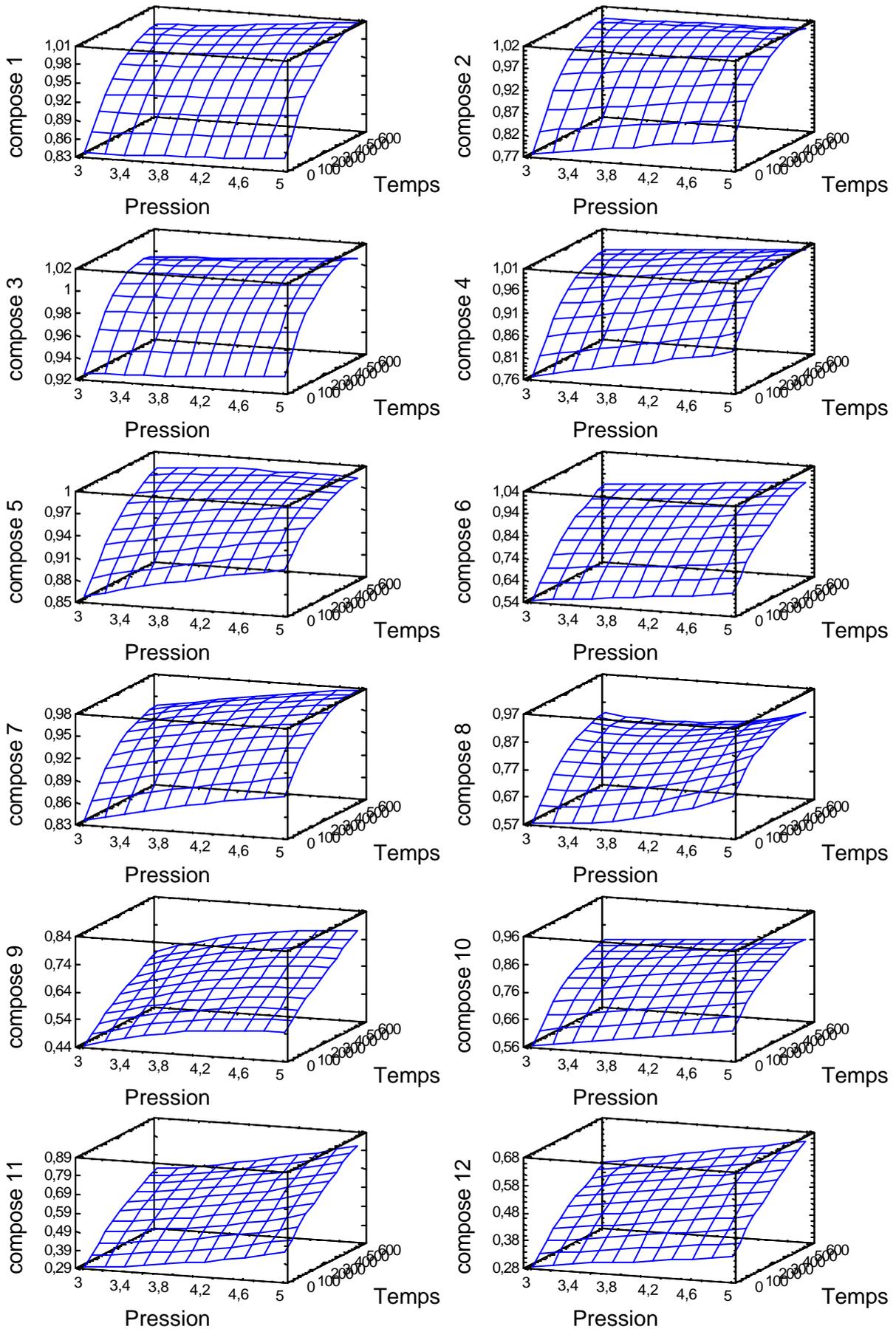


Illustration IV-158. Surfaces de réponse : composés 1 à 12. MP II.

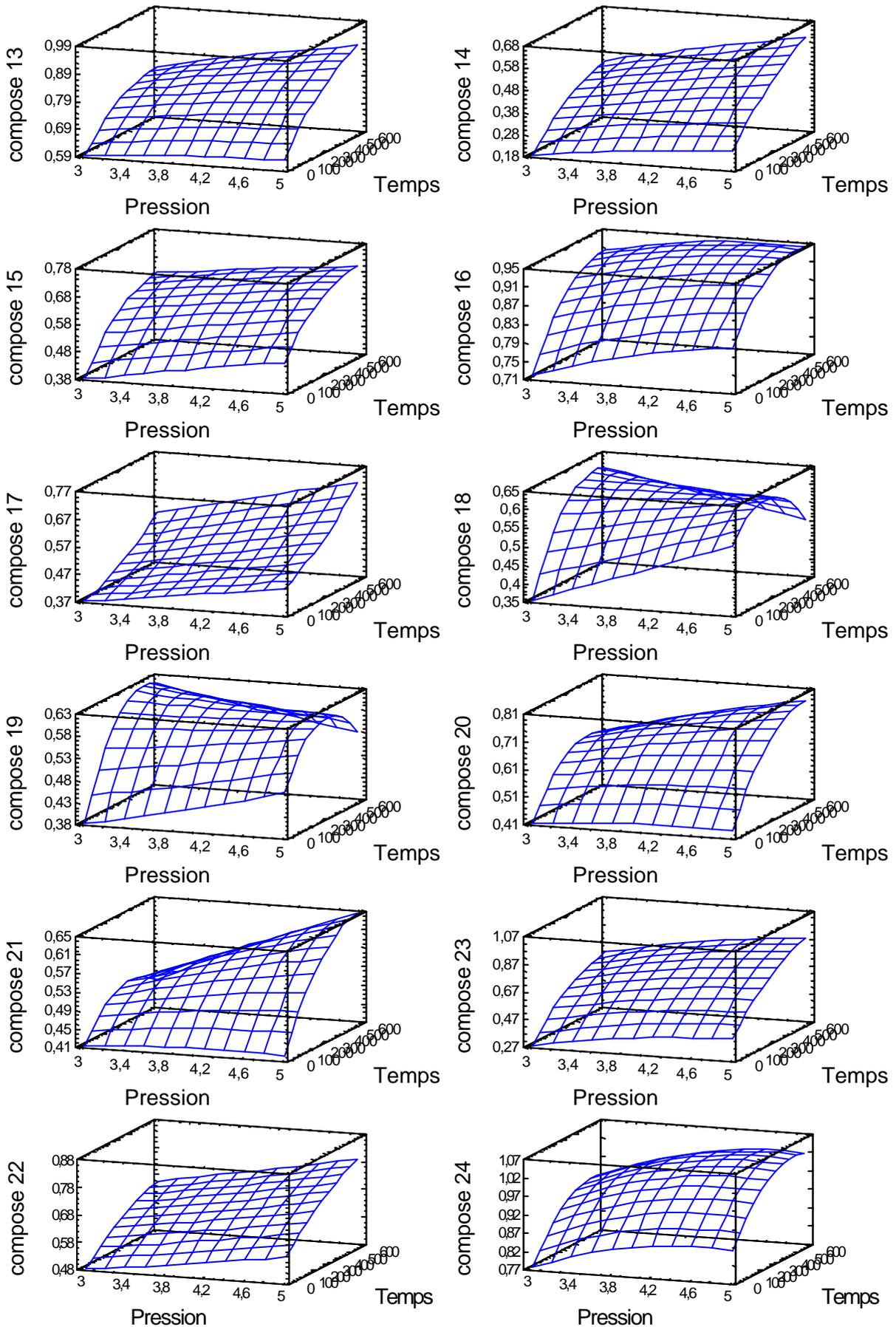


Illustration IV-159. Surfaces de réponse : composés 13 à 24. MP II.

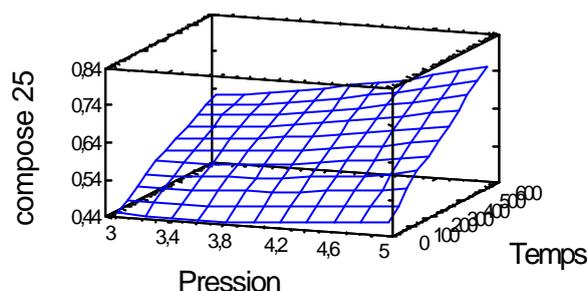


Illustration IV-160. Surfaces de réponse : composé 25. MP II.

Les résultats pour MP I et MP II sont comparables. Les composés 1 et 23 ont un taux d'extraction sous l'influence de la durée de traitement mais indépendant du niveau de pression. Le taux d'extraction des composés 9, 11, 12, 15, 22 et 24 subit surtout l'influence de la durée d'extraction, même si le niveau de pression est aussi un facteur important. Pour les autres composés, le taux d'extraction présente une interaction entre ces deux facteurs. Les composés 13, 14, 17, 20 et 21 ont un taux d'extraction qui augmente avec le niveau de pression à partir du moment où la durée de traitement est longue. Nous avons l'interaction inverse pour les composés 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 et 16 : si la durée de traitement est courte, alors un niveau de pression élevé augmente le taux d'extraction.

IV-3.1.f. RESULTATS : ELEMENTS D'OPTIMISATION

A partir de ces équations-modèles, le logiciel Statgraphics détermine quelles sont les conditions de pression et de durée de traitement, dénommées respectivement pression optimale et pression optimale, qui engendreront le taux d'extraction le plus fort possible, c'est-à-dire la réponse optimale.

Les résultats sont similaires pour les deux matières premières MP I et MP II. L'analyse de ce plan nous montre que pour tous les composés, le taux d'extraction augmente avec le niveau de pression et la durée de traitement. Toutefois le niveau de pression présente un maximum pour peu de composés : 5, 9, 19 et 24 ; plus 14 et 18 uniquement pour MP I ; plus 16 uniquement pour MP II. La durée de traitement présentent beaucoup plus de valeurs maximales : 1 à 8, 10, 13 à 16, 18 à 20 et 22 à 24 pour MP I ; 1 à 5, 7, 8, 10, 15, 16, 18 à 21 et 24 pour MP II.

Comme pour le lavandin et le romarin, le niveau de pression sera limité par des contraintes techniques liées aux appareils, des raisons de sécurité et des coûts de production trop importants si ce facteur est trop élevé. Par ailleurs les taux d'extraction que nous avons obtenus sont relativement forts, proches ou supérieurs à 60 %, pour tous les composés.

Composés	Réponse optimale (%)	Pression optimale (Pascal)	Durée de traitement optimale (secondes)
1	101,79	$5,4 \cdot 10^5$	526,506
2	101,029	$5,4 \cdot 10^5$	510,039
3	101,504	$5,4 \cdot 10^5$	484,451
4	100,974	$5,4 \cdot 10^5$	483,579
5	97,3215	$4,91052 \cdot 10^5$	509,411
6	99,568	$5,4 \cdot 10^5$	682,541

Illustration IV-161. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des composés 1 à 6, (par rapport à MP I).

Composés	Réponse optimale (%)	Pression optimale (Pascal)	Durée de traitement optimale (secondes)
7	99,6047	5,4. 10 ⁵	664,582
8	90,886	5,4. 10 ⁵	488,976
9	79,3066	4,82556. 10 ⁵	699
10	85,0754	5,4. 10 ⁵	593,604
11	91,2885	5,4. 10 ⁵	699
12	67,1924	5,4. 10 ⁵	699
13	88,8	5,4. 10 ⁵	668,233
14	60,6274	5,15211. 10 ⁵	640,363
15	70,2539	5,4. 10 ⁵	589,295
16	96,6353	5,4. 10 ⁵	497,258
17	86,4423	5,4. 10 ⁵	699
18	60,989	2,58579. 10 ⁵	541,477
19	59,2427	2,58579. 10 ⁵	505,795
20	76,8193	5,4. 10 ⁵	568,41
21	70,821	5,4. 10 ⁵	699
22	80,4985	5,4. 10 ⁵	615,355
23	89,5592	5,4. 10 ⁵	687,399
24	103,261	4,73212. 10 ⁵	502,658
25	77,5888	5,4. 10 ⁵	699

Illustration IV-162. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des composés 7 à 25, (par rapport à MP I).

Composés	Réponse optimale (%)	Pression optimale (Pascal)	Durée de traitement optimale (secondes)
1	101,77	5,4. 10 ⁵	611,219
2	101,252	5,4. 10 ⁵	493,232
3	101,504	5,4. 10 ⁵	484,451
4	101,44	5,4. 10 ⁵	495,015
5	98,692	4,04875. 10 ⁵	641,044
6	100,046	5,4. 10 ⁵	699
7	98,4293	5,4. 10 ⁵	534,967
8	93,8492	5,4. 10 ⁵	459,283
9	80,1874	5,21814. 10 ⁵	699
10	87,6592	5,4. 10 ⁵	561,964
11	91,6672	5,4. 10 ⁵	699
12	70,0888	5,4. 10 ⁵	699
13	93,2604	5,4. 10 ⁵	699
14	66,1065	5,4. 10 ⁵	699
15	71,2653	5,4. 10 ⁵	554,53
16	94,9475	4,77301. 10 ⁵	515,504
17	80,7959	5,4. 10 ⁵	699
18	63,1791	5,4. 10 ⁵	226,947
19	63,7127	2,58579. 10 ⁵	515,495
20	78,8547	5,4. 10 ⁵	600,34
21	67,7071	5,4. 10 ⁵	656,674
22	84,4246	5,4. 10 ⁵	699
23	90,2708	5,4. 10 ⁵	699
24	102,946	4,71041. 10 ⁵	504,432
25	83,2352	5,4. 10 ⁵	699

Illustration IV-163. Valeurs des paramètres opératoires optimisés des divers composés (par rapport à MP II).

En conclusion, appliquer la pression maximale de notre installation semble une solution tout à fait adaptée, imposer une pression plus forte serait inutile. De nombreux composés ont une durée de traitement optimale inférieure à la valeur maximale de notre plan (699 secondes, soit un peu plus de 11 minutes

30). Nous devons donc tester l'évolution du taux d'extraction de ces composés en réalisant plusieurs cycles au lieu d'un seul, mais avec une durée de traitement proche de 11 minutes 30 ou légèrement supérieure, sans l'augmenter énormément.

IV-3.2. INFLUENCE DU NOMBRE DE CYCLES (DE DETENTES)

Nous avons réalisé cette étude en parallèle avec celle concernant l'origan. Aussi les conditions opératoires ont été identiques à celles déterminées pour l'origan. Les traitements DIC ont été effectués avec une pression de 6.10^5 Pa. La fraction de temps minimale a été de 30 secondes. Nous avons augmenté le nombre de points ayant le même temps de traitement total et des nombres de cycles différents (4 points pour des temps de traitement de 4 et 12 minutes, 5 points pour un temps de traitement de 6 minutes).

La matière résiduelle a subi une extraction par solvant, dans les conditions définies à la suite de la cinétique, à savoir : 2 g de matière première, 50 ml de chloroforme, 285 minutes d'immersion et 15 minutes de lavage. Nous avons les points suivants :

Unité de temps Nombre de répétitions	30s	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min
1	30s	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min	6 min
2	1 min	2 min	4 min	6 min	8 min	10 min	12 min
3	-	3 min	6 min	9 min	12 min		
4	2 min	4 min	8 min	12 min			
5	-	5 min	10 min				
6	3 min	6 min	12 min				
7	-						
8	4 min						
9	-						
10	5 min						
11	-						
12	6 min						

Illustration IV-164. Présentation des différents points réalisés

Deux points ont été réalisés avec la matière première brute, afin d'avoir une référence : MP I et MP II. Après extraction par solvant, un échantillon de chaque point a été analysé par chromatographie en phase gazeuse. Afin d'établir le taux d'extraction nous avons réalisé le calcul suivant :

Taux d'extraction (%) = (aire obtenue pour la matière première - aire obtenue pour l'échantillon) / aire obtenue pour la matière première

Nous avons suivi les variations de ce taux d'extraction par différentes évaluations :

- en augmentant progressivement le nombre de répétitions d'une même fraction de temps, nous avons vu l'influence du nombre de détentes et du temps de traitement ;
- en sélectionnant un temps de traitement fixe, nous avons pu observer l'influence d'un nombre croissant de cycles ;
- avec un nombre de cycles fixe, nous avons étudié l'influence du temps de traitement.

Dans un premier temps nous avons observé l'influence conjuguée du nombre de détentes et de la durée de traitement. Dans cette situation, tous les composés ont le même comportement : leur taux d'extraction augmente, de façon plus ou moins rapide et plus ou moins régulière selon les composés, avec un nombre croissant de détentes et donc avec une durée de traitement de plus en plus longue.

En maintenant fixe le nombre de détentes (un ou deux cycles), nous observons alors des évolutions du taux d'extraction qui diffèrent suivant les composés.

Avec un seul cycle, les composés 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 12, 19, 22, 23 et 25 présentent un taux d'extraction qui augmente régulièrement avec le temps. Le taux d'extraction du composé 21 augmente dès l'application du traitement DIC, mais il atteint un niveau qui reste relativement constant même si la durée de traitement est plus grande. Pour tous les autres composés, le taux d'extraction présente trois phases : une première phase au cours de laquelle ce taux d'extraction atteint un certain niveau, une deuxième phase, durant laquelle il diminue avec le nombre de détentes, puis une troisième phase, au cours de laquelle il augmente pour dépasser le niveau qu'il avait lors de cycles de courte durée. Le composé 16 est un exemple remarquable : son taux d'extraction, positif dans un premier temps, devient négatif dès lors que la durée de traitement augmente, puis, dans une troisième phase, s'élève à nouveau pour devenir positif par la suite et dépasser largement la valeur acquise avec une durée de traitement très courte.

Avec deux cycles, tous les résultats obtenus avec une durée de traitement de 720 secondes semblent sous-évalués. Dans le cas de deux cycles nous n'avons plus que deux comportements possibles : soit une augmentation régulière avec la durée de traitement, soit un taux atteignant un certain niveau, qui décroît par la suite, puis qui augmente à nouveau pour dépasser le niveau obtenu lors de cycles de courte durée.

Ces résultats peuvent s'expliquer, une fois encore, par, dans un premier temps, l'extraction des composés disponibles « naturellement », puis une augmentation de la disponibilité de ces mêmes composés, grâce au traitement DIC, qui engendre la diminution du taux d'extraction. Dans un troisième temps, ces composés rendus disponibles sont extraits de la matière première, provoquant ainsi une nouvelle élévation du taux d'extraction.

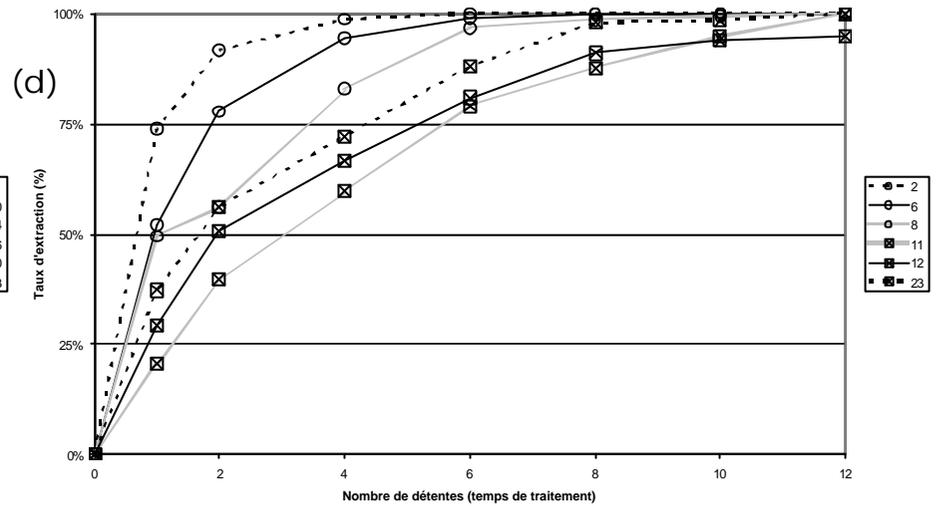
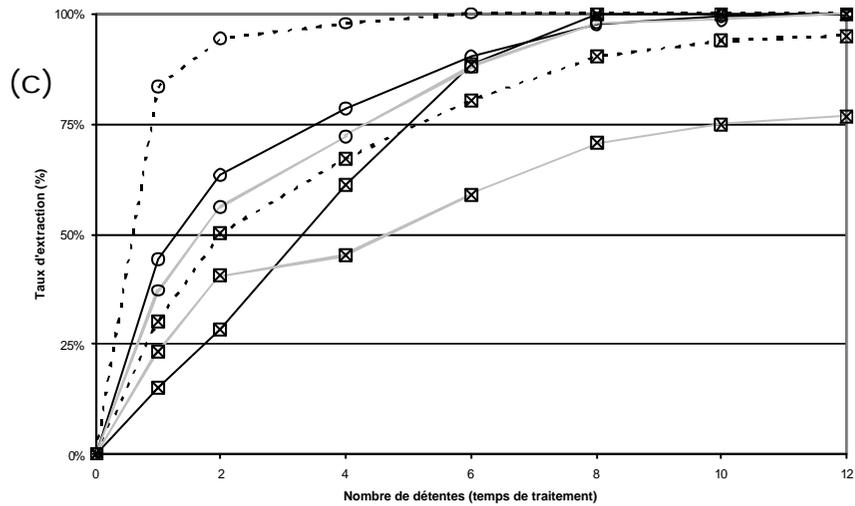
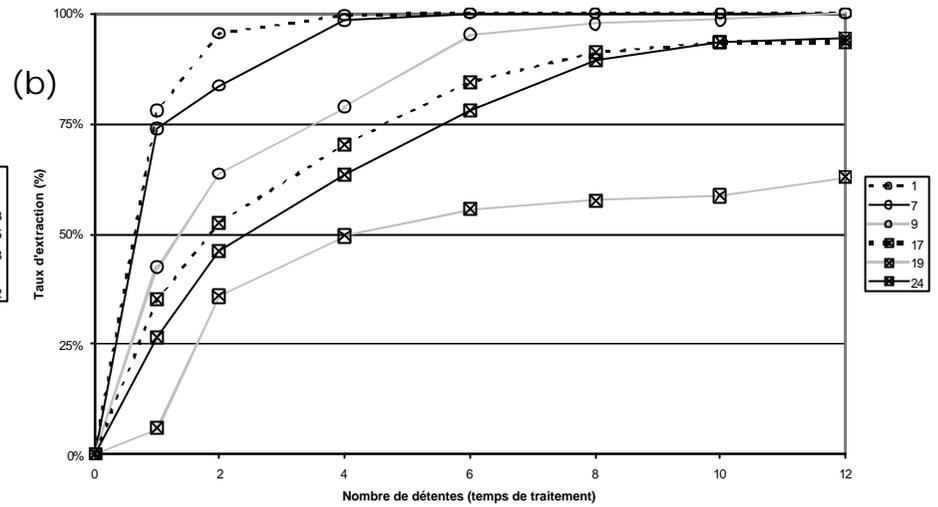
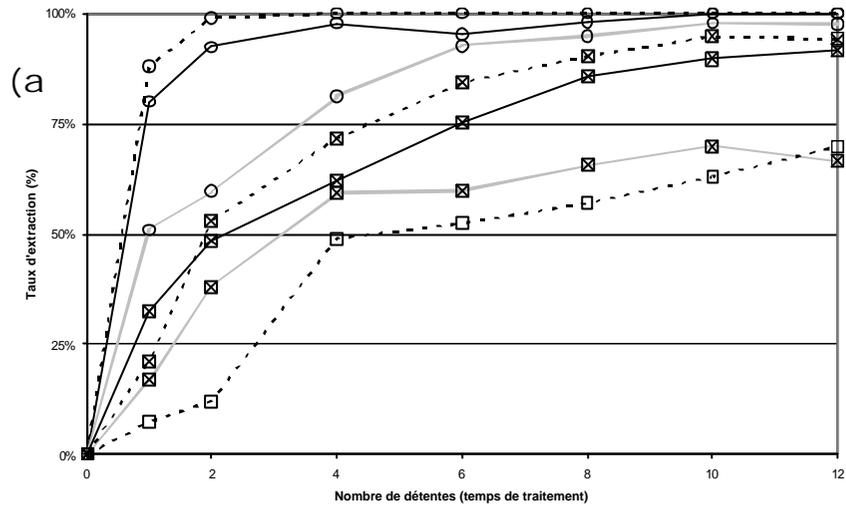


Illustration IV-165. Fraction de temps de 30 secondes, avec 1 à 12 cycles : (a) composés 3, 4, 13, 15, 18, 21 et 22, (b) composés 1, 7, 9, 17, 18, 21 et 22, (c) composés 5, 10, 14, 16, 20 et 23, (d) composés 2, 6, 8, 11, 12 et 23.

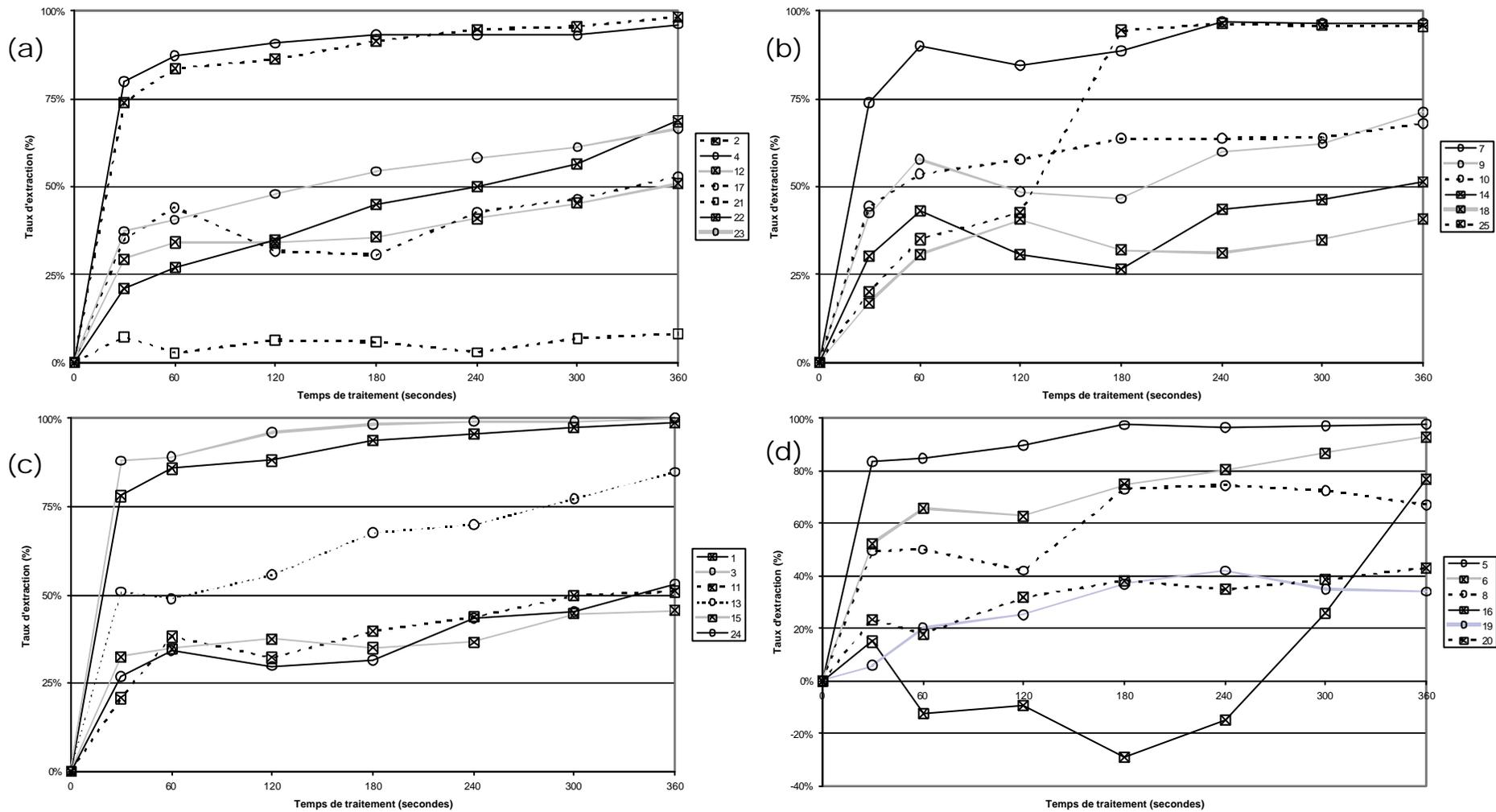


Illustration IV-166. Une détente, cycles de 30 à 360 secondes: (a) composés 2, 4, 12, 17, 21, 22, et 23, (b) composés 7, 9, 10, 14, 18 et 25, (c) composés 1, 3, 11, 13, 15 et 24, (d) composés 5, 6, 8, 16, 19 et 20.

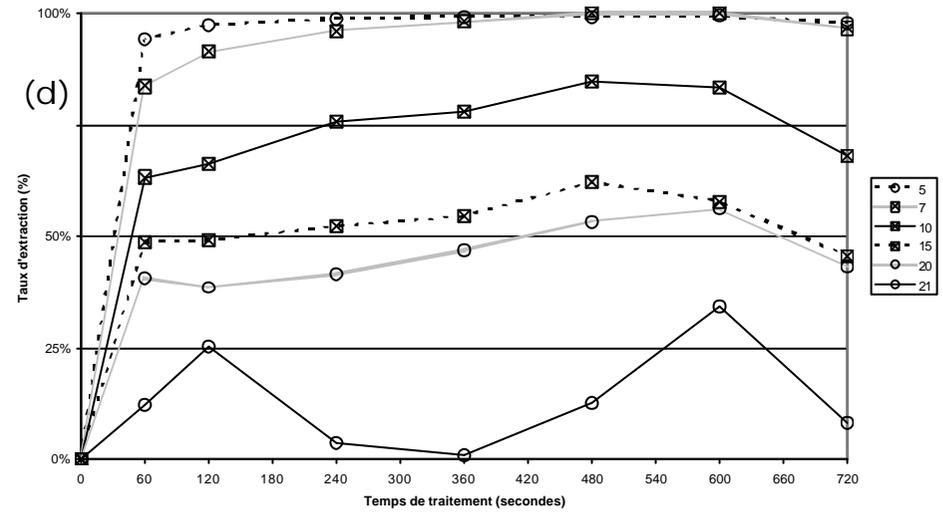
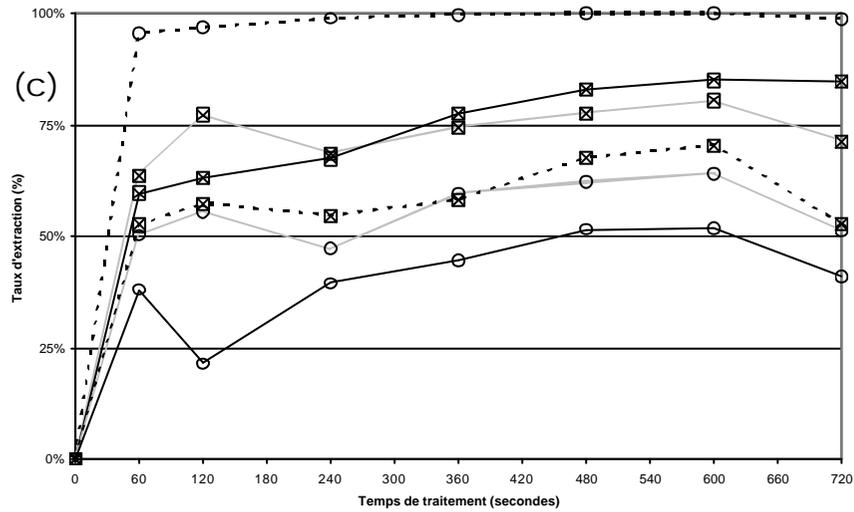
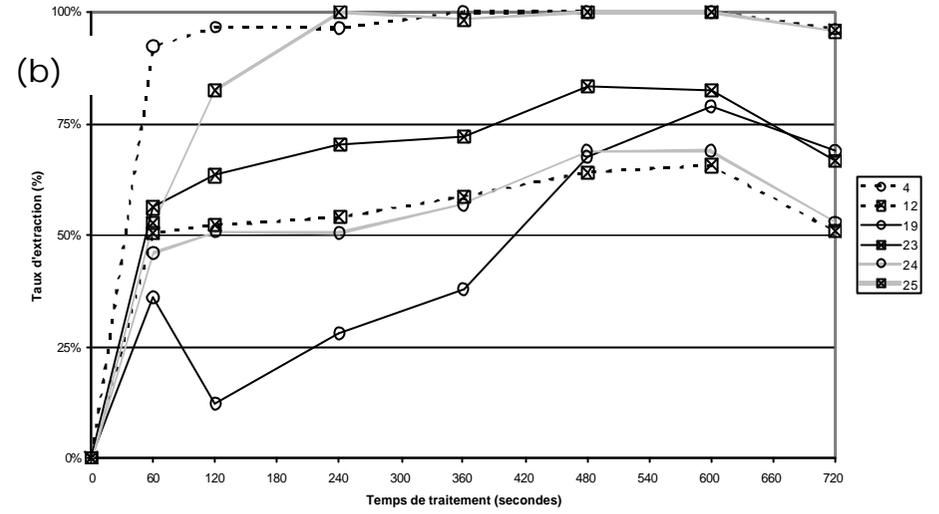
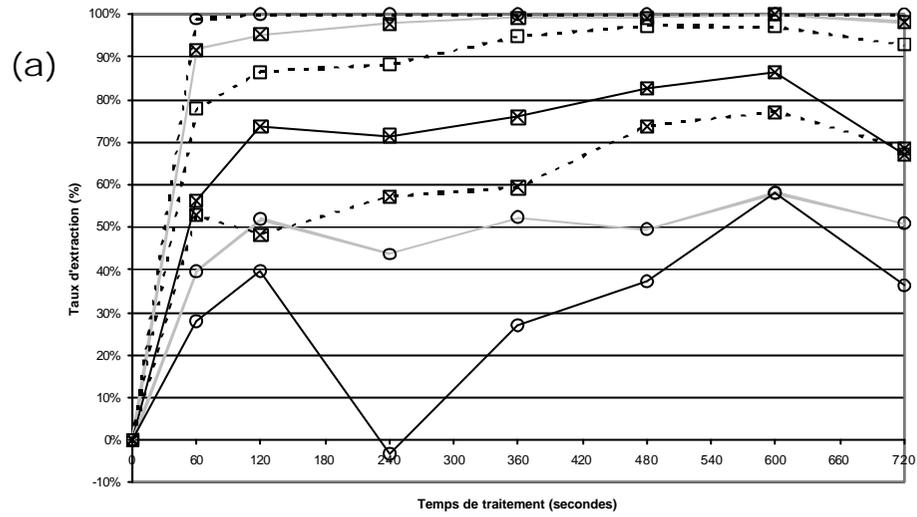


Illustration IV-167. Deux détente, cycles de 60 à 720 secondes: (a) composés 2, 3, 6, 8, 11, 16 et 22, (b) composés 4, 12, 19, 23, 24 et 25, (c) composés 1, 9, 13, 14, 17 et 18, (d) composés 5, 7, 10, 15, 20 et 21.

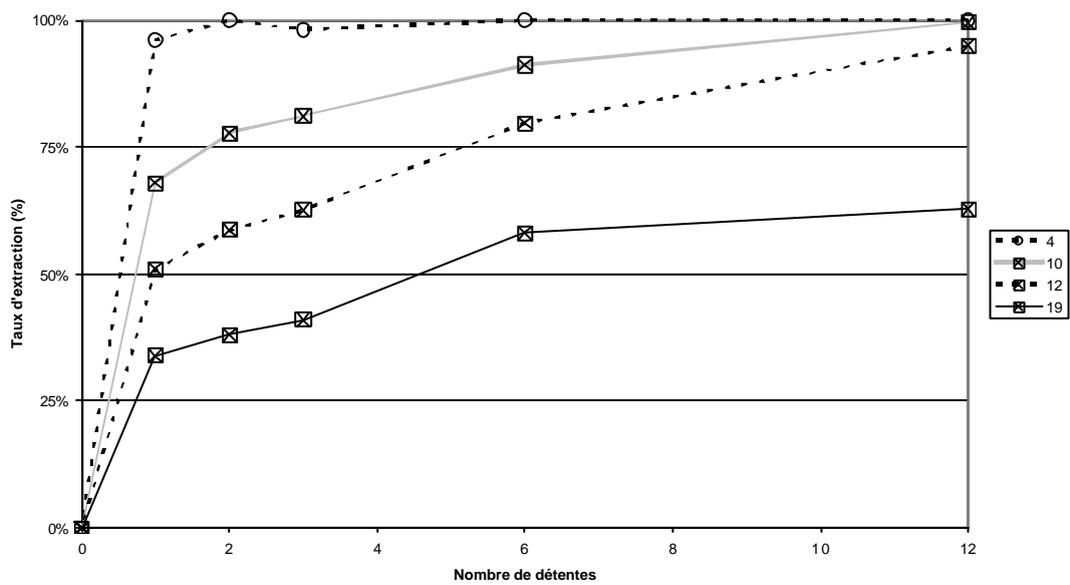
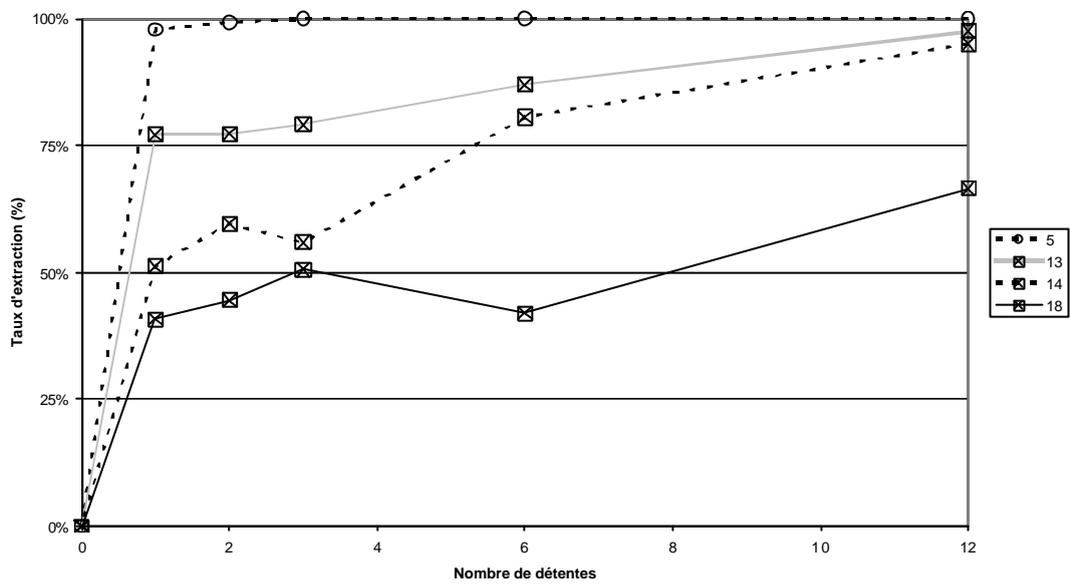
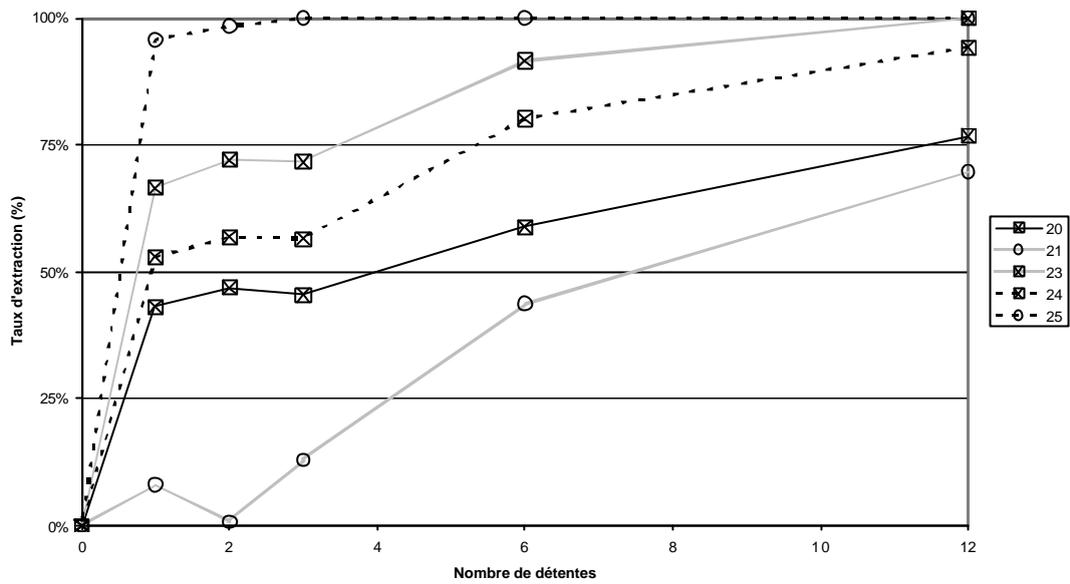


Illustration IV-168. Temps de traitement de 6 minutes, 1 à 12 cycles: (a) composés 20, 21, 23, 24 et 25, (b) composés 5, 13, 14 et 18, (c) composés 4, 10, 12 et 19.

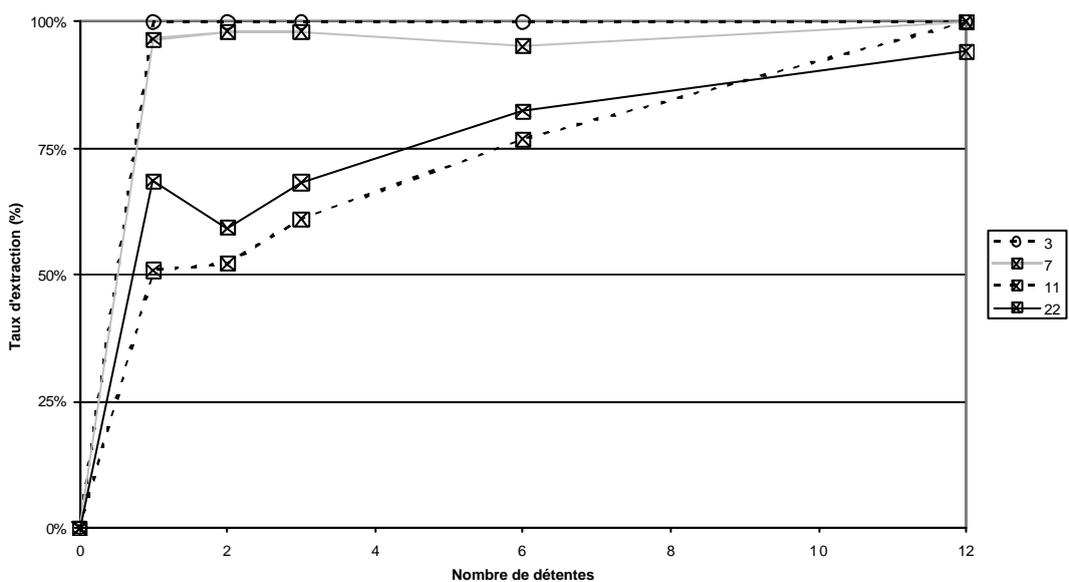
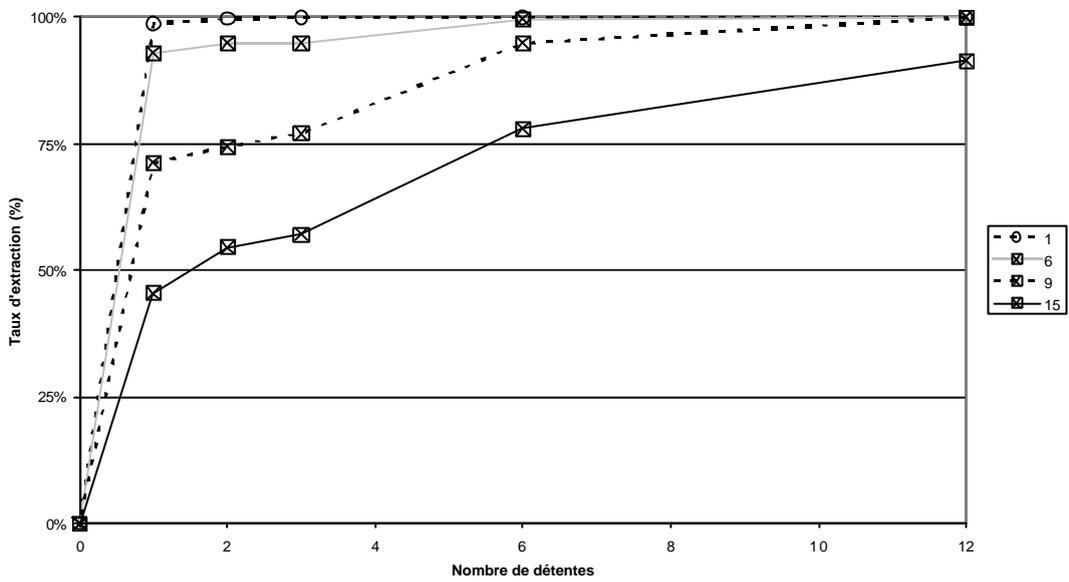
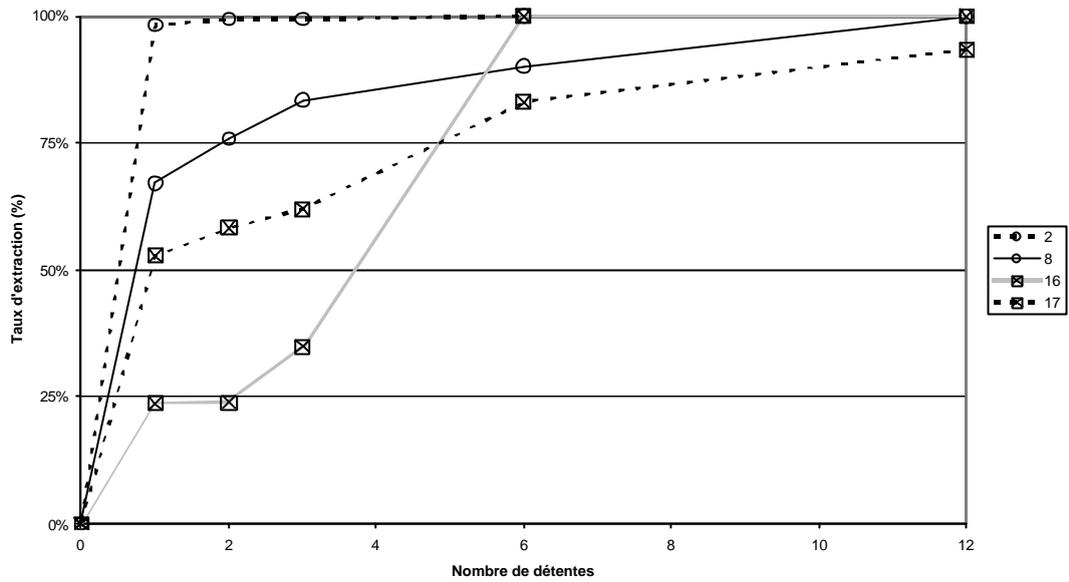


Illustration IV-169. Temps de traitement de 6 minutes, 1 à 12 cycles: (a) composés 2, 8, 16 et 17 (b) composés 1, 6, 9, et 15, (c) composés 3, 7, 11 et 22.

Nous avons ensuite choisi d'observer l'évolution du taux d'extraction en fonction du nombre de détente (1 à 12 cycles), avec une durée de traitement fixe de 6 minutes. Les composés 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 10, 13 et 25 ont un taux d'extraction qui augmente régulièrement avec le nombre de cycles, par contre le gain acquis entre deux cycles diminue rapidement. Le taux d'extraction des composés 14, 18, 20, 21, 22, 23, et 24 connaît deux phases : une première phase de diminution, suivie d'une phase d'augmentation, pendant cette dernière, le gain obtenu entre deux cycles chute progressivement. Enfin, les composés 6, 9, 11, 12, 15, 16, 17 et 19 ont un taux d'extraction qui croît peu lors des premiers cycles, puis augmente fortement entre deux cycles, augmentation qui se poursuit après mais avec un gain entre deux cycles de moins en moins important.

L'existence de ces phases successives de diminution-augmentation ou d'augmentation lente, puis très forte mais brève, avec un ralentissement final, peut aussi conforter notre hypothèse concernant la disponibilité des composés concernés.

IV-3.3. INFLUENCE DE LA VITESSE DE LA DETENTE

Comme pour l'origan, nous avons étudié l'influence de la vitesse de détente. Nous avons utilisé les six mêmes diaphragmes définis par le diamètre de l'ouverture existant au centre : 20 mm, 10,5 mm, 5 mm, 2 mm et 1 mm. Nous avons également effectué deux essais sans diaphragmes. L'ensemble de ces traitements ont été effectués dans les conditions optimales : 6.10^5 Pa, 10 cycles de 30 secondes, mais aussi avec un seul cycle de 30 secondes. Ces matières résiduelles ont subi ensuite une extraction par solvant suivant les conditions opératoires déterminées par la cinétique d'extraction : 2 g de matière, 50 ml de chloroforme, 285 minutes d'immersion et 15 minutes de lavage.

La vitesse de détente, combinée à une chute importante de pression, est à l'origine, notamment, de phénomènes d'autovaporisation des molécules plus ou moins volatiles. Nous pensions observer une diminution du taux d'extraction consécutive à la diminution de la vitesse de la détente.

Dans le cas d'un cycle de 30 secondes, comme pour l'origan, nous n'observons ce phénomène que pour quelques composés, mais toutefois plus nombreux, soient les composés 8, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 22, 23 et 25. Le composé 4 a un comportement exactement contraire et le composé 21 un comportement assez aléatoire. Ces deux cas semblent très atypiques et sont difficilement explicables. Tous les autres composés ont un taux d'extraction plus ou moins constant quel que soit le diamètre du diaphragme ou son absence. L'explication de ces résultats est la même que celle donnée pour l'origan, sous forme de deux hypothèses.

Dans le cas de dix cycles de 30 secondes, les résultats sont très nettement de deux types :

- Type 1. La vitesse de détente ne semble pas avoir d'influence en raison des deux hypothèses déjà évoquées précédemment. Nous avons la plupart des composés dans cette situation, soit les composés 1 à 10, 12 à 15, 17 et 22 à 25.

- Type 2. Tous les autres composés (11, 16, 18 à 21) ont un taux d'extraction qui diminue avec la diminution de la taille du diamètre du diaphragme.

Comme pour l'origan, l'augmentation de la durée de traitement diminue l'influence de la vitesse de détente. Une fois encore nous pouvons émettre les deux mêmes hypothèses.

Il faut noter que les composés 4 et 21, aux comportements atypiques lors de l'essai avec un cycle de 30 secondes deviennent caractéristiques, d'une part du type 1 pour le composé 4 et d'autre part du type 2 pour le composé 21.

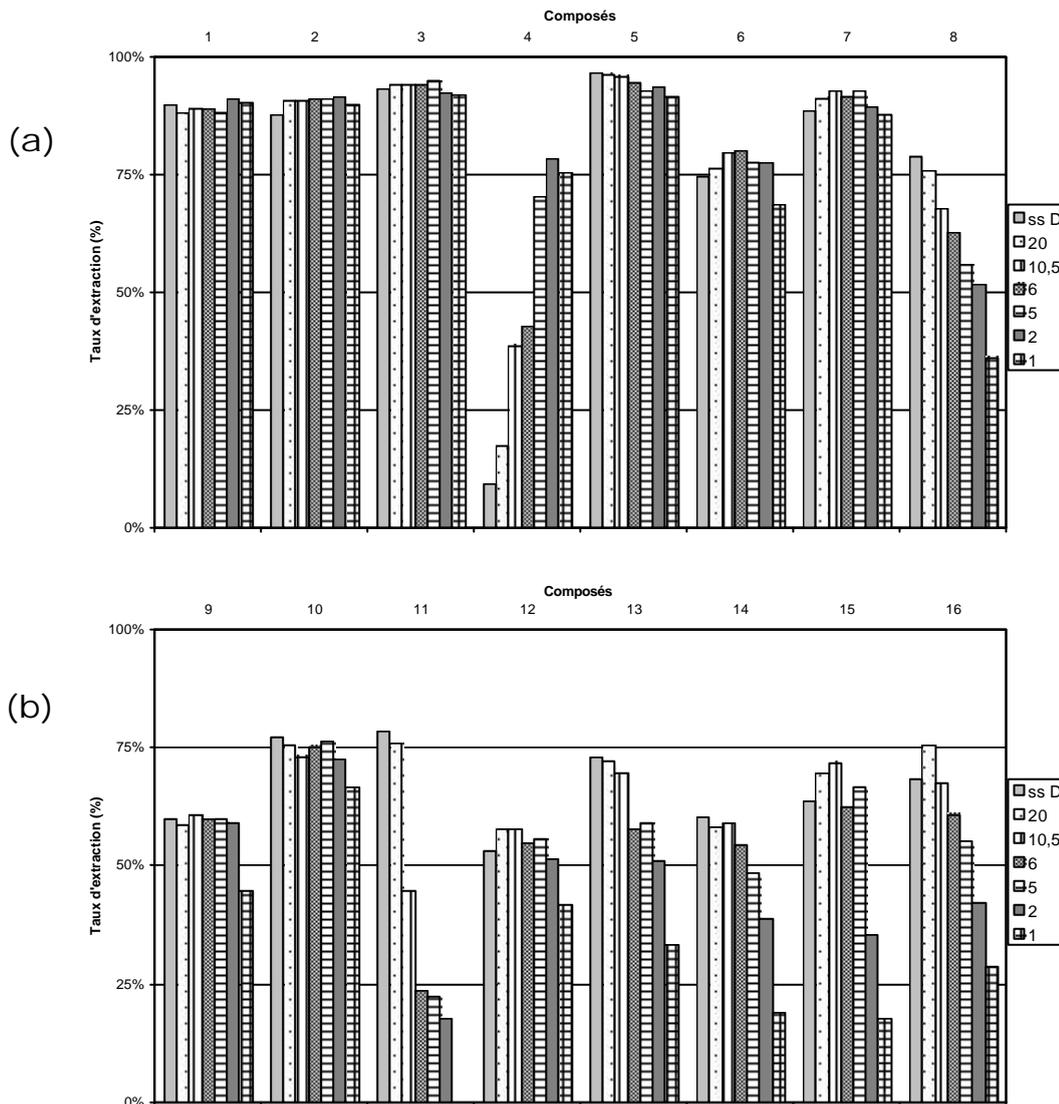


Illustration IV-170. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D : sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 1 cycle de 30 secondes : (a) composés 1 à 8 ; (b) composés 9 à 16 ;.

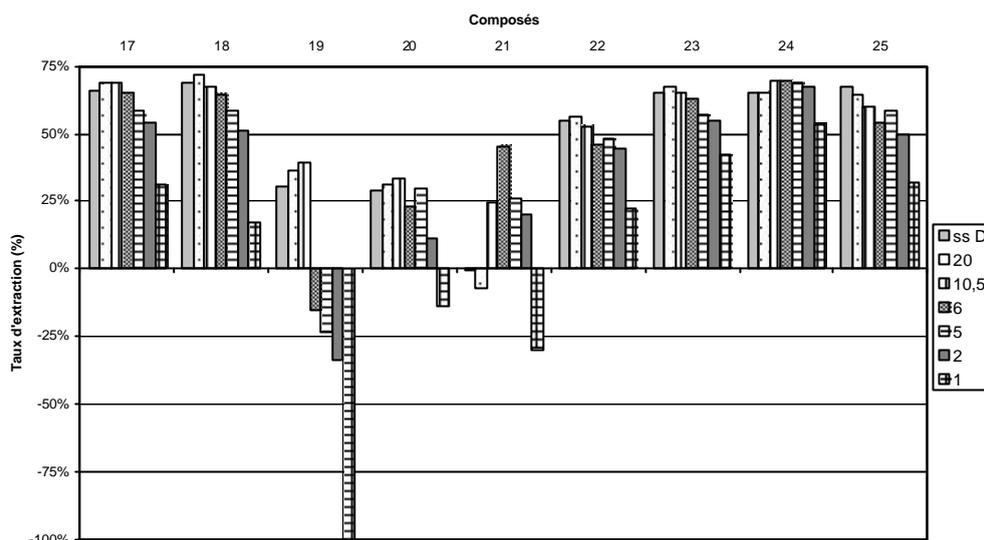


Illustration IV-171. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D : sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 1 cycle de 30 secondes : composés 17 à 25.

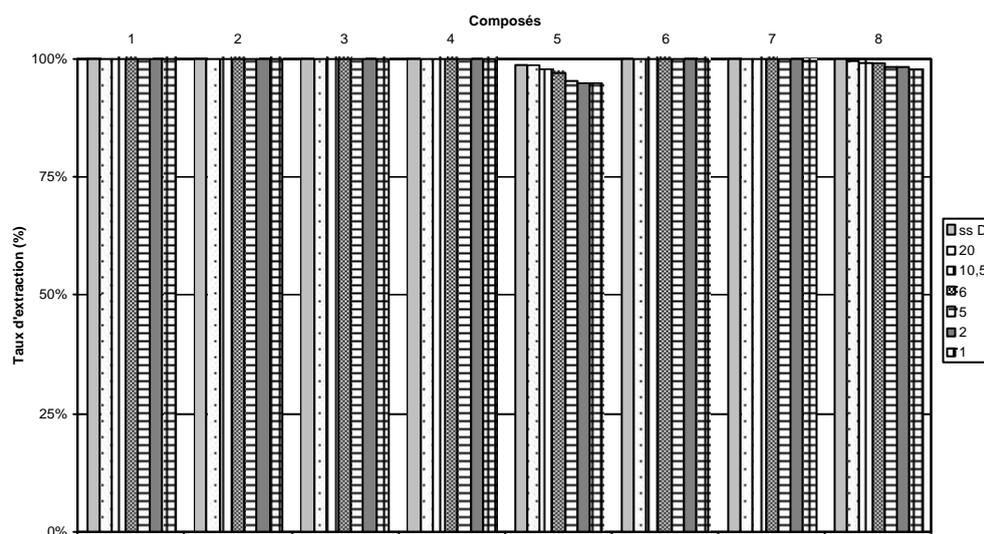


Illustration IV-172. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D : sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 10 cycles de 30 secondes : composés 1 à 8.

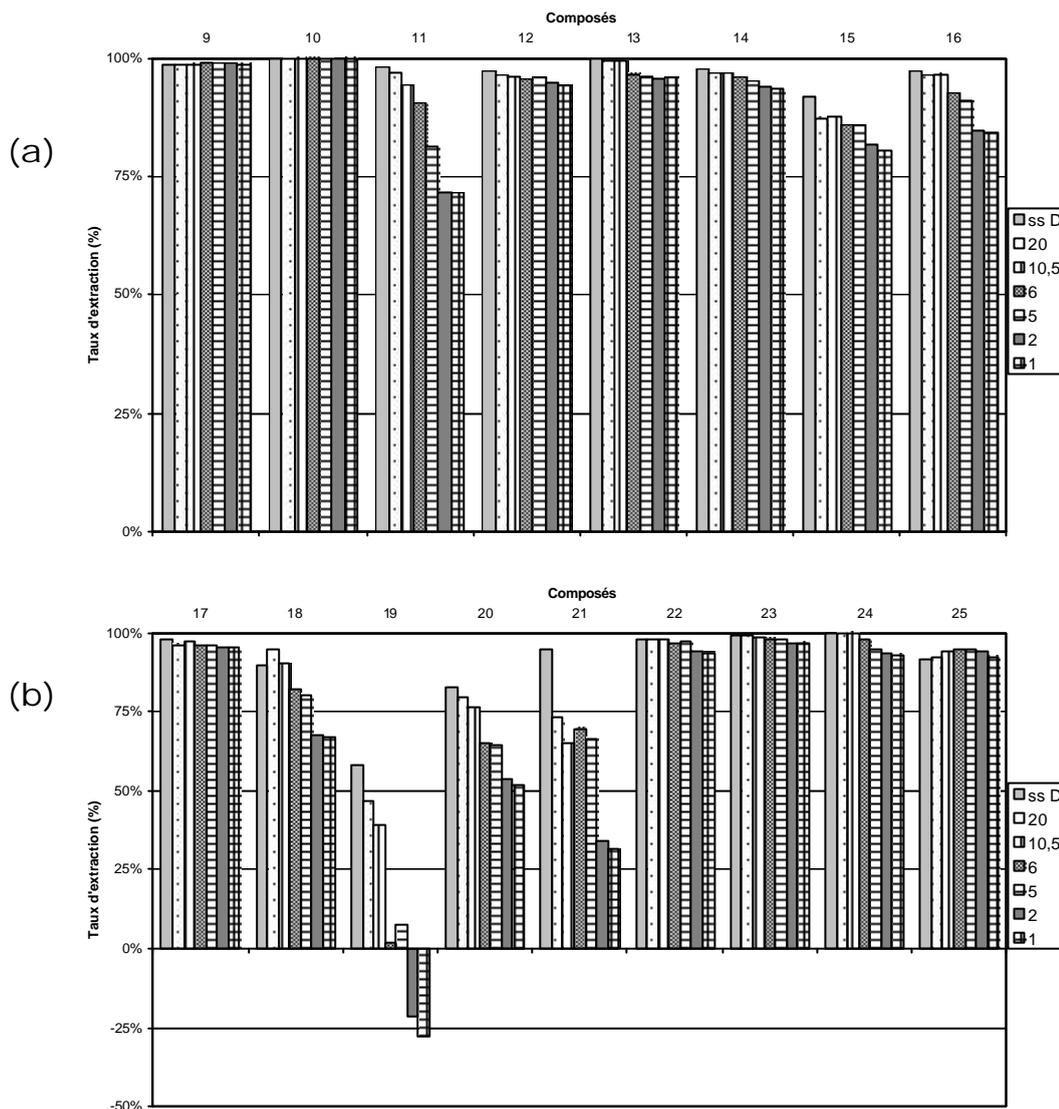


Illustration IV-173. Taux d'extraction en fonction de la vitesse de détente (ss D : sans diaphragme ; 20 : diaphragme 20 mm ; 10,5 : diaphragme 10,5 mm ; 5 : diaphragme 5 mm ; 2 : diaphragme 2 mm ; 1 : diaphragme 1 mm), 10 cycles de 30 secondes : (a) composés 9 à 16 ; (b) composés 17 à 25.

IV-3.4. ETUDE DU POINT OPTIMUM

Les résultats concernant l'influence de la pression, de la durée de traitement et du nombre de cycles, nous ont permis de déterminer un point optimum : pression de $6 \cdot 10^5$ Pa, avec 10 cycles de 30 secondes chacun.

IV-3.4.a. RENDEMENT

Comme pour l'origan, nous avons effectué une hydrodistillation. Nous avons traité 50 g de romarin avec 200 ml d'eau. L'ensemble a été introduit dans un ballon de 250 ml. La température de refroidissement a été fixée à 7 °C. Cette hydrodistillation a été poursuivie pendant 6 heures. Le rendement obtenu est de 0,13 %.

Le traitement DIC du romarin nous donne, comme pour le lavandin et l'origan, une émulsion entre l'eau et le produit extrait. La démarche choisie pour mesurer le rendement de notre procédé a été la même que dans les deux cas

précédents: effectuer plusieurs essais, avec les conditions optimales, pour « saturer » les parois de la cuve à vides, réaliser un ou deux essais en récupérant l'émulsion. Pour obtenir notre produit extrait seul, nous avons aussi opté pour la même solution que celle choisie dans les deux précédents: ajouter du diéthyl éther afin d'éliminer la phase aqueuse, et évaporer ce solvant par la suite. Dans ces conditions nous obtenons un rendement de 0,68 %.

IV-3.4.b. COMPOSITION

Le produit obtenu par DIC, et qui nous a permis de calculer le rendement précédent, a été analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Pour la quantification, nous avons employé la technique de l'étalon externe. Nous donnons ci-après la composition de ce produit.

n°	Temps de rétention	Noms des composés	Taux
1	7,576	alpha-pinene	14,058%
2	8,293	Camphene	4,575%
3	9,168	beta-pinene	4,389%
4	9,506	p-cymène	1,138%
5	10,894	Limonene	3,171%
6	11,613	Eucalyptol	20,214%
7	16,513	Cresol	0,025%
8	18,748	Camphor	20,803%
9	19,405	3-Pinanone	2,395%
10	20,552	Borneol	5,482%
11	20,91	alpha-Terpineol	0,675%
12	22,088	p-Cymen-8-ol	0,250%
13	23,035	Verbenone	5,144%
14	23,253	Eucarvone	0,039%
15	23,68	cis-Carveol	0,211%
16	23,866	Nerol	0,121%
17	24,181	exo-2-Hydroxycineole	0,256%
18	24,665	D-Verbenone	0,016%
19	25,756	2,3-Pinane diol	0,676%
20	25,867	Bicyclo[3.1.1]heptane-2-methanol, 6,6-dimethyl-	0,090%
21	26,18	4,6,6-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol	0,079%
22	26,468	cis-Myrtanol	0,196%
23	26,68	2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-6-(1-methylethenyl)-, (S)-	0,514%
24	26,84	2(1H)-Naphthalenone, 3,4,4a,5,6,7-hexahydro-1,1,4a-trimethyl-	0,039%
25	27,602	1,7-Octadiene-3,6-diol, 2,6-dimethyl-	0,075%
26	28,438	Durenol	0,524%
27	29,09	Thymol	0,775%
28	29,557	Carvacrol	1,645%
29	29,907	6,6-Dimethylcycloocta-2,4-dienone	0,429%
30	31,123	Chrysanthenone	1,440%
31	31,811	Ethyl linalool	0,140%
32	32,041	Eugenol	0,077%
33	32,87	Copaene	0,127%
34	33,346	8-Hydroxylinalool	0,286%
35	33,726	3-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,4,6-trimethyl-	0,100%
36	34,881	3,5-Heptadienal, 2-ethylidene-6-methyl-	0,153%
37	35,111	Methyleugenol	0,280%

Illustration IV-174. Composition du produit extrait par DIC.

n°	Temps de rétention	Noms des composés	Taux
38	35,576	Caryophyllene	0,392%
39	36,757	Allo-Aromadendrene	0,032%
40	37,212	1-Cyclohexen-1-ol, 2,6-dimethyl-, acetate	0,040%
41	37,524	2-Propenal, 3-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-	0,020%
42	37,823	.alpha.-Caryophyllene	0,055%
43	39,117	tau-Muurolene	0,167%
44	39,596	alpha-Curcumene	0,007%
45	39,779	3-Buten-2-one, 4-(2,2,6-trimethyl-7-oxabicyclo[4.1.0]hept-1-yl)-	0,026%
46	40,362	alpha-Selinene	0,021%
47	40,612	alpha-Muurolene	0,053%
48	40,966	Butylated Hydroxytoluene	0,538%
49	41,162	beta-Bisabolene	0,007%
50	41,454	tau-Cadinene	0,084%
51	41,789	gamma-Cadinene	0,005%
52	42,009	Calamenene	0,073%
53	42,775	Dihydroactinidiolide	0,207%
54	42,934	Benzenemethanol, 3-hydroxy-5-methoxy-	0,049%
55	43,181	.alpha.-Calacorene	0,018%
56	43,953	Diepicedrene-1-oxide	0,181%
57	44,445	Naphthalene, 1,2-dihydro-1,1,6-trimethyl-	0,006%
58	44,566	Epiglobulol	0,012%
59	44,87	gamma-Himachalene	0,016%
60	45,035	2,6,6-Trimethylundeca-1,3-dien-9-yn-5-one	0,015%
61	45,352	Caryophyllenyl alcohol	0,202%
62	45,487	Caryophyllene oxide	0,199%
63	45,937	Globulol	0,144%
64	46,394	9.beta.-Acetoxy-3,4,8-trimethyltricyclo[6.3.1.0(1,5)]dodec-3-ene	0,315%
65	48,262	Murolan-3,9(11)-diene-10-peroxy	0,079%
66	48,717	Calarene epoxide	0,533%
67	49,282	.tau.-Cadinol	0,707%
68	49,516	gamma-Cadinol	0,035%
69	49,793	Bisabolol oxide	0,030%
70	51,042	Longifolenaldehyde	0,520%
71	62,358	4,4,8-Trimethyltricyclo[6.3.1.0(1,5)]dodecane-2,9-diol	0,169%

Illustration IV-175. Composition du produit extrait par DIC.

Taux de composés non identifiés : 4,437%.

L'huile essentielle obtenue par DIC est conforme à la composition indiquée par la norme AFNOR. Deux composés cités dans cette norme sont absent de l'huile essentielle DIC : le myrcene et l'acetate de bornyle. Mais ces deux composés étaient aussi absent de l'extrait recueilli lors de l'extraction de la matière première par du chloroforme. De nombreux composés sont présents dans l'huile essentielle DIC, à des taux non négligeables (supérieurs à 0,1%), alors qu'ils ne sont pas cités dans la norme AFNOR : 3-Pinanone ; p-Cymen-8-ol ; cis-Carveol ; Nerol ; exo-2-Hydroxycineole ; 2,3-Pinanediol ; cis-Myrtanol ; 2-Cyclohexen-1-one 3-methyl-6-(1-methylethenyl)-, (S)- ; Durenol ; Thymol ; Carvacrol ; 6,6-Dimethylcycloocta-2,4-dienone ; Chrysanthenone ; Ethyl linalool ; Copaene ; 8-Hydroxylinalool ; 3-Cyclohexene-1-carboxaldehyde 2,4,6-trimethyl- ; 3,5-Heptadienal 2-ethylidene-6-methyl- ; Methyleugenol ; Caryophyllene ; tau-Muurolene ; Butylated Hydroxytoluene ; Dihydroactinidiolide ; Diepicedrene-1-oxide ; Caryophyllenyl alcohol ; Caryophyllene oxide ; Globulol ; 9.beta.-Acetoxy-3,4,8-trimethyltricyclo[6.3.1.0(1,5)]dodec-3-ene ; Calarene epoxide ;

tau-Cadinol ; Longifolenaldehyde et 4,4,8-Trimethyltricyclo [6.3.1.0(1,5)] dodecane - 2,9-diol.

IV-3.5. STRUCTURES MACROSCOPIQUES

Nous avons comparé un échantillon de matière première et un échantillon de matière après traitement DIC dans les conditions optimales ($6 \cdot 10^5$ Pa, 10 cycles de 30 secondes).



Illustration IV-176. Matière première brute sur la partie gauche et matière traitée sur la partie droite.

La matière première, suite au traitement, a perdu au moins partiellement sa couleur. Par ailleurs nous avons pu observer une modification de la structure macroscopique. Les feuilles, recroquevillées lors du séchage, sont « déroulées ».

IV-3.6. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Les feuilles de romarin non traitées présente un enroulement très net, formant une sorte de gorge. A la superficie nous pouvons observer des poils sécréteurs.

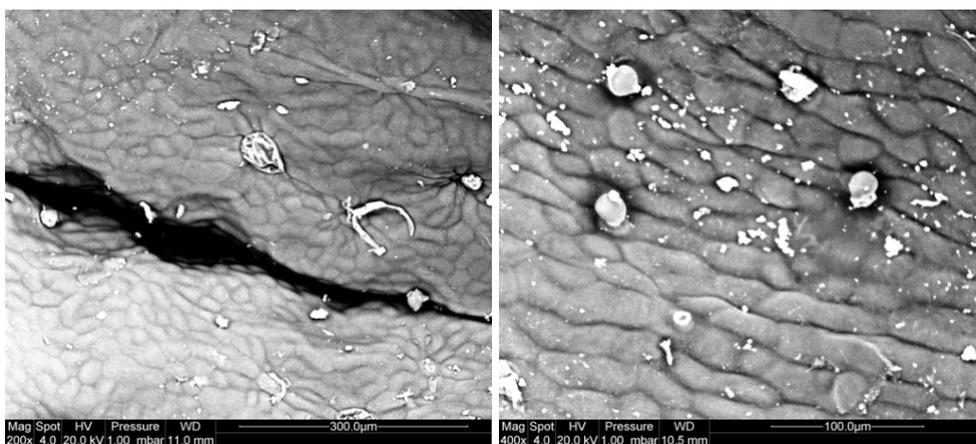


Illustration IV-177. Matière première brute, vue d'ensemble (x 200) et détail (x 400).

Après traitement, nous pouvons voir l'ouverture de la gorge (visible à un grossissement plus faible que précédemment), les feuilles semblent déroulées partiellement. Ainsi nous pouvons observer des structures qui ne l'étaient pas dans la matière première brute, il s'agit certainement de poils tecteurs. Les poils sécréteurs semblent détruits ou comprimés.

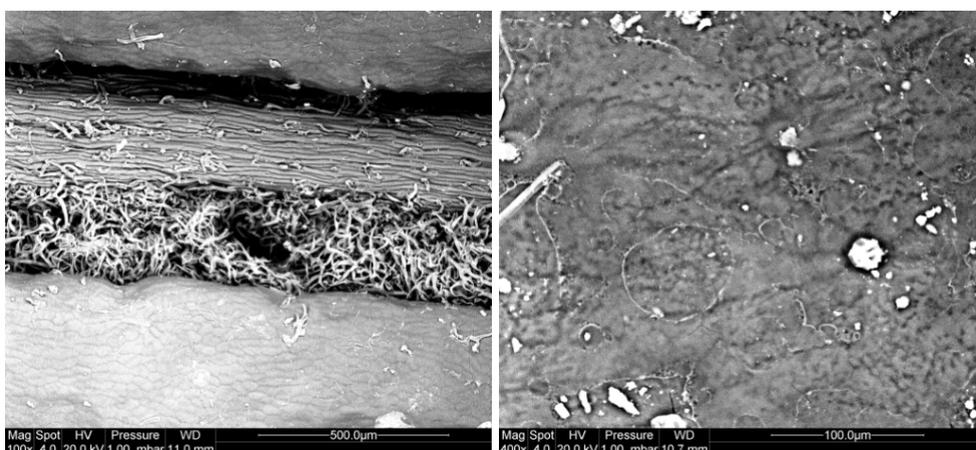


Illustration IV-178. Matière première traitée par DIC, vue d'ensemble (x 100) et détail (x 400).

IV-3.7. MESURES DES MASSES VOLUMIQUES

Nous avons réalisé un premier essai en diminuant légèrement la teneur en eau des matières premières (notée W) : 8,5% pour la matière brute et 6,4% pour le point optimum. Les deux essais, concernant la mesure de la masse volumique intrinsèque (notée MVI), sont très proches : 1,25/1,26 g/cm³ et 0,90/0,94 g/cm³. Les valeurs observées pour la matière première brute sont nettement supérieures à celles du point optimum : moyennes des MVI de 1,255 g/cm³ pour la matière première brute et 0,92 g/cm³ pour le point optimum. Cette différence ne peut s'expliquer par des teneurs en eau très différentes puisque, dans le cas présent, ces teneurs en eau sont relativement similaires. Seule une modification d'éléments constitutifs de la structure de la matière première peut expliquer cette divergence dans les résultats.

Nous avons réalisé un deuxième essai en diminuant encore la teneur en eau : 3,3% pour la matière brute et 3,4% pour le point optimum). Dans ce cas les teneurs en eau des deux produits sont presque identiques et nous avons toujours

une masse volumique intrinsèque de la matière première brute nettement supérieure à celle du point optimum : respectivement 1,2 g/cm³ pour 0,83 g/cm³. Un ou plusieurs éléments constitutifs de la structure subissent donc des modifications lors du traitement DIC. Nous avons mesuré les masses volumiques apparentes (notée MVA) lors de deux essais. Nous avons des valeurs largement inférieures aux masses volumiques intrinsèques. Enfin, la masse volumique apparente du point optimum est très légèrement inférieure à celle de la matière première brute : moyennes des MVA de 0,365 g/cm³ pour le point optimum et de 0,385 g/cm³ pour la matière première. La matière première semble ne subir, lors du traitement DIC, que des phénomènes d'expansion limités. Pourtant, lors de l'observation de la structure macroscopique nous avons pu constater des modifications à ce niveau.

MATIERE PREMIERE BRUTE							
W (%)	MVI (g/cm ³)		W (%)	MVI (g/cm ³)		MVA (g/cm ³)	
	1	2		1	2	1	2
8,5	1,26	1,25	3,3	1,2		0,38	0,39

Illustration IV-179. Mesure de la teneur en eau (W), de la masse volumique intrinsèque (MVI) et de la masse volumique apparente (MVA) de la matière première brute.

POINT OPTIMUM							
W (%)	MVI (g/cm ³)		W (%)	MVI (g/cm ³)		MVA (g/cm ³)	
	1	2		1	2	1	2
6,4	0,90	0,94	3,4	0,83		0,37	0,36

Illustration IV-180. Mesure de la teneur en eau (W), de la masse volumique intrinsèque (MVI) et de la masse volumique apparente (MVA) de la matière résiduelle après traitement DIC.

IV-3.8. REFERENCES

131. H. Mellouk, Extraction des volatiles à partir du bois par détente instantanée contrôlée (DIC) : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides. Thèse de doctorat, 2007.
132. S-A. Rezzoug et W. Baghdadi, Etude et définition d'un nouveau procédé d'extraction par DIC d'huiles essentielles et de principes actifs. Rapport d'avancement contrat ADEME-LMTAI, 1997.

CHAPITRE IV-4.

PRINCIPALES TENDANCES DANS L'EXTRACTION PAR DIC ; SYNTHÈSES DE TRAVAUX ANTERIEURS

Au sein du LMTAI, plusieurs études ont concerné la possibilité d'extraire les huiles essentielles par une nouvelle technologie, la DIC. Nous avons choisi d'en sélectionner seulement deux : les travaux de Mellouk [133], sur le bois et ceux de Kristiawan [134], portant sur l'Ylang-ylang. En effet il s'agit d'études exhaustives et qui complètent parfaitement l'étude que nous venons de présenter. Le bois et l'Ylang-ylang sont des matières premières ayant des structures relativement rigides, dont il est difficile d'extraire les huiles essentielles ; lavandin, origan et romarin présentent des structures plus « souples » et plus lâches, pour lesquels l'huile essentielle est considérée, le plus souvent, comme étant uniquement superficielle.

Les travaux concernant le bois ont été réalisées sur deux espèces : le cèdre rouge (Western Red Cedar) et le chêne (chêne américain des Etats-Unis). Ces échantillons ont été réduits en sciure de différents calibres, à l'aide d'un rabot électrique. Ces matières premières ont subi différents traitements : entraînement à la vapeur, extraction par solvant et par DIC. L'évaluation de l'efficacité de l'extraction par DIC a été évaluée par étude de l'extrait et de la matière résiduelle, après extraction par solvant. L'ensemble de ces produits a aussi subi une analyse en GC/MS. Par ailleurs, une étude a été effectuée afin de déterminer la possibilité de valoriser la matière résiduelle.

L'Ylang-ylang utilisé était l'espèce *Cananga odorata* Hook.fil. Et Thomson, *forma macrophylla*. Il s'agissait de fleurs séchées ayant une humidité de 10,2%. Comme pour les autres matières premières, ces échantillons ont subi différents types d'extraction : entraînement à la vapeur, par solvant et par DIC ; avec une évaluation de l'efficacité de l'extraction par DIC par extraction par solvant sur la matière résiduelle. Lors de ces travaux, la technologie DIC a également été considérée comme un prétraitement à une extraction par solvant. Une analyse GC/MS a été menée sur l'ensemble des produits ainsi obtenus. Dans cette étude, Kristiawan [134] a aussi testée la possibilité de déstabilisation de l'émulsion créée par le traitement DIC.

Dans ces deux thèses, l'influence de l'humidité de la matière première a été observée, nous en donnerons les conclusions. Nous ferons de même pour l'influence de trois autres paramètres, pression, temps de traitement et nombre de cycles, qui ont été analysées dans tous les travaux.

IV-4.1. INFLUENCE DE L'HUMIDITE INITIALE DE LA MATIERE PREMIERE

Dans le cas du bois, quelle que soit l'espèce considérée, l'humidité initiale de la matière première a une influence notable. Une humidité initiale supérieure à 20% provoque une chute importante du rendement en extrait. Pour une humidité initiale inférieure à 20%, le rendement augmente et reste stable si nous diminuons cette humidité. Pour l'Ylang-ylang, la méthode des plans

d'expériences a démontré que ce paramètre n'était pas significatif par rapport aux deux autres, pression et temps de traitement. Par contre, nous pouvons constater que, comme pour le bois, une humidité initiale élevée a un effet plutôt négatif sur l'efficacité de l'extraction par DIC. Alors qu'une humidité initiale relativement faible (inférieure à 15 %) favorise l'extraction directe des composés : sesquiterpènes, composés oxygénés lourds, et surtout composés oxygénés légers.

Il semblerait donc que l'humidité initiale générant la meilleure extraction par DIC se situe aux environs de 15 %. Afin de vérifier cela il serait judicieux d'effectuer une étude sur des matières premières végétales fraîches.

IV-4.2. INFLUENCE DE LA PRESSION

Pour l'ensemble des matières premières, la méthode des plans d'expériences a montré que la pression était un paramètre nettement significatif. Plus la pression est élevée, plus l'extraction par DIC est efficace. Mais nous sommes limités par des contraintes techniques et des obligations en terme de sécurité. Par ailleurs certains composés présentent un maximum d'extraction pour des pressions inférieures à la limite supérieure du domaine de pression testé. Cette situation concerne principalement les composés oxygénés légers. Il faut noter qu'un niveau élevé de pression augmente la disponibilité des sesquiterpènes et composés oxygénés lourds pour l'Ylang-ylang.

Nous pouvons considérer que la pression optimale se situe entre 5 et 6. 10⁵Pa. Par ailleurs, il est fort possible qu'un niveau de pression modéré évite des réactions de dégradation.

IV-4.3. INFLUENCE DU TEMPS DE TRAITEMENT

L'influence de ce paramètre est très variable en fonction du facteur réponse considéré. Ce paramètre peut être totalement non significatif. Ce type de situation est caractéristique du phénomène d'auto-vaporisation, qui est, par définition, indépendant du temps de traitement. Au contraire, si ce paramètre est significatif, cela implique que nous nous trouvons dans une phase d'évaporation, phénomène dépendant du temps de traitement.

Pour le lavandin, l'origan et le romarin, nous pouvons constater que le facteur temps est significatif pour la plupart des composés. Plus le temps de traitement est long, plus l'extraction est efficace ; pour certains composés il existe un temps de traitement optimum, au-delà duquel nous avons une chute du taux d'extraction, certainement consécutive à la dégradation des composés concernés. Nous pouvons en conclure que nous sommes en présence de phénomènes d'évaporation et non pas d'auto-vaporisation.

Ceci tendrait à confirmer le fait que les huiles essentielles de ces espèces ne sont que superficielles. Mais si ces huiles ne sont que superficielles, nous ne pouvons pas expliquer l'augmentation du rendement total, notamment pour l'origan et le romarin.

Dans le cas du bois, les composés présentent peu ou pas d'influence par rapport au temps de traitement. Cette étude a montré une influence plus

marquée lors de l'utilisation de pressions plus faibles. Pour une pression de 6.10^5 Pa et une seule détente, le temps de traitement a été optimisé pour les deux espèces à 8 minutes pour le cèdre rouge et 12 minutes pour le chêne. Pour ces matières premières nous avons bien une extraction par auto-vaporisation, mais qui a tendance à être remplacé par de l'évaporation si la pression appliquée est faible.

Nous pouvons tirer les mêmes conclusions pour l'Ylang-ylang : peu ou pas d'influence du temps de traitement ; une influence du temps qui devient significative pour des pressions faibles. Ce dernier point est nettement marqué pour les composés oxygénés légers. En ce qui concerne la technologie DIC comme prétraitement, nous pouvons constater que le temps de traitement a une influence significative pour le rendement total en concrète, pour la quantité de composés oxygénés légers et les sesquiterpènes, et une influence existante mais non significative pour les composés oxygénés lourds. L'augmentation du temps a un effet négatif pour les composés oxygénés légers, et positif pour tous les autres composés et pour le rendement total en concrète. Nous pouvons en conclure que les composés oxygénés légers sont éliminés de la matière première par extraction directe, lors de l'auto-vaporisation. Par contre, pour les autres composés, le traitement DIC engendre, en même temps, une extraction directe, mais aussi une augmentation de la disponibilité. Cette dernière trouve certainement son origine dans les phénomènes d'expansion, ce qui diminue les interactions entre ces composés et la matrice solide et facilite les transferts de matière.

IV-4.4. INFLUENCE DU NOMBRE DE CYCLES

Dans les cas des deux espèces de bois, du lavandin, de l'origan et du romarin, les analyses ont montré une augmentation du taux d'extraction avec le nombre de cycles, même si le gain entre deux cycles diminue rapidement.

Pour l'Ylang-ylang le nombre de cycles est également un facteur prépondérant. Les travaux portant sur cette matière première ont montré que la disponibilité globale par extraction par solvant est d'autant plus élevée que la pression est forte. Pour les composés oxygénés légers et les sesquiterpènes, elle est beaucoup plus grande pour un traitement à 6.10^5 Pa, que pour un même traitement à 2 ou 4.10^5 Pa, jusqu'à 4 cycles. Mais cette disponibilité décroît avec le nombre de cycles. Au-delà de 4 cycles, le niveau d'efficacité est nettement plus faible, il devient comparable à ceux obtenus avec 2 ou 4.10^5 Pa. Ces résultats mettent en évidence l'extraction directe de ces composés, d'autant plus efficacement que la pression est forte et les cycles nombreux. Les composés oxygénés lourds ont un comportement analogue vis-à-vis de la pression : la disponibilité augmente avec le niveau de pression. Mais l'évolution en fonction du nombre de cycles est différente : la disponibilité augmente jusqu'à 3 cycles, reste stable entre 3 et 5 cycles, pour diminuer par la suite. Nous pouvons en conclure que la DIC modifie, dans un premier temps, la structure de la matière première, dans le sens d'une plus grande disponibilité de ces composés, pour mieux les extraire dans

un deuxième temps. Si nous observons l'efficacité de l'extraction, nous obtenons les mêmes conclusions : une efficacité qui s'accroît avec le nombre de détente.

IV-4.5. INFLUENCE DE LA VITESSE DE LA DETENTE

Les analyses, pour les deux espèces de bois, nous montrent que la vitesse de détente est un facteur important. Plus la vitesse est lente, plus le taux d'extraction diminue. Nous avons les mêmes résultats pour l'Ylang-ylang : la diminution de la vitesse de détente provoque une baisse du rendement en huile et une moindre disponibilité. Ces résultats mettent en lumière l'importance du caractère instantanée de la détente, responsable des phénomènes d'auto-vaporisation.

Les cas du lavandin, de l'origan et du romarin sont beaucoup plus nuancés. Si quelques composés semblent sensibles à la vitesse de détente, beaucoup apparaissent être indifférents. Nous pouvons en conclure que ces composés sont affectés par des phénomènes d'évaporation et non pas d'auto-vaporisation. Ces résultats viennent confirmer ceux déjà évoqués lors de l'influence du temps de traitement.

IV-4.6. INFLUENCE DE LA TAILLE DES COPEAUX

Cette analyse a concerné uniquement les deux espèces de bois. Elle a montré que l'influence de la taille des copeaux est un facteur très important. Le taux d'extraction devient nul pour une épaisseur de 10 mm pour le chêne et de 20 mm pour le cèdre rouge. Et il augmente avec la diminution de l'épaisseur, jusqu'à l'épaisseur minimale, soit 0,5 mm.

IV-4.7. VALORISATION DE LA MATIERE RESIDUELLE

Cette opération a été particulièrement étudiée pour les deux espèces de bois. Ces matières premières, après traitement par DIC, peuvent être utilisées pour la fabrication de charbon actif.

IV-4.8. DESTABILISATION DE L'EMULSION

Plusieurs techniques ont été testées dont l'objectif était de déstabiliser l'émulsion créée par le traitement par DIC : la centrifugation avec ou sans addition de NaCl, en appliquant un chauffage ou un refroidissement, avec ou sans modification du pH ; une séparation par des procédés membranaires (micro et ultrafiltration) ; distillation sous vide. Pour les matières premières testées, l'Ylang-ylang et le lavandin, le procédé de distillation sous vide est le plus efficace et ne nécessiterait qu'une adaptation de l'équipement DIC, aisément réalisable.

IV-4.9. REFERENCES

133. H. Mellouk, Extraction des volatiles à partir du bois par détente instantanée contrôlée (DIC) : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides. Thèse de doctorat, 2007.

-
134. M. Kristiawan, Traitement thermo-mécanique des fleurs d'ylang-ylang indonésiennes par Détente Instantanée Contrôlée en vue de l'extraction de l'huile essentielle. Thèse de doctorat, 2007.

PARTIE V
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CHAPITRE V-1. CONCLUSIONS

De cette présente étude et des travaux réalisés sur l'extraction des huiles essentielles par DIC, nous pouvons conclure que cette nouvelle technologie est adaptée à la fois pour réaliser des extractions directes, mais aussi en qualité d'opération de pré-traitement. Ce procédé possède plusieurs effets :

Il existe un effet thermique, mis en évidence par l'importance du niveau de pression lors du traitement. Toutefois, cette pression ne doit pas être trop élevée afin de ne pas avoir de phénomènes de dégradation ; qui pourraient avoir lieu, malgré qu'il s'agisse d'un traitement de courte durée, avec un refroidissement instantané lors de la détente.

Le traitement DIC a un effet mécanique essentiel. Ce dernier est démontré par l'importance de l'ampleur de la chute de pression lors de la détente. Plus l'écart entre la pression de traitement et celle du réservoir à vide est important, plus le traitement DIC est efficace (dans ses deux composantes : extraction directe et prétraitement). Les contraintes mécaniques sont alors très importantes, engendrant un degré élevé d'expansion. Cette expansion va faciliter les transferts internes de chaleur, ainsi que les transferts internes de matière ; transferts que nous avons évoqués dans la partie Approche fondamentale. Pour les mêmes raisons, ce « relâchement » de la structure va augmenter aussi l'efficacité d'une extraction ultérieure par des solvants.

Cet effet mécanique est confirmé par la grande influence du nombre de détentes. Nous avons pu constater l'impact très fort des premiers cycles et la diminution progressive de l'influence des cycles suivants. L'effet mécanique est très marqué sur la matière brute, puis il diminue avec le nombre de cycles ; la déstructuration de la matière première est maximale lors des premiers cycles, puis décroît.

Le caractère instantané de ce procédé est primordial. Les matières premières à structure « rigide » nous ont montré l'effet capital de l'instantanéité, génératrice de processus d'autovaporisation. Dans la partie Approche fondamentale, nous avons montré que l'instantanéité provoquait les conditions favorables aux transferts de composés à l'état gazeux, vers l'extérieur, en générant un gradient de pression compatible avec le gradient de température.

A l'opposé les matières premières à structure « souple » présentent, dans les conditions opératoires sélectionnées, des comportements caractéristiques de processus d'évaporation. En effet les traitements appliqués se sont montrés insensibles à l'instantanéité, mais ils sont apparus comme étant sous l'influence du temps de traitement. Nous pouvons en conclure que, lors de ces traitements, nous avons mis en jeu des phénomènes d'évaporation « simple », dépendants du temps de traitement, et non pas des phénomènes d'auto-vaporisation, dépendants du caractère instantané de la détente.

Grâce à l'ensemble de ses effets, le traitement DIC constitue une alternative essentielle aux techniques classiques d'extraction, mais aussi aux techniques plus récentes, coûteuses en investissements d'équipements et/ou de fonctionnement, ou inadaptables à l'échelle industrielle. Par rapport à ces différentes techniques, la DIC propose un traitement présentant :

- un rendement en huile essentielle identique, mais le plus souvent, plus élevé,
- un niveau de disponibilité plus grand pour des extractions ultérieures par solvant,
- un produit final de meilleure qualité, puisque plus riche en composés oxygénés,
- une économie de temps, avec des temps de traitement de l'ordre de la minute et non de plusieurs heures,
- une économie d'énergie, avec un bilan énergétique favorable à la DIC.

CHAPITRE V-2. PERSPECTIVES

Par rapport à cette étude, le premier complément à apporter serait des travaux concernant le temps de traitement. En effet les conditions opératoires appliquées ne nous ont pas permis d'utiliser au maximum les potentialités de la technologie DIC. Le temps de traitement est nettement trop long (4 minutes pour le lavandin et 5 minutes pour l'origan et le romarin). Dans ces conditions nous avons mis en jeu des phénomènes d'évaporation « simple » et pas d'auto-vaporisation. Ce temps de traitement doit être considérablement diminué, ramené, peut-être, à la minute. Toutefois ceci nécessitera une adaptation de l'équipement. Il faudra trouver une solution pour obtenir une montée en pression, dans la cellule de traitement, beaucoup plus rapide.

Un deuxième complément indispensable concerne les huiles essentielles obtenues par DIC. Dans ces travaux, nous nous sommes limités à une analyse par CPG. Nous avons donc identifié un certain nombre de composés, de poids moléculaire relativement faible. Il serait intéressant de prévoir d'autres analyses, notamment par HPLC afin de déterminer l'absence ou la présence de composés ayant des poids moléculaires plus importants. Par exemple, des travaux ont identifiés des flavonoïdes dans *Rosmarinus officinalis* [135-136]. Enfin il serait important, pour ces huiles essentielles obtenues par DIC, de préciser leur qualité d'une façon plus exhaustive: pouvoir rotatoire, indice d'ester, ..., mais surtout d'évaluer leur capacité de conservation. Nous pouvons imaginer que cette capacité sera plus élevée que celle des huiles essentielles classiques, en raison de l'absence de réactions chimiques, en particulier d'oxydation, initiées lors de l'entraînement à la vapeur. Lors de la DIC, la chute brutale de pression provoque un refroidissement immédiat, empêchant l'initiation de ces réactions.

Une troisième voie d'études devrait porter sur la répétition des cycles. Dans tous les travaux envisagés jusqu'alors, la durée de l'opération a été divisée en fractions de temps équivalentes, au cours desquelles le niveau de pression était identique. Il serait intéressant d'étudier des combinaisons différentes par leur fraction de temps et/ou par leur niveau de pression. Il serait peut-être judicieux d'appliquer une forte pression, pendant une très courte fraction de temps, lors des premiers cycles, puis de diminuer la pression, tout en augmentant la fraction de temps.

Ces études pourraient être couplées à des essais concernant un quatrième aspect : le système de condensation, en relation avec la structure actuelle du réservoir en vide et en lien avec la déstabilisation de l'émulsion créée lors du traitement DIC. Dans la partie précédente, Résumé et conclusions des études concernant l'extraction par la technologie DIC, nous avons vu que la distillation sous vide était en mesure de séparer l'huile essentielle de la phase aqueuse. Il nous faut donc rechercher la possibilité de mettre en place les mêmes conditions lors du traitement DIC. Nous pouvons envisager d'installer

un système performant de chauffage du réservoir à vide. Ce dernier serait alors relié à un ensemble de condenseurs placés à basse température. Par ailleurs il serait possible de conditionner ces différents condenseurs à des niveaux de températures de plus en plus bas, afin de réaliser une condensation fractionnée.

Pour finir, notre objectif était aussi de proposer aux industriels une nouvelle technologie présentant un intérêt le plus important possible. En effet ces industriels ne modifieront pas leurs procédés de fabrication, dont ils ont une parfaite connaissance, pour une technologie plus coûteuse ou ne leur apportant qu'une faible valeur ajoutée par rapport à leurs produits actuels. Afin de leur démontrer tous les avantages de la technologie DIC, nous devons porter nos efforts sur la sélection de matière première faisant l'objet de nombreux travaux (en raison de problèmes techniques, de molécules particulièrement intéressantes,...), mais aussi sur l'identification des besoins des industriels (qualité de conservation, plus grande concentration d'un composé particulier,...). Notre objectif est d'effectuer des études **ciblées**.

Enfin, nous devons envisager la pré-industrialisation. D'ores et déjà il nous faudra concevoir des équipements de taille supérieur, afin d'anticiper les éventuels problèmes lors du changement d'échelle.

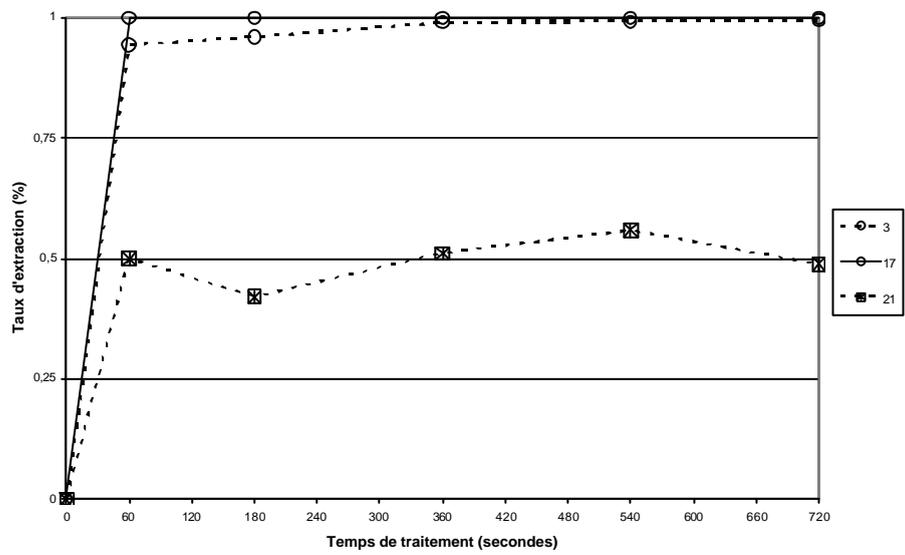
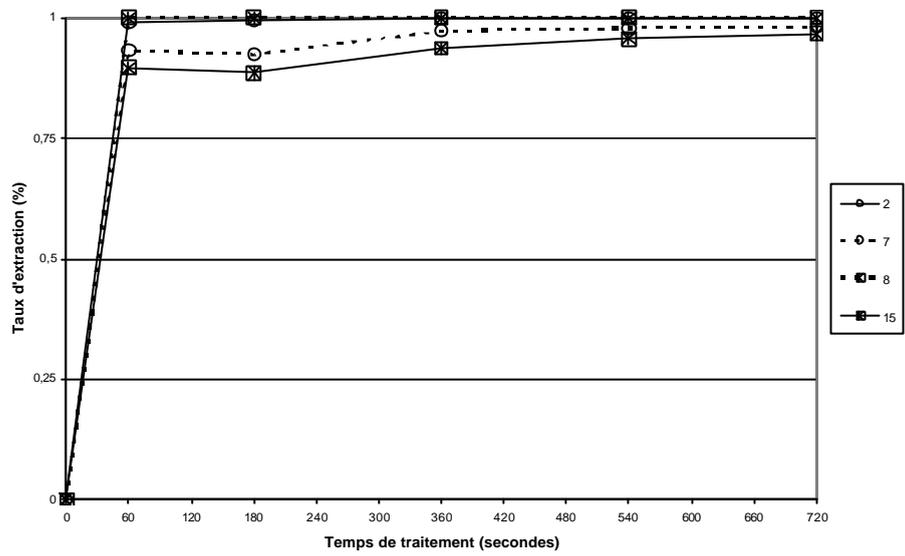
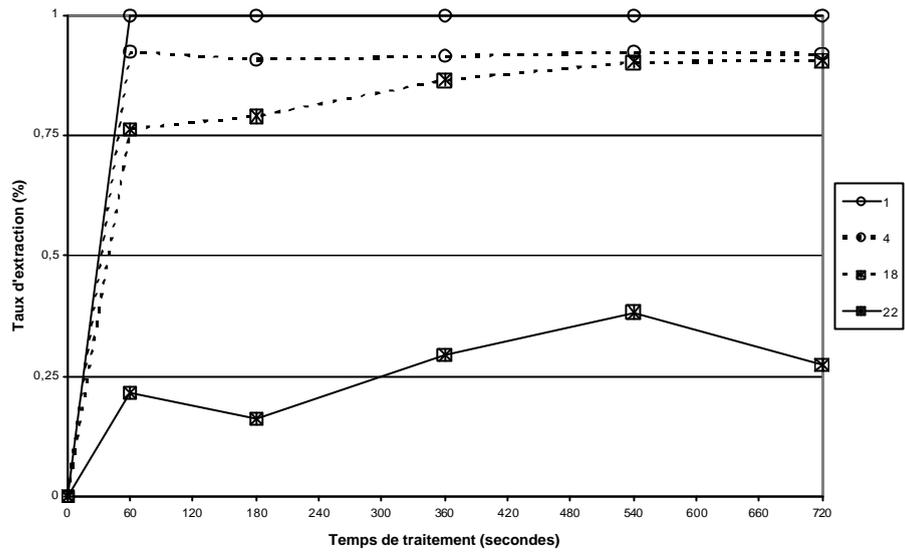
Références

135. N. Okamura, H. Harguchi, K. Hashimoto and A. Yagi, Flavonoids in *Rosmarinus officinalis* leaves. *Phytochemistry*, 35, 1463-1466, 1994.
136. H. Xang, G.J. Provan, K. Helliwell, Determination of rosmarinic acid and caffeic acid in aromatic herbs by HPLC. *Food Chemistry*, 87, 307-311, 2004.

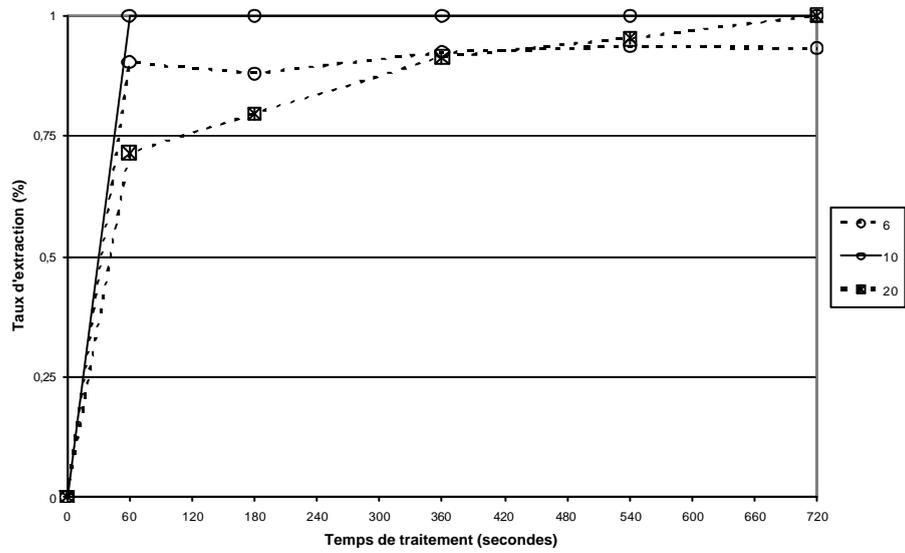
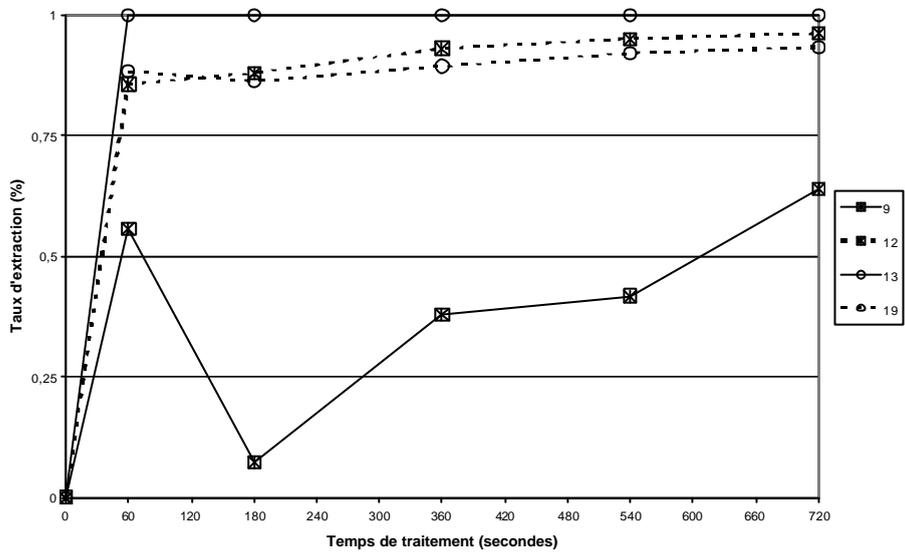
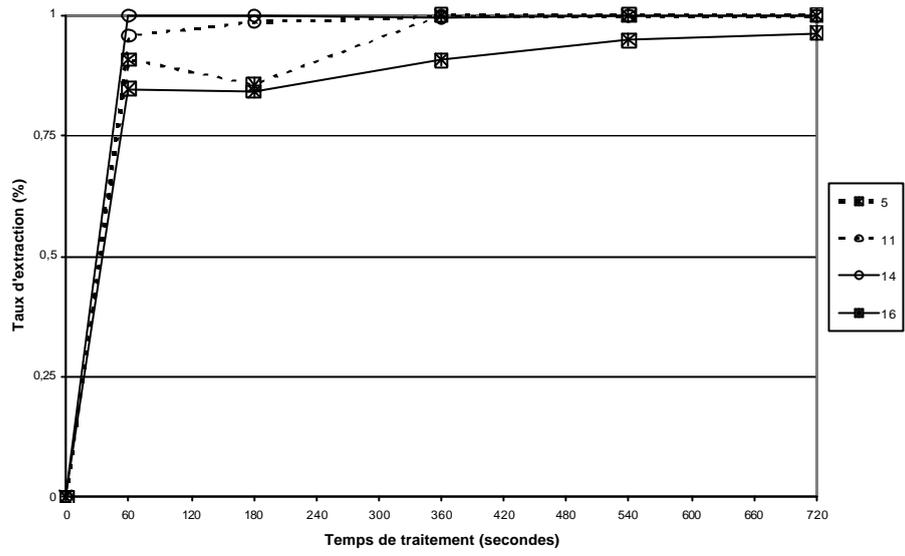
ANNEXES

Les documents suivants concernent des résultats supplémentaires pour l'analyse de l'influence du nombre de détentes et de la durée de traitement. Ils viennent confirmer les conclusions exposées dans les chapitres correspondants.

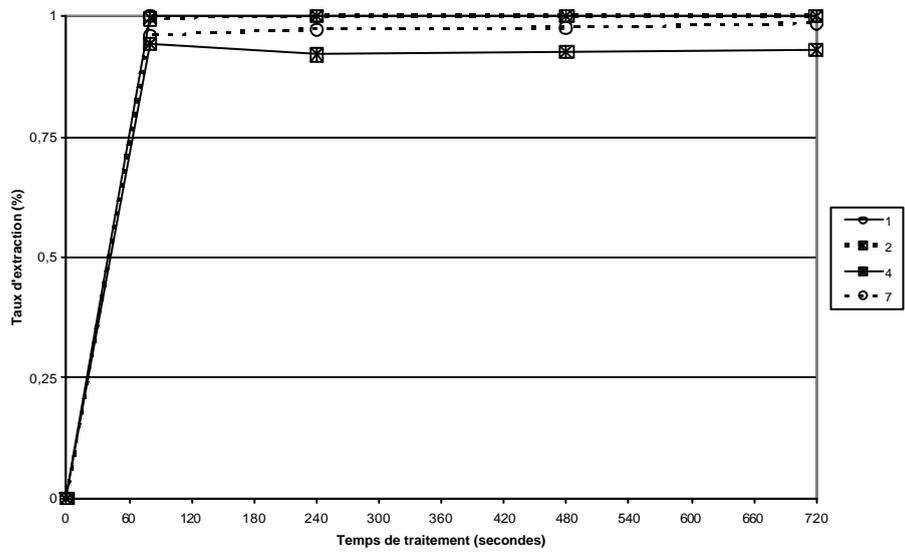
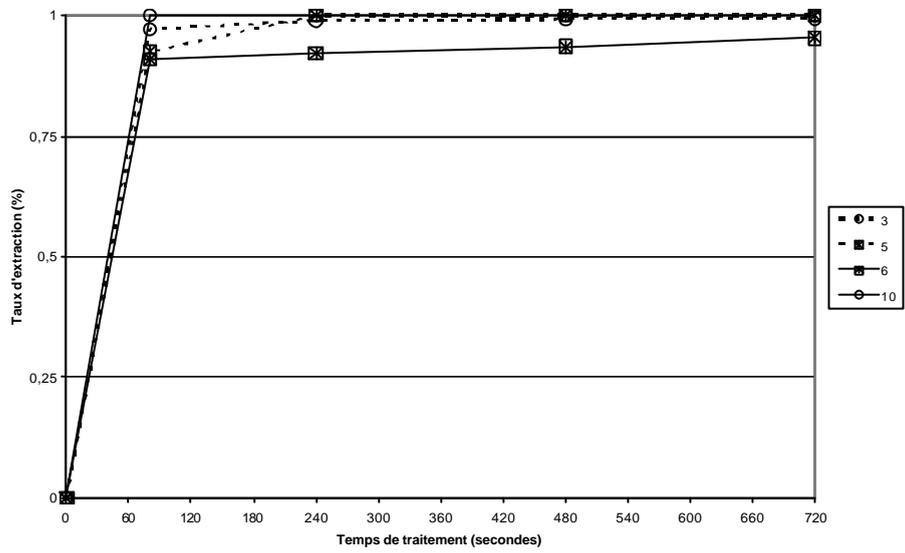
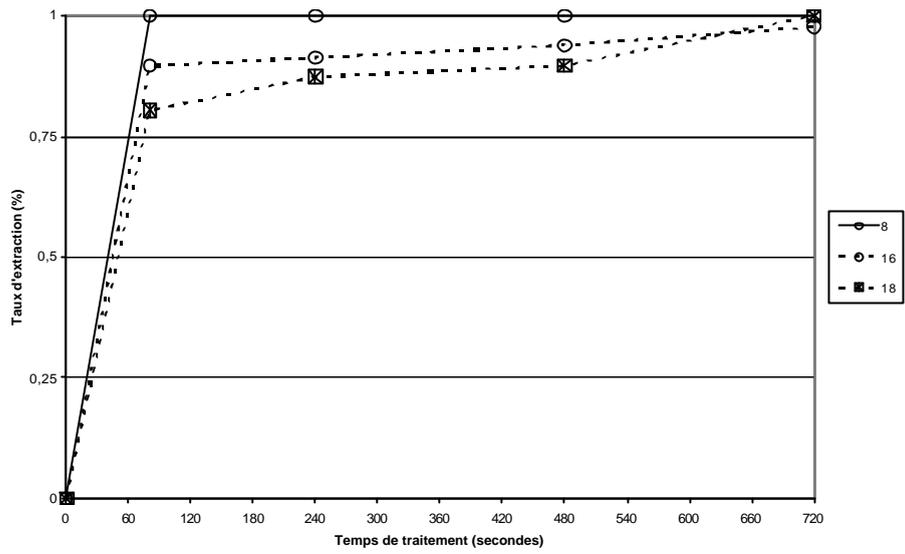
LAVANDIN 3 détente



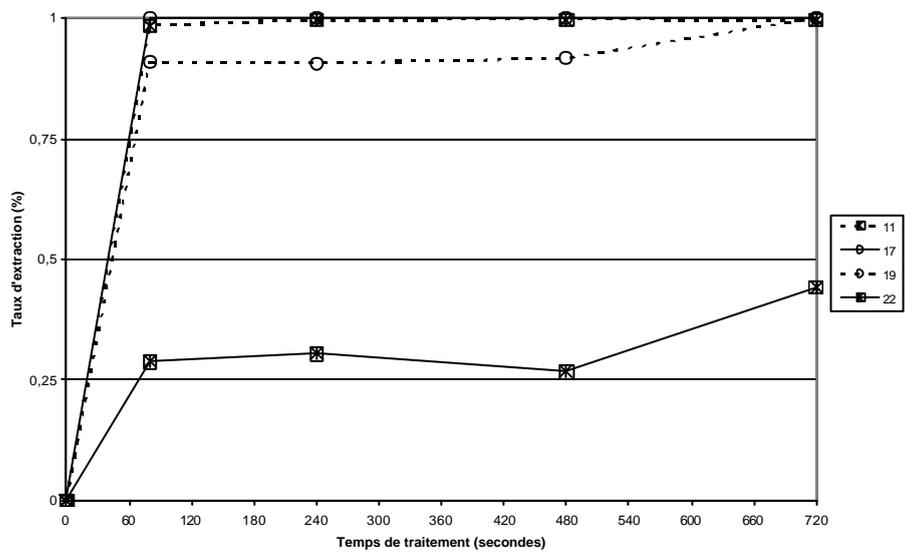
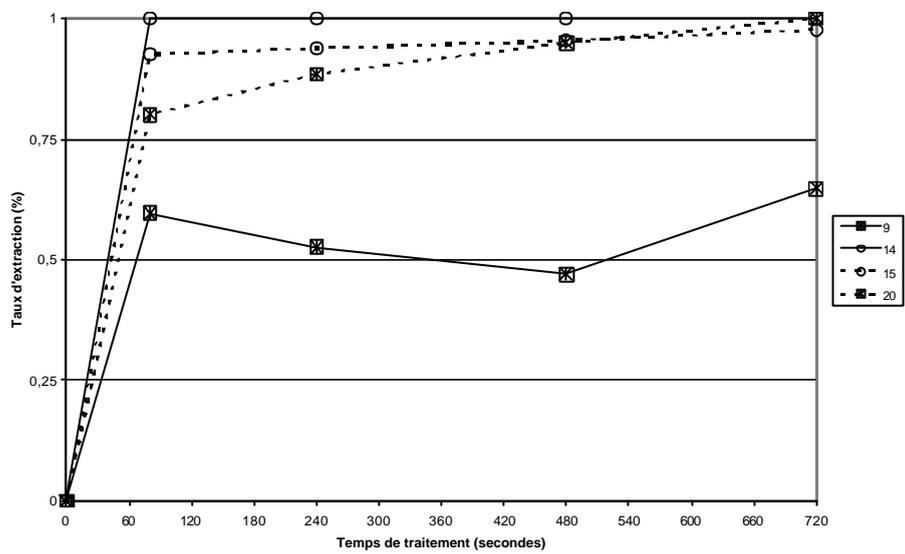
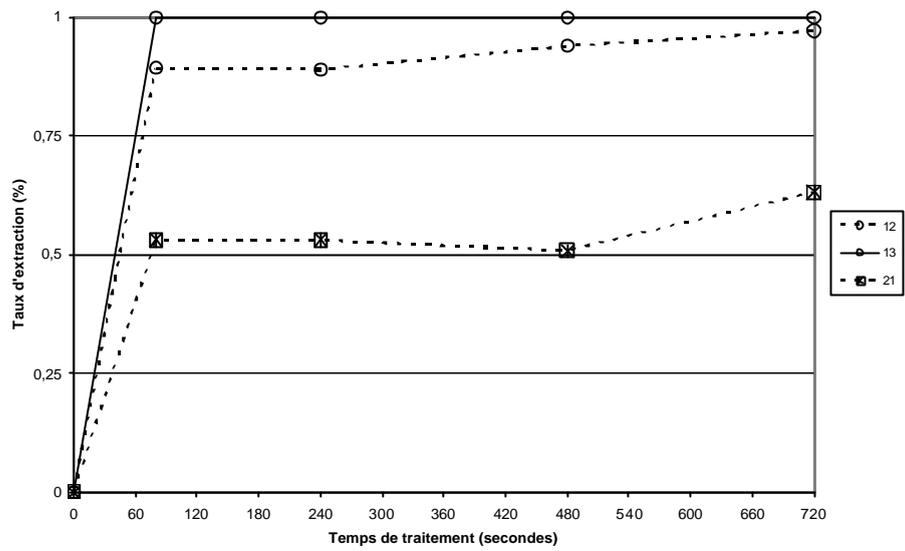
LAVANDIN 3 détente



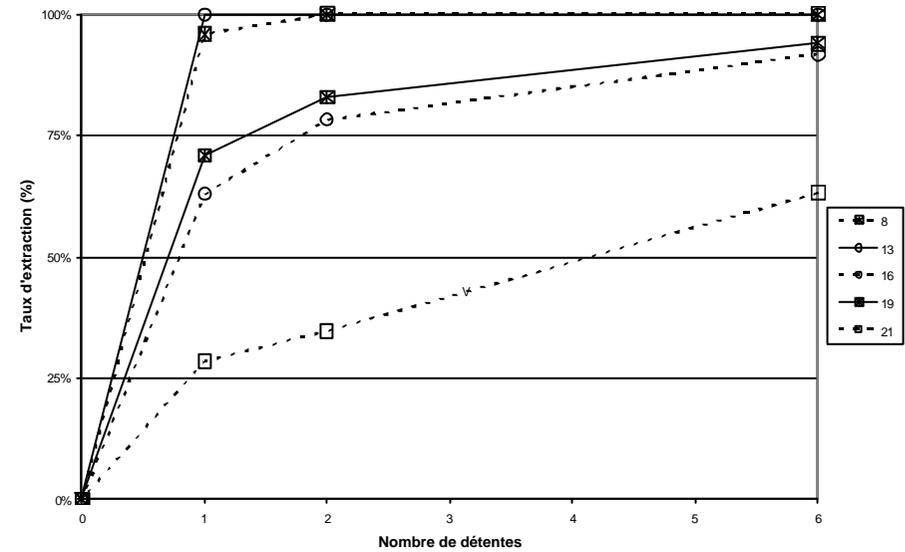
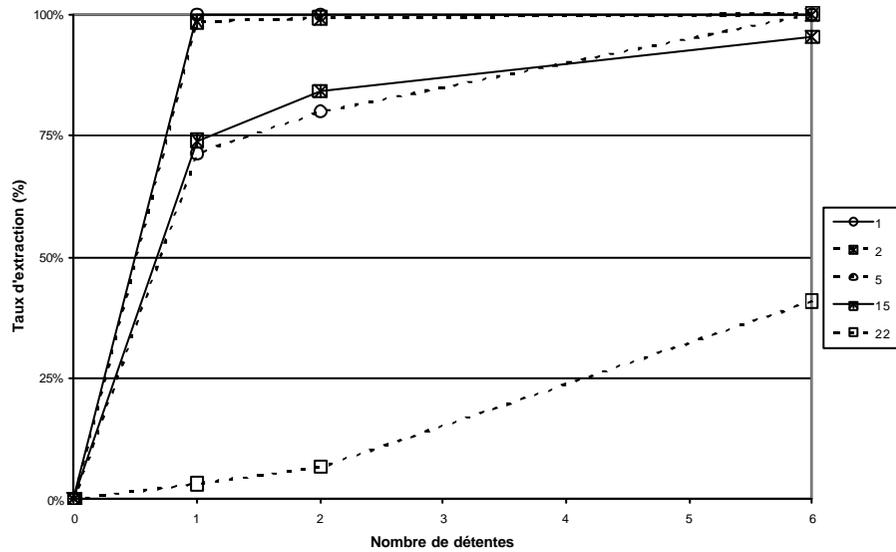
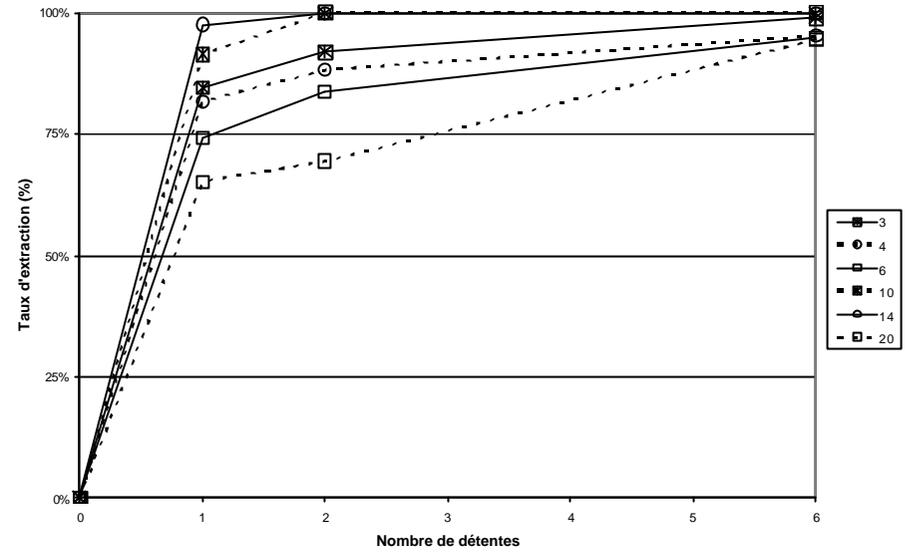
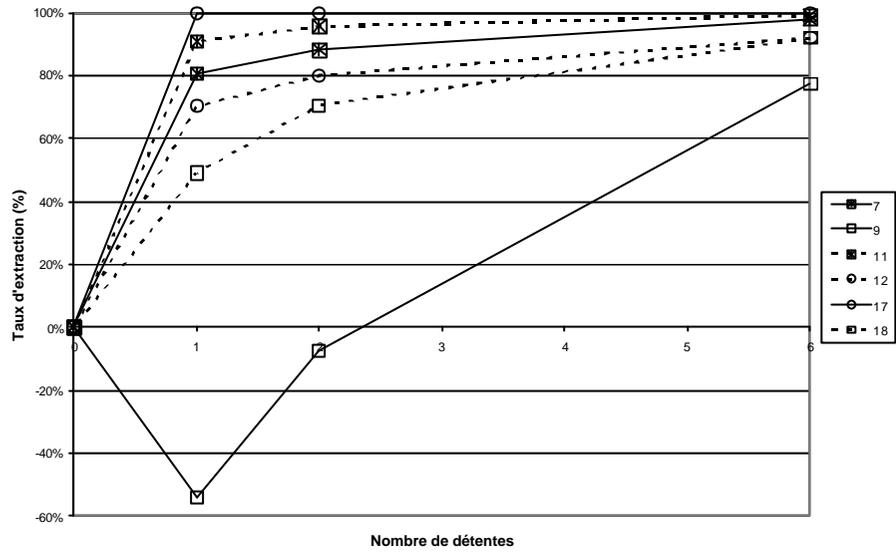
LAVANDIN 4 détente



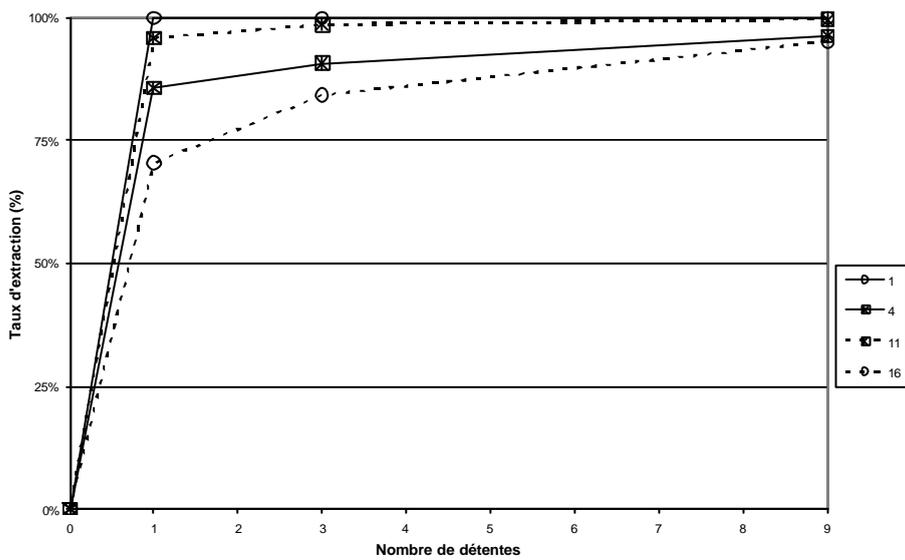
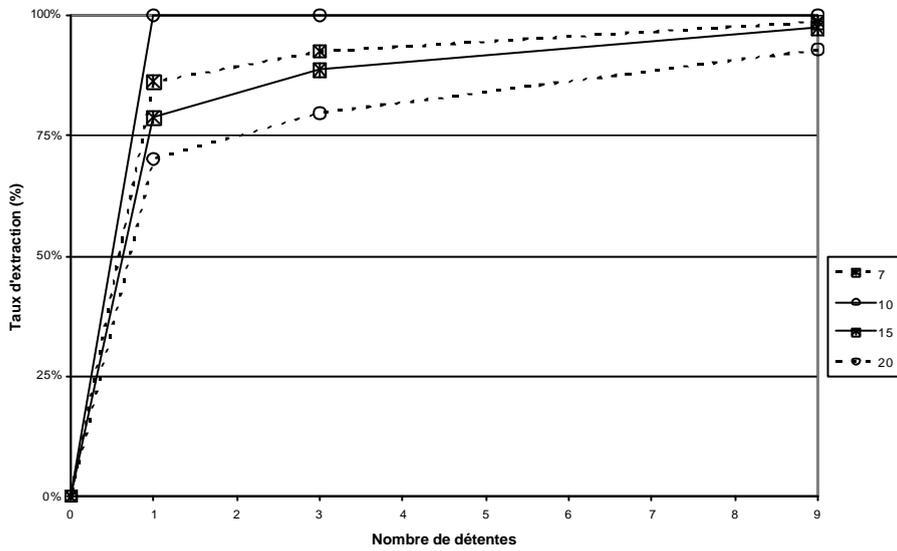
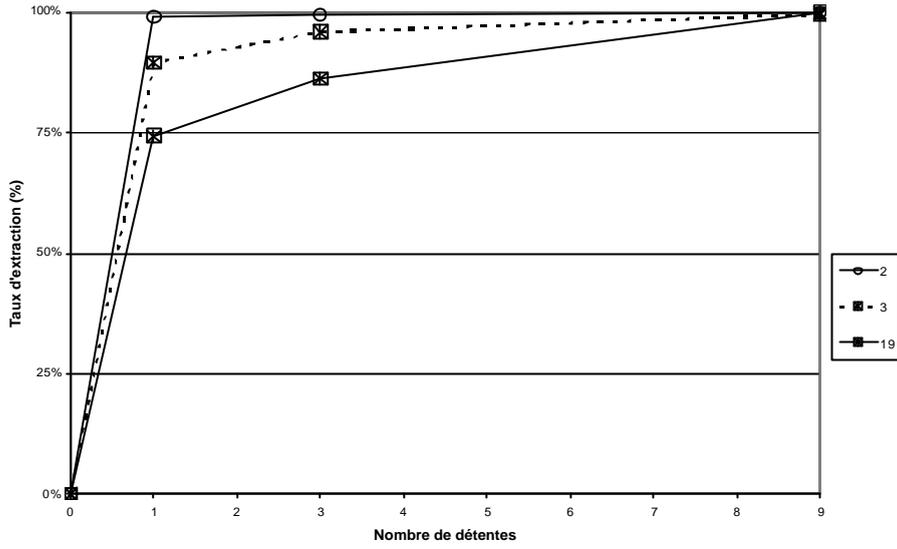
LAVANDIN 4 détente



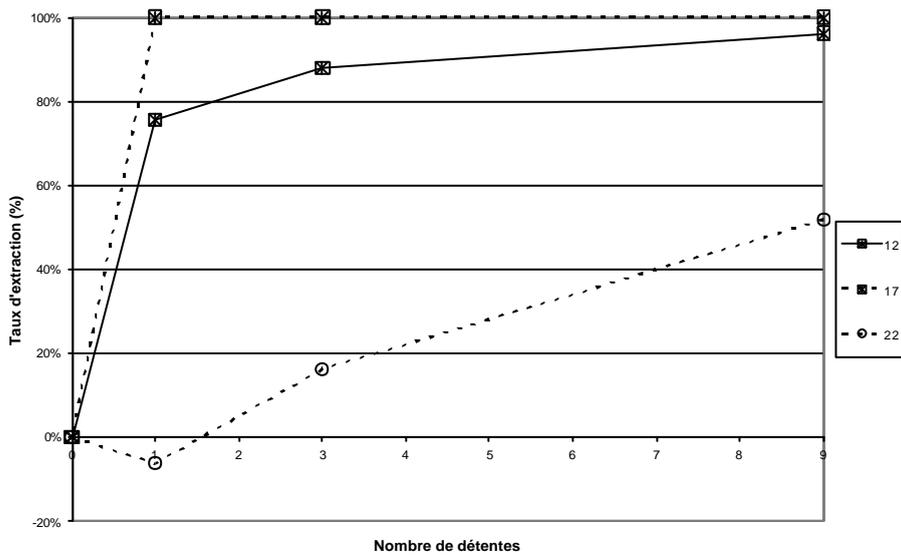
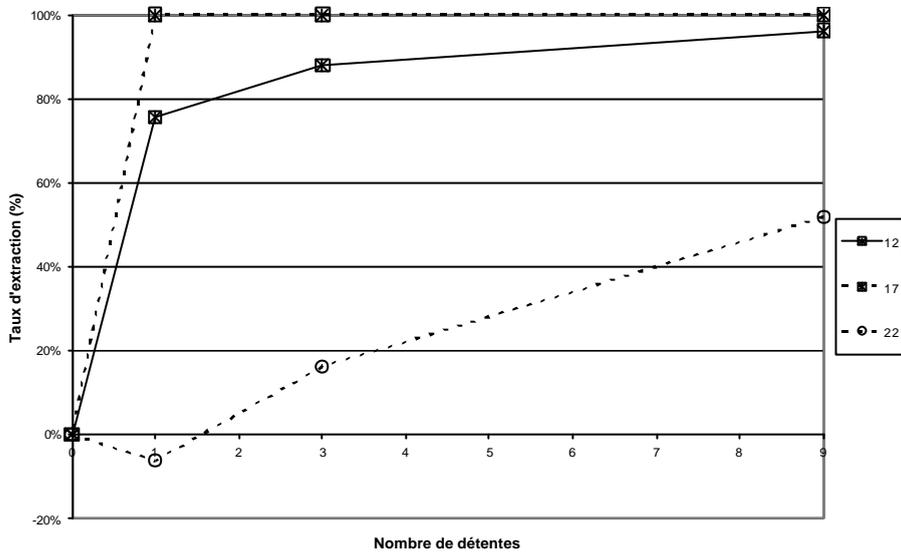
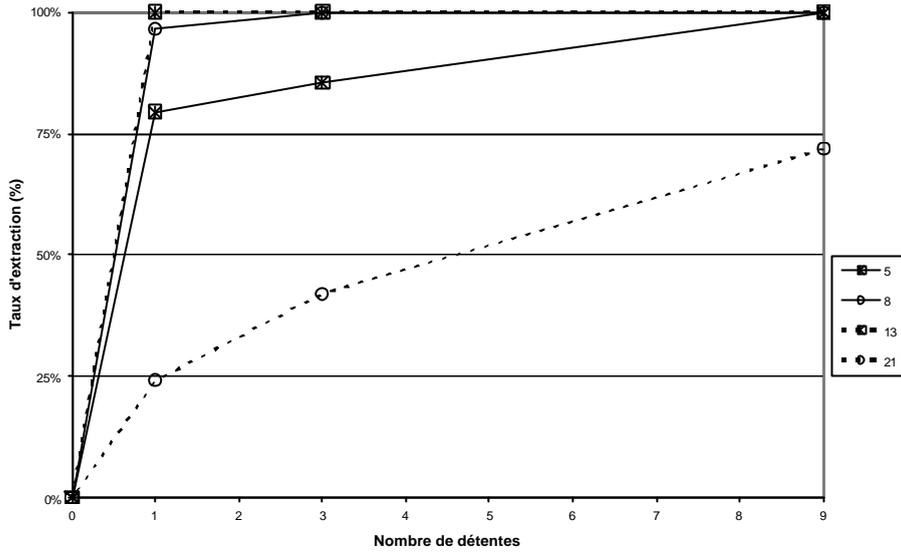
LAVANDIN Temps de traitement de 2 minutes



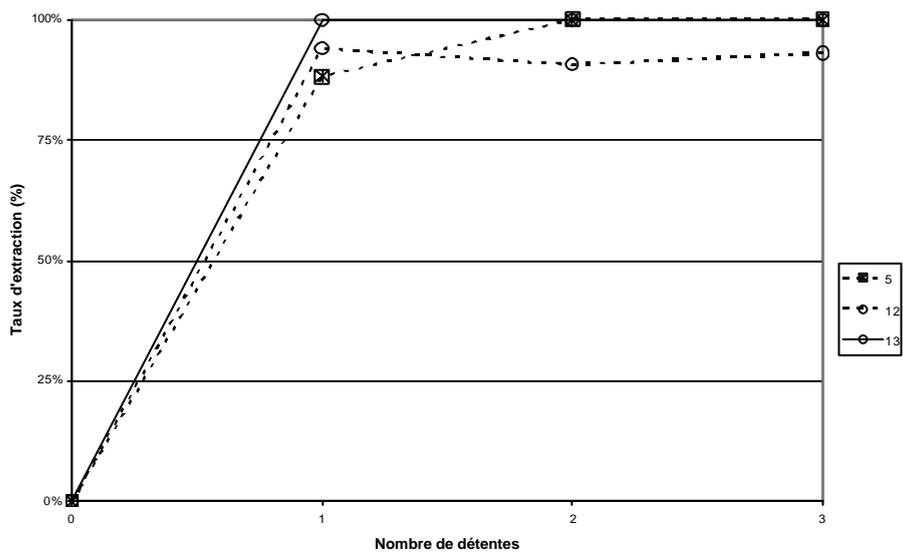
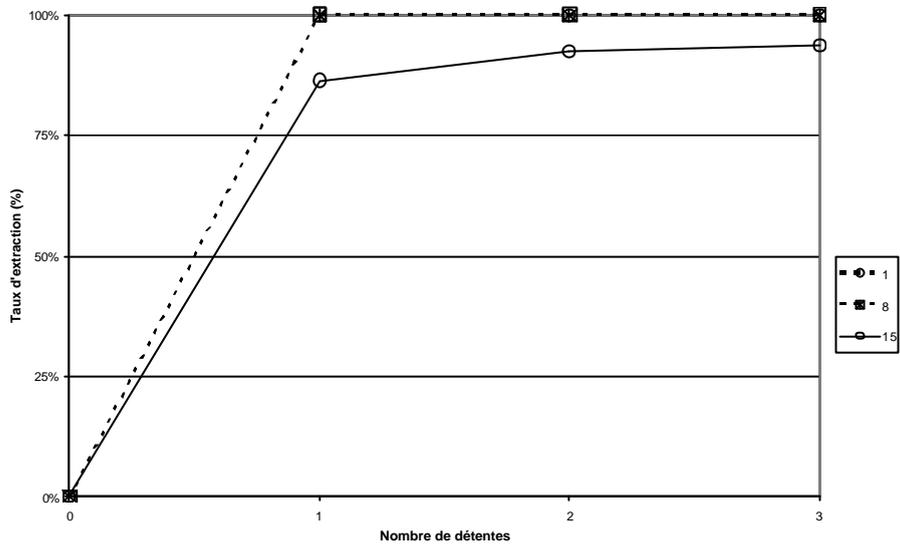
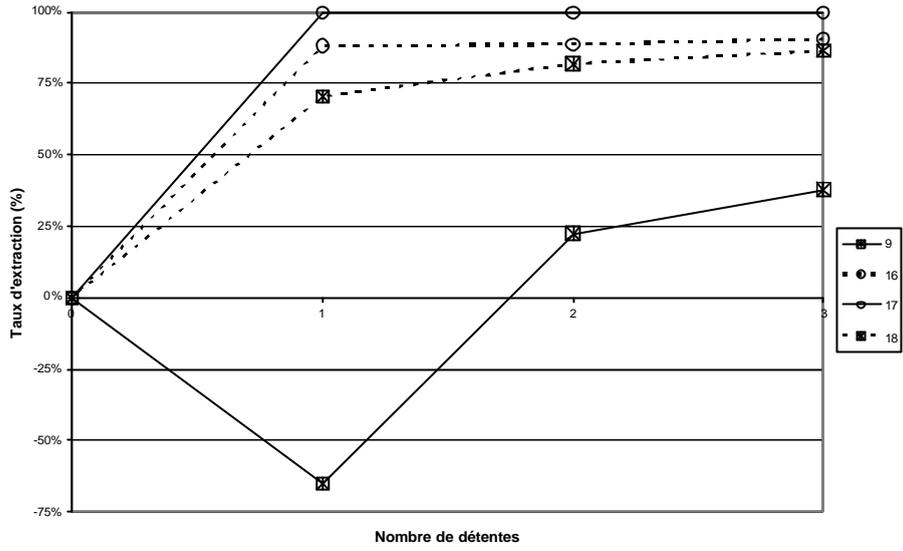
LAVANDIN Temps de traitement de 3 minutes



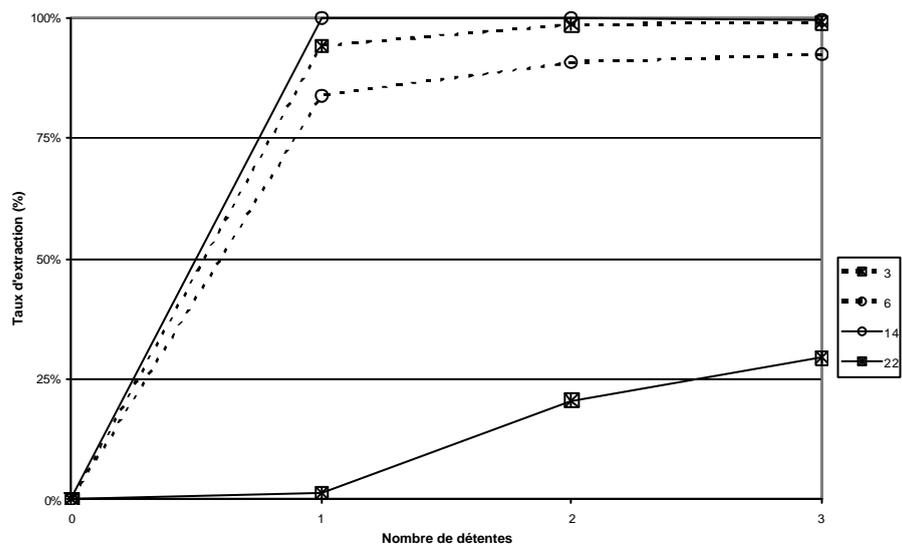
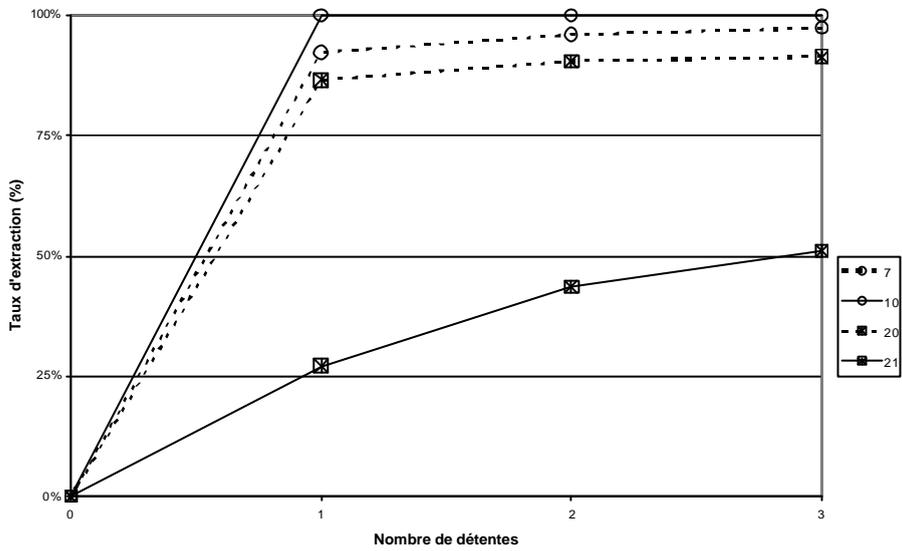
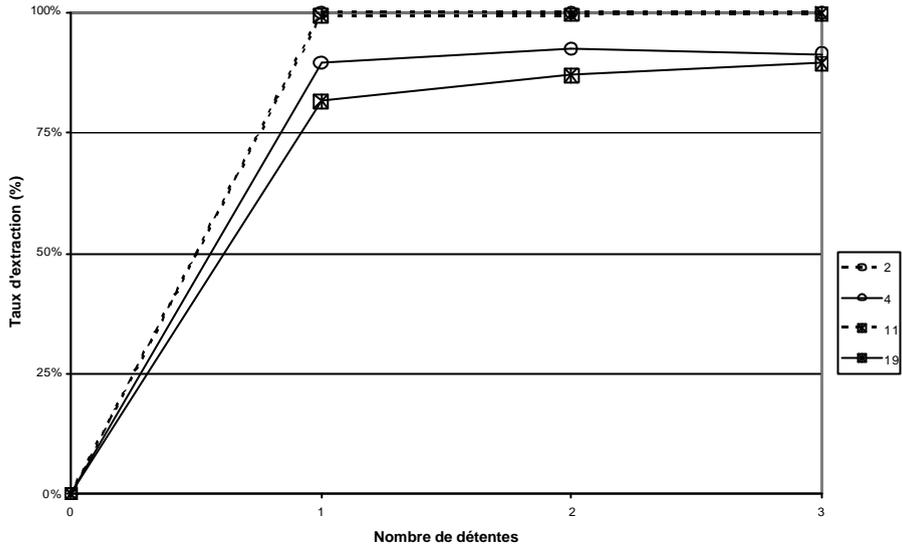
LAVANDIN Temps de traitement de 3 minutes



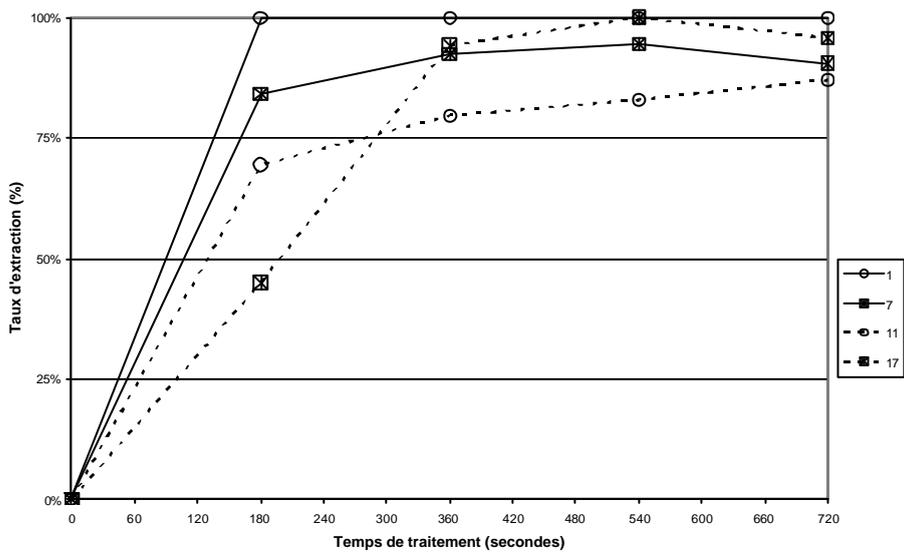
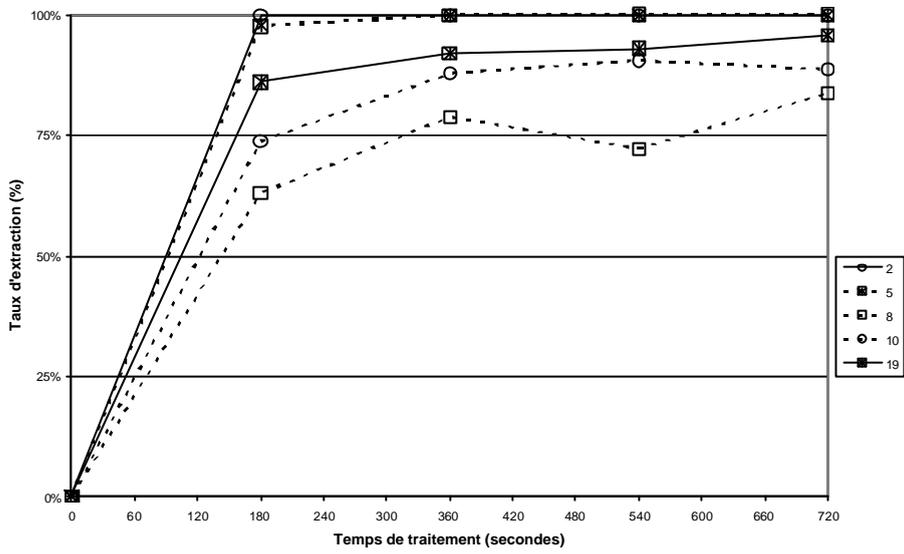
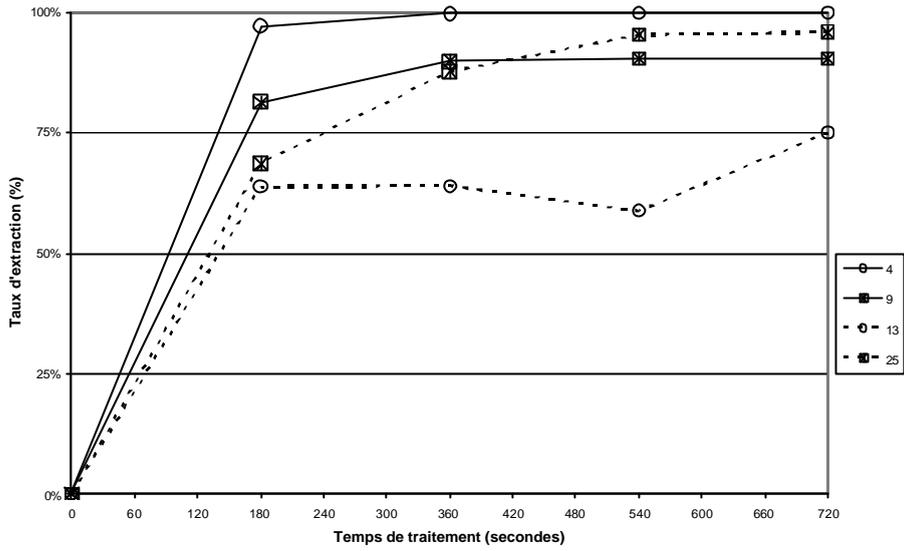
LAVANDIN Temps de traitement de 6 minutes



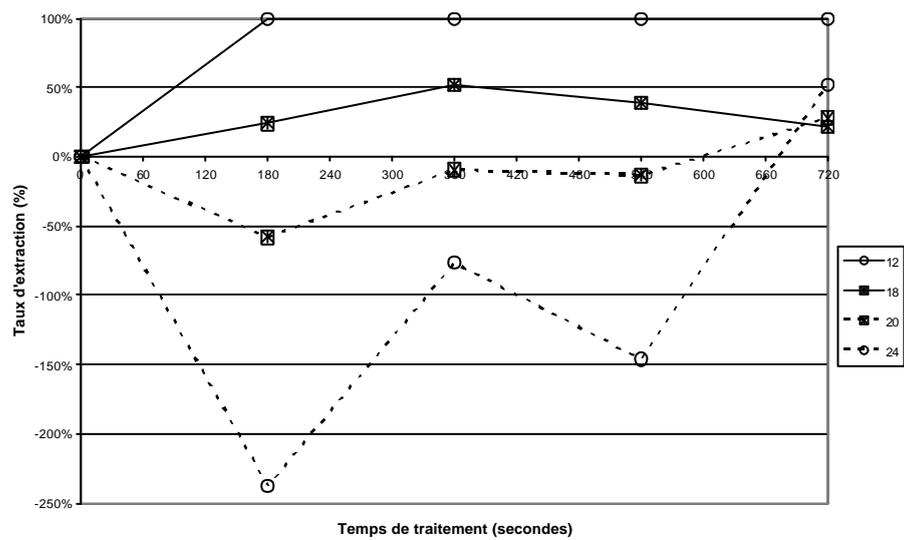
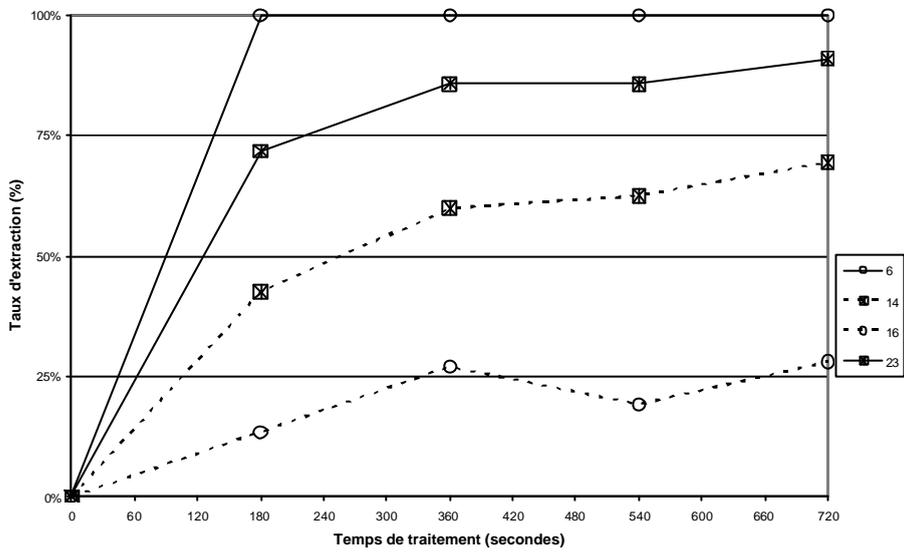
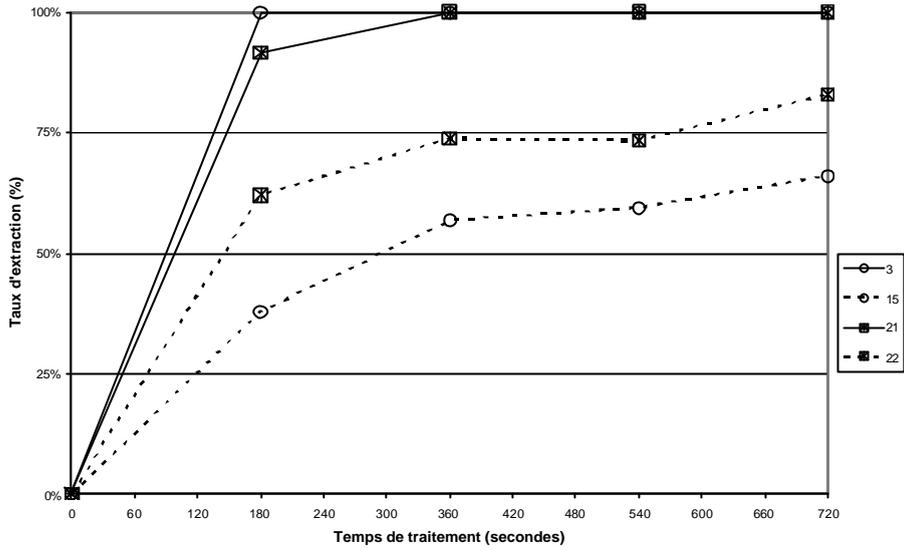
LAVANDIN Temps de traitement de 6 minutes



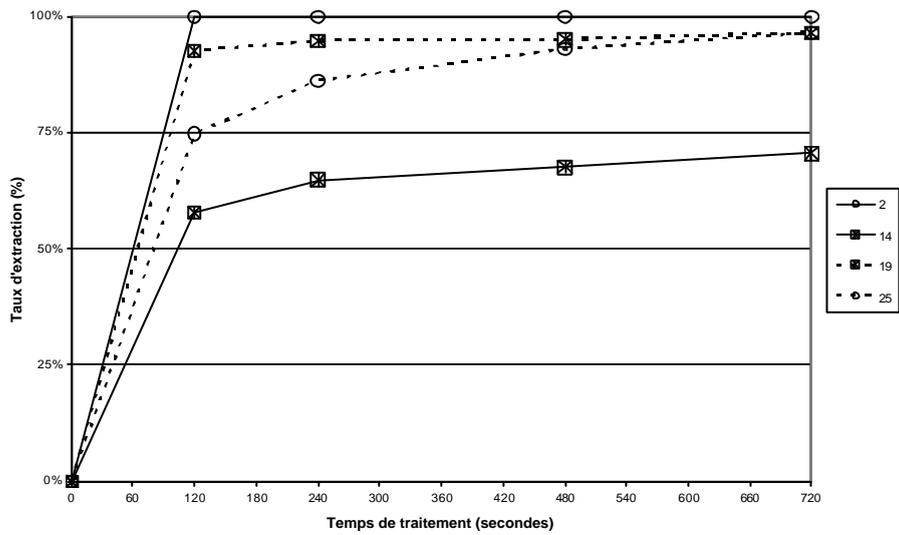
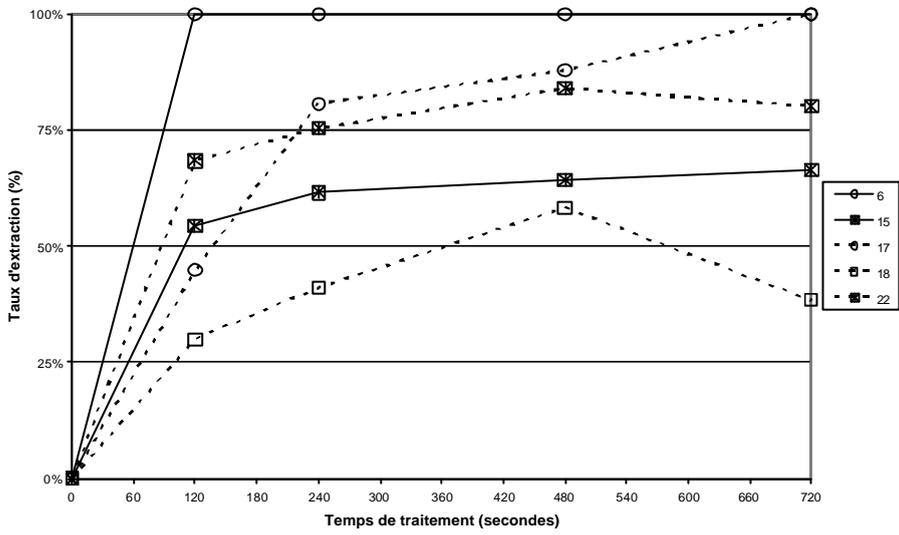
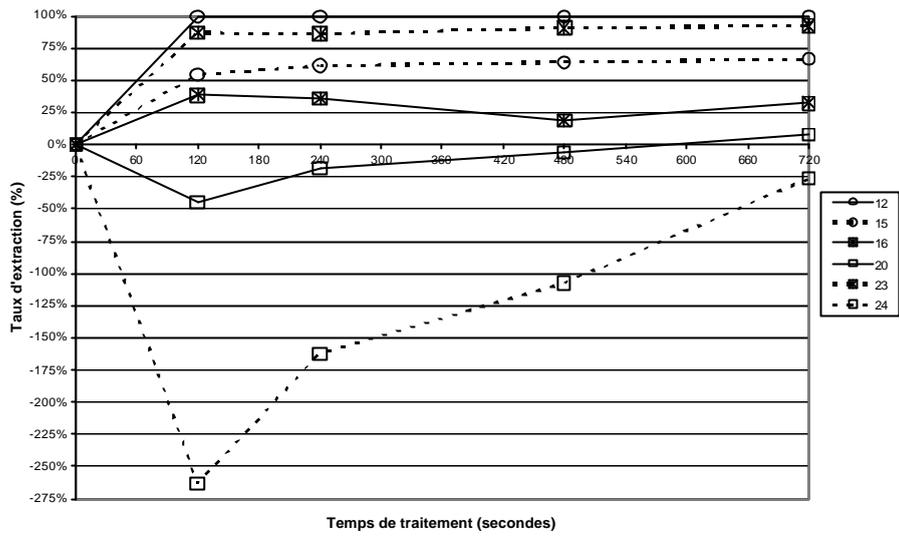
ORIGAN 3 détentes



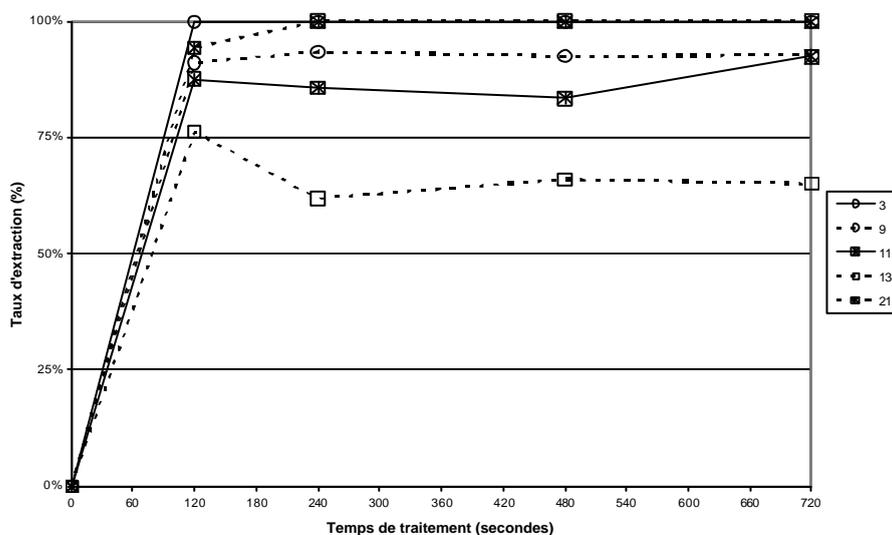
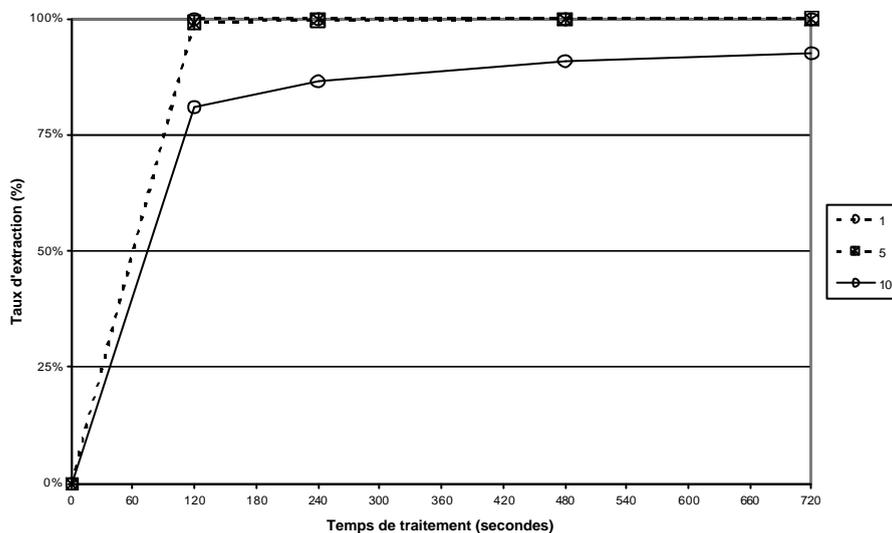
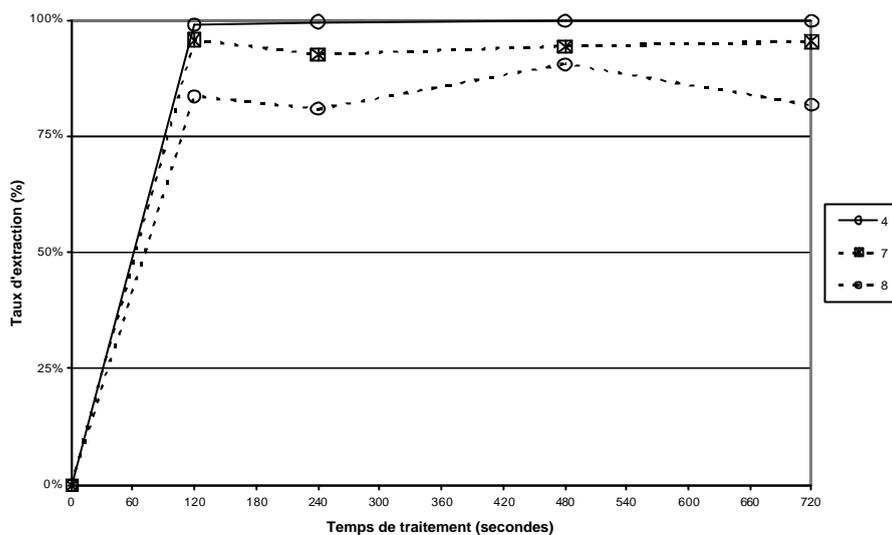
ORIGAN 3 détentes



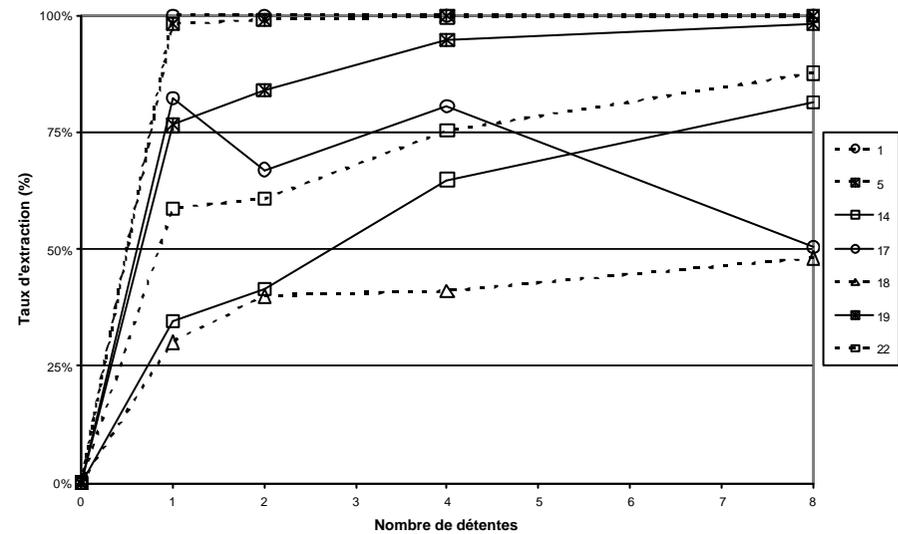
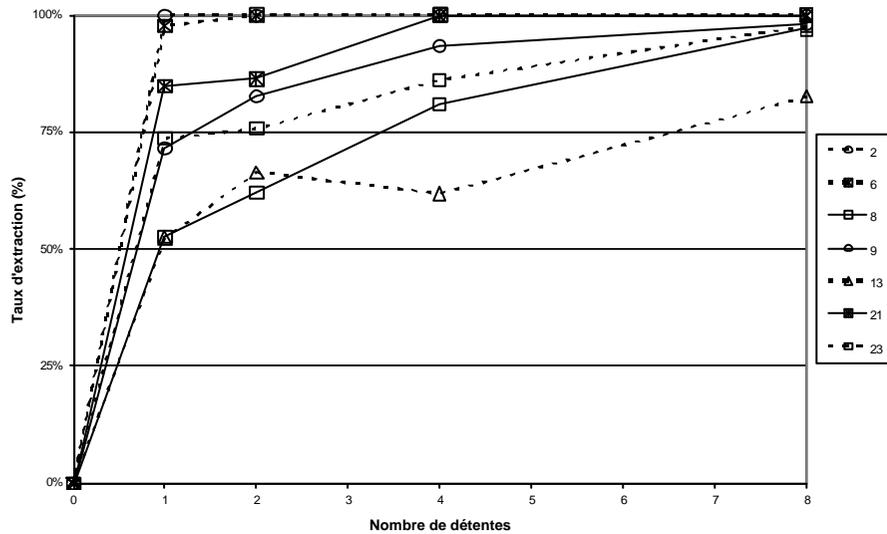
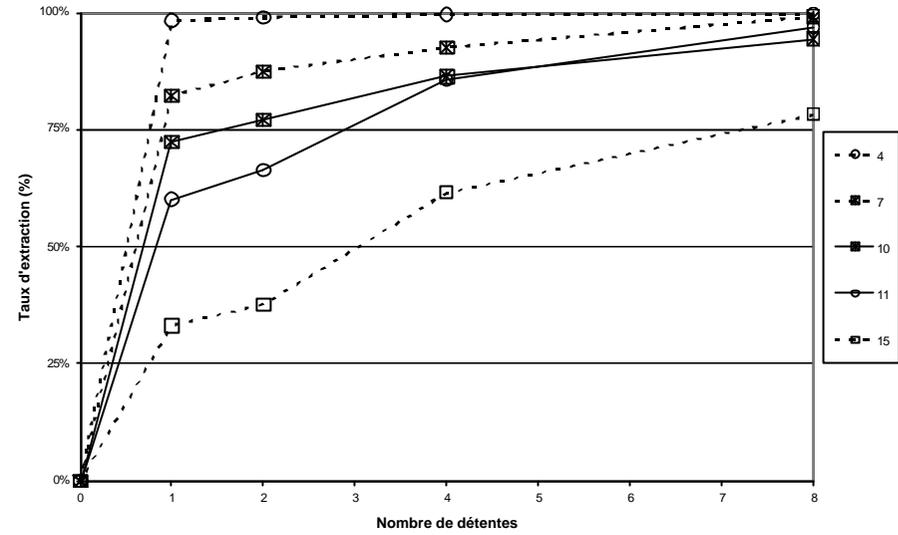
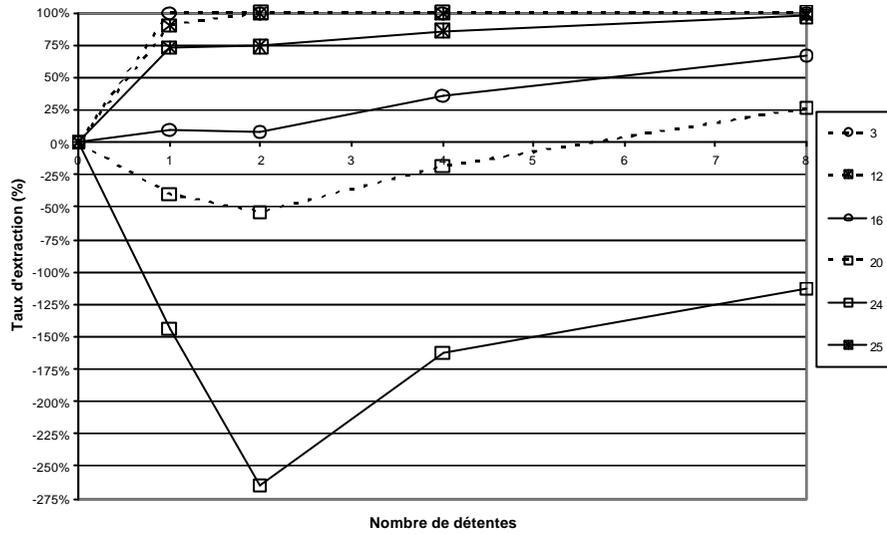
ORIGAN 4 détentes



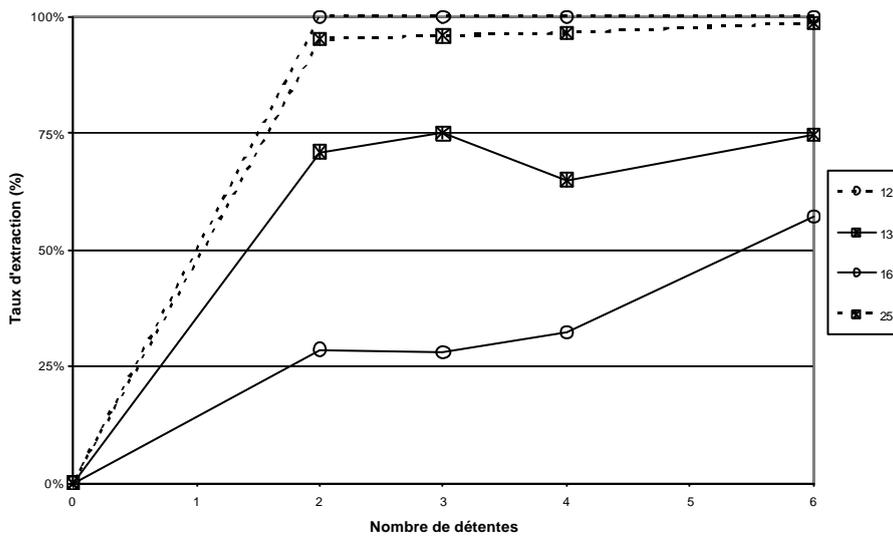
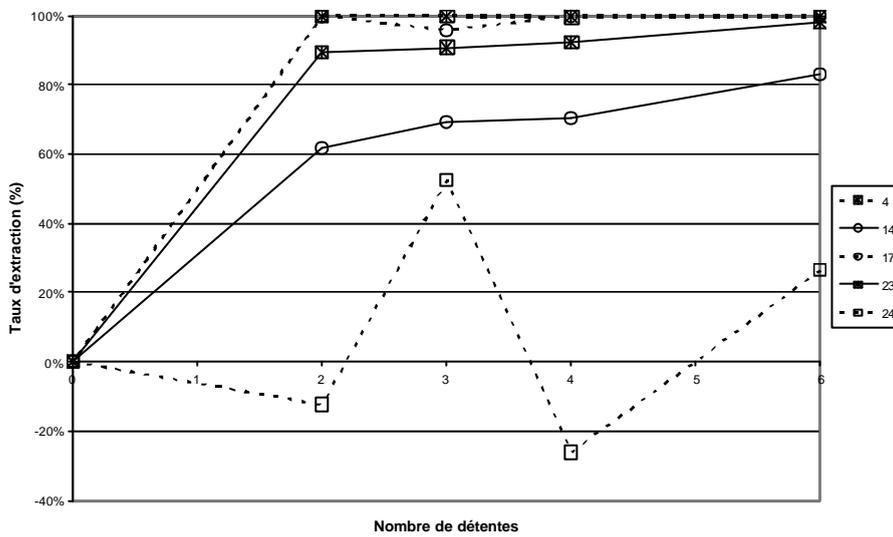
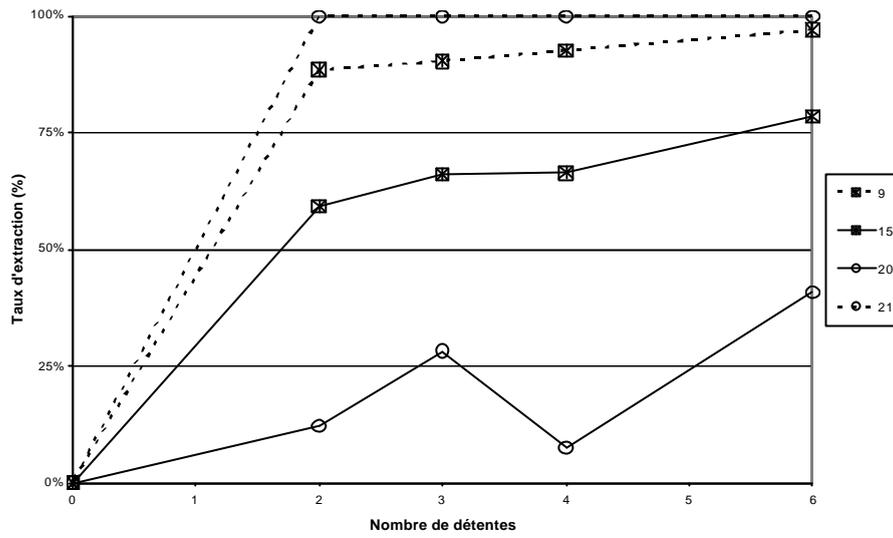
ORIGAN 4 détentes



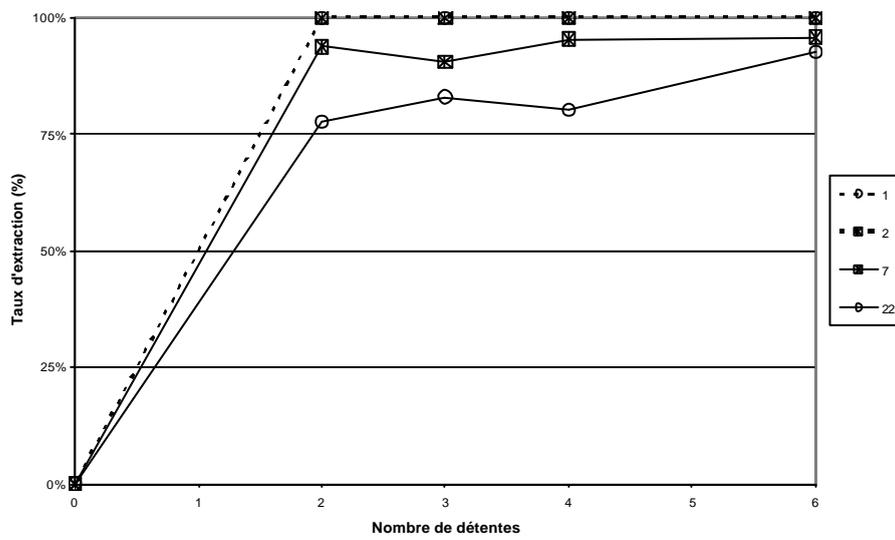
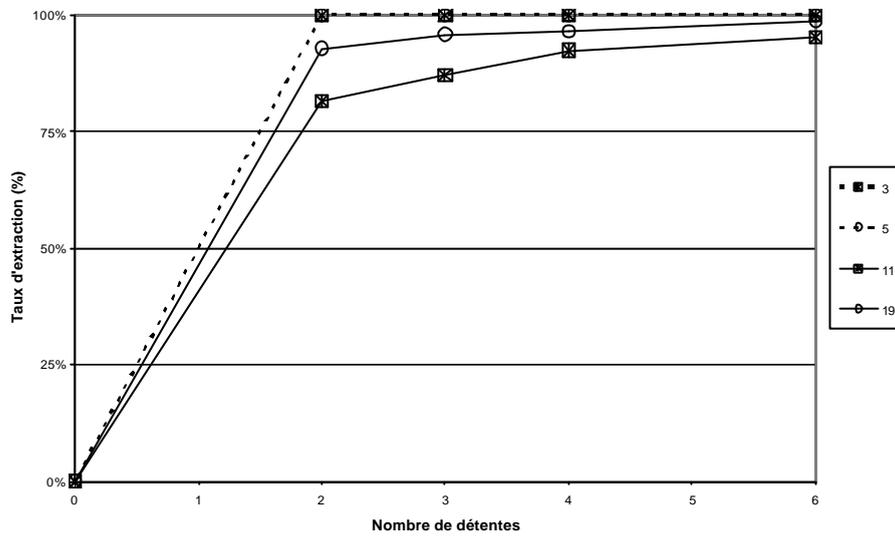
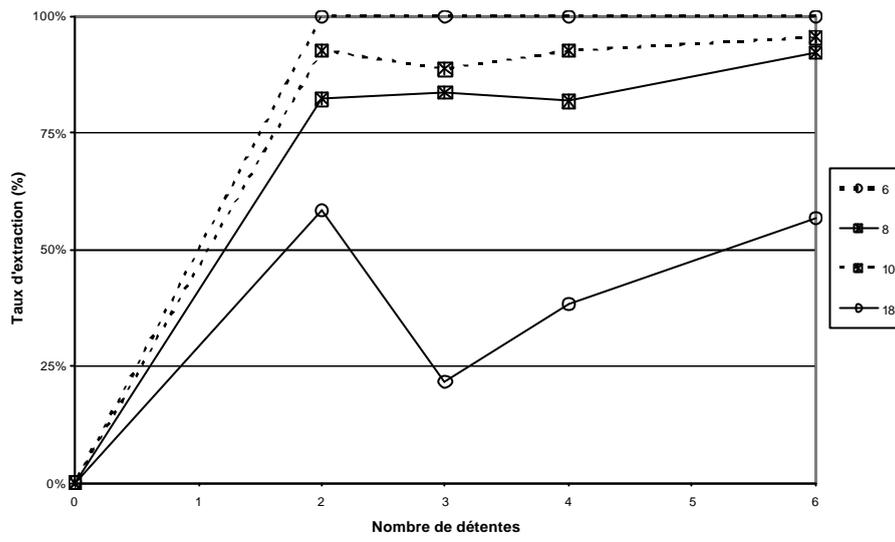
ORIGAN 4 minutes



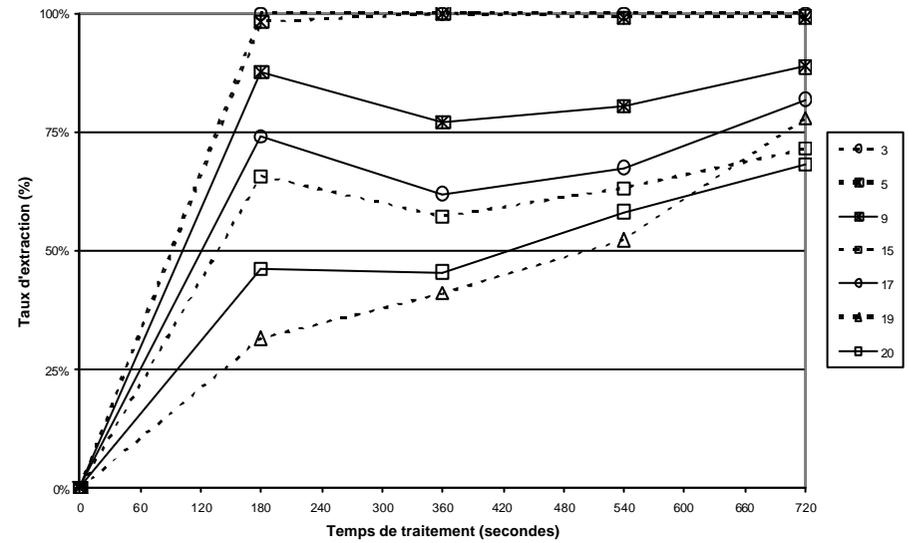
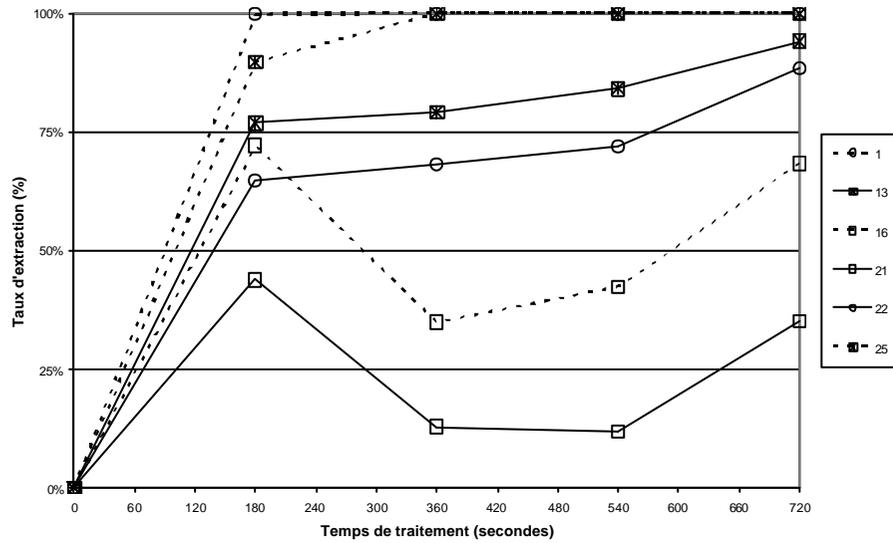
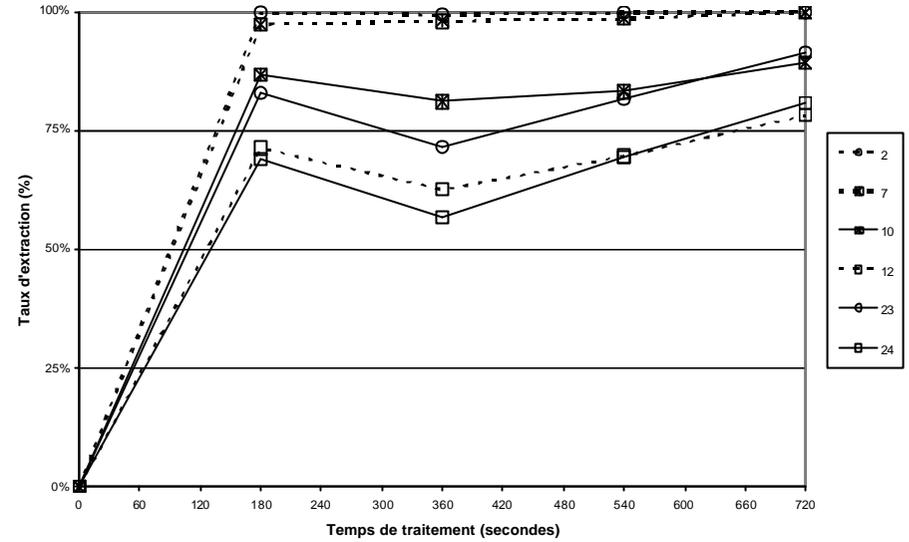
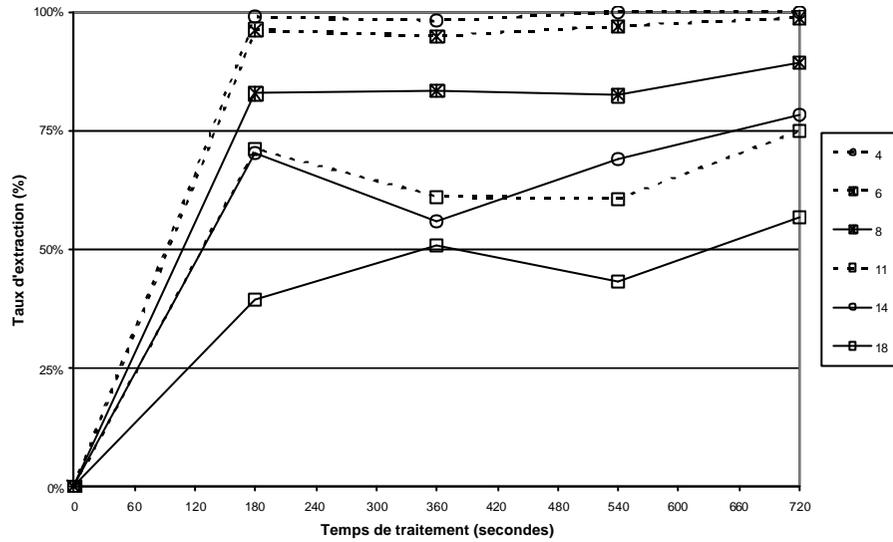
ORIGAN 12 minutes



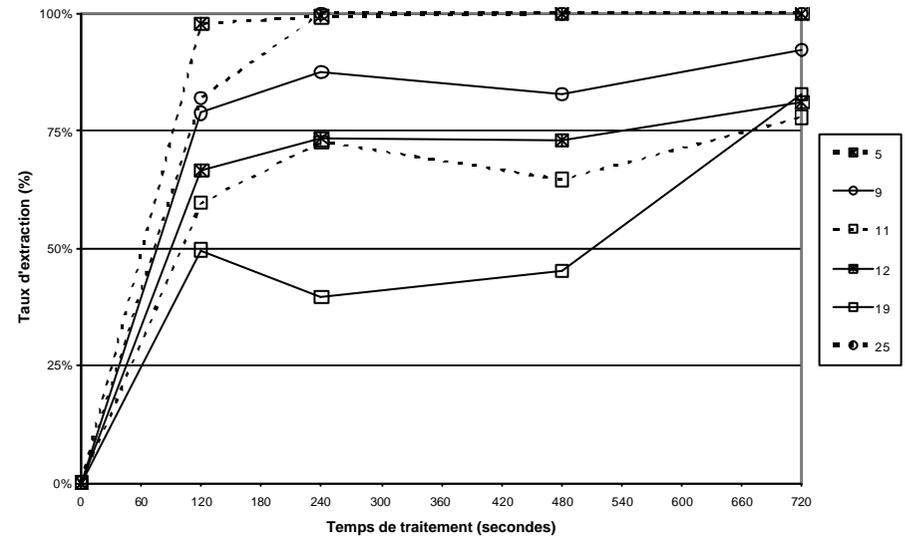
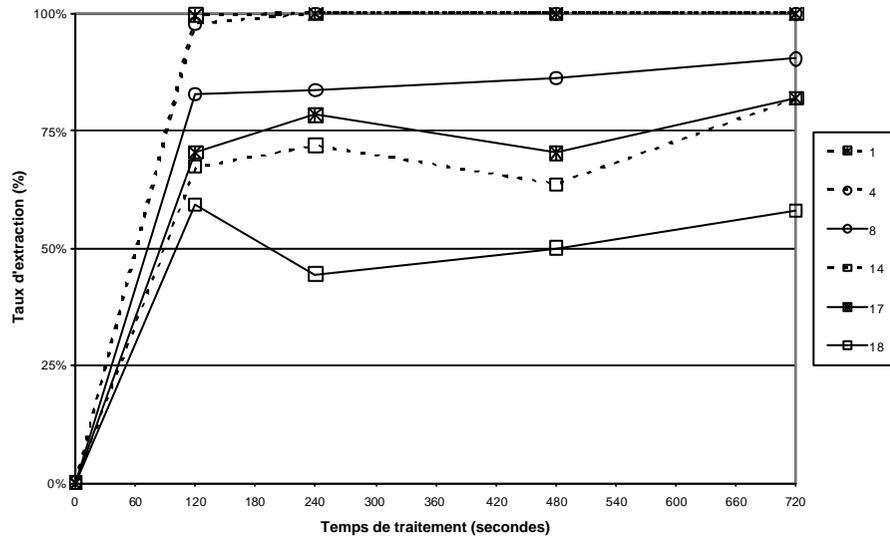
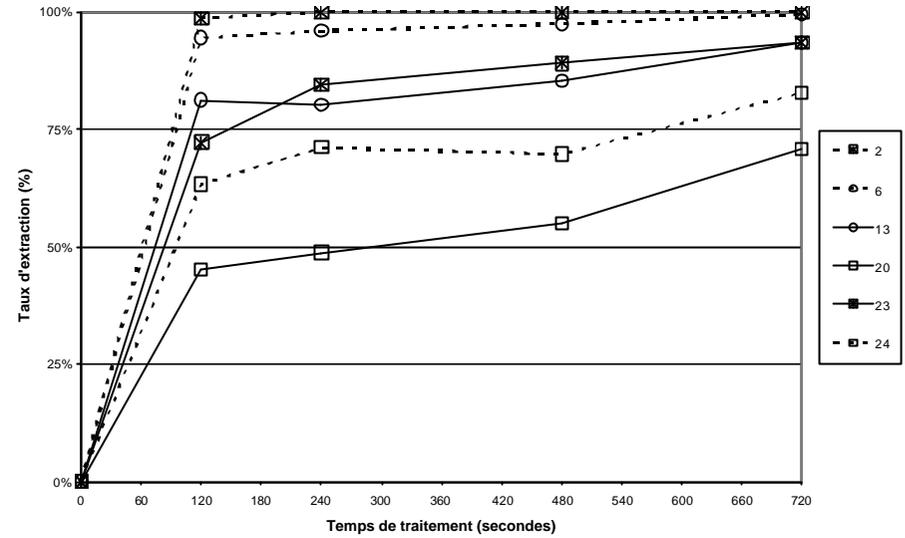
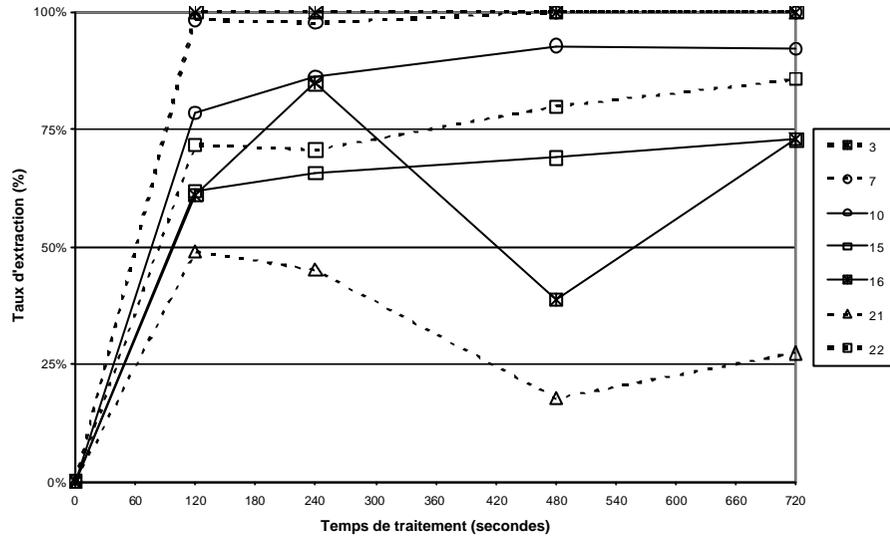
ORIGAN 12 minutes



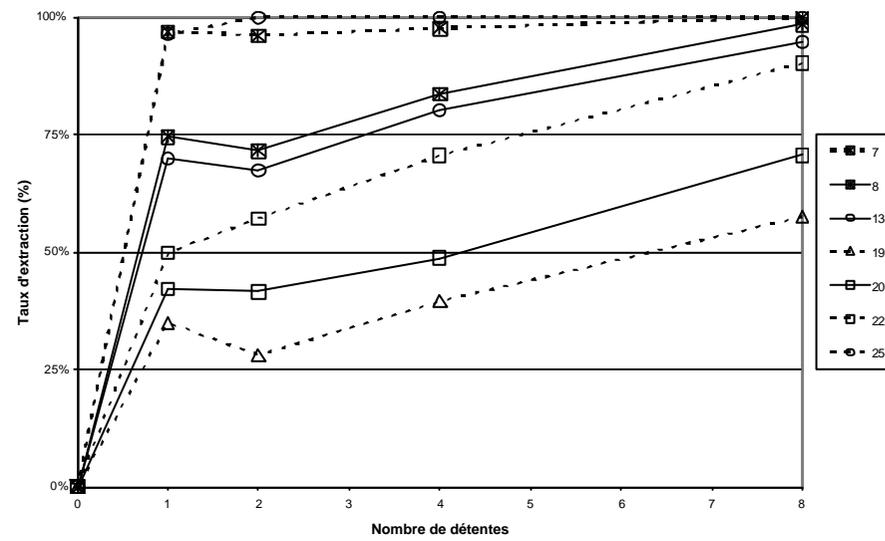
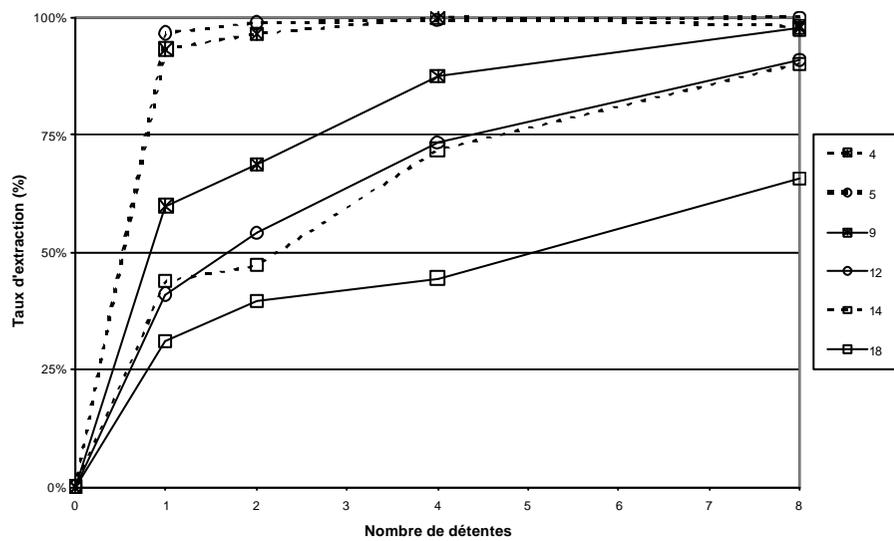
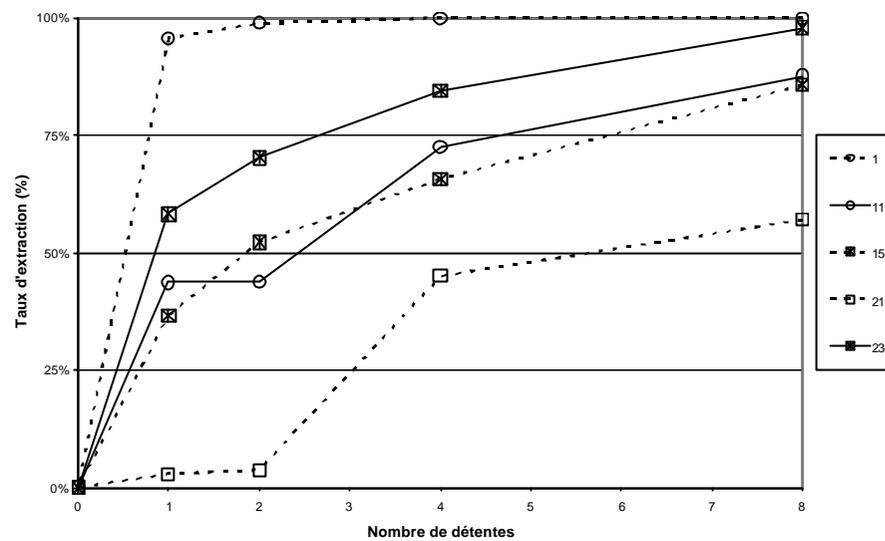
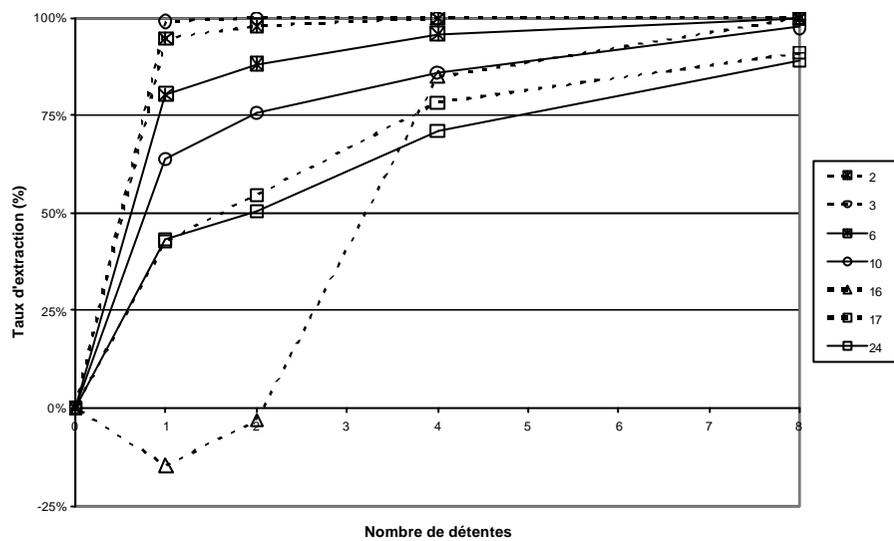
ROMARIN 3 détente



ROMARIN 4 détentes



ROMARIN 4 minutes



ROMARIN 12 minutes

