



HAL
open science

Etude de l'autovaporisation instantanée dans l'intensification de l'extraction de l'huile essentielle du bois de santal

Tassadit Issaadi-Hamitouche

► **To cite this version:**

Tassadit Issaadi-Hamitouche. Etude de l'autovaporisation instantanée dans l'intensification de l'extraction de l'huile essentielle du bois de santal. Génie des procédés. Université de La Rochelle, 2016. Français. NNT : 2016LAROS017 . tel-01674243

HAL Id: tel-01674243

<https://theses.hal.science/tel-01674243>

Submitted on 2 Jan 2018

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.

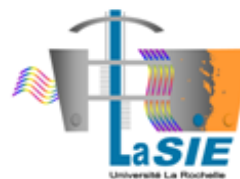
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE LA ROCHELLE

École Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux,
Mécanique, Énergétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour
l'Environnement (LaSIE) UMR CNRS 7356



THÈSE

présentée par

Tassadit ISSAADI-HAMITOUCHE

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de La Rochelle

« Discipline : Génie des Procédés »

Etude de l'autovaporisation instantanée dans l'intensification de l'extraction de l'huile essentielle du bois de santal

Thèse Soutenue le 06 Décembre 2016 devant le jury composé de :

ZIDOUNE Mohammed Nesreddine	Professeur Université de Mentouri, Constantine	Président du Jury
ARHALIASS Abdellah	Professeur IUT Saint Nazaire	Rapporteur
LANOISELLE Jean-Louis	Professeur Université Bretagne-sud	Rapporteur
ALLAF Tamara	Responsable R&D ABCAR-DICProcess,	Examinatrice
BESOMBES Colette	Maître de conférences, Université de La Rochelle	Co-Directrice de thèse
ALLAF Karim	Professeur Université de La Rochelle	Directeur de thèse

« L'homme vertueux doit imiter l'arbre de santal qui lorsqu'on l'abat, parfume la hache qui le frappe. » [Proverbe indien]

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) de l'université de La Rochelle. Je remercie son directeur, Professeur ***Abdelkrim AIT-MOKHTAR***, pour son accueil et ses encouragements.

J'adresse mes plus vifs sentiments de gratitude à mon directeur de thèse, Professeur ***Karim ALLAF***, celui qui m'a fait découvrir et aimer la recherche, il a toujours su me guider, m'épauler et me conseiller. J'ai pu apprécier ses compétences professionnelles ainsi que ses qualités humaines. Un immense merci également à sa femme ***Vincenta***.

Mes plus sincères remerciements à ***Mme Colette BESOMBES***, co-directrice de ma thèse, pour sa bonne volonté, sa patience, sa présence et ses précieux conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude aux Professeurs ***Abdellah ARHALIASS***, ***Jean-Louis LANOISELLÉ***, et ***Mohammed Nesreddine ZIDOUNE***, et Mme ***Tamara ALLAF*** d'avoir 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.

Je tiens aussi à remercier le Professeur ***Rafik BELARBI*** chef de département Génie Civil, de m'avoir donné l'opportunité d'enseigner, et Mme ***Zoulikha Maache-Rezzoug***, pour son aide et son soutien, en tant que Professeur référent pendant mes années d'enseignements.

J'adresse mes remerciements tout particuliers à ***Antony*** et ***Armelle*** pour leurs aides précieuses et leurs conseils techniques. Je remercie également l'ensemble du personnel administratif du LaSIE et de l'école doctorale : ***Karine, Nadine, Camille, Martine, Isabelle*** et ***Jennifer*** ainsi qu'***Egle Conforto*** du Centre Commun d'Analyses de La Rochelle, pour les images en microscopie électronique à balayage.

Je tiens à remercier mes collègues et amis : ***Lila, Imane, Amel, Wafa, Fanar, Cyrine, Inès, Thu Ha, Maritza, Carmen, Amal, Jana, Constance, Mohammed*** pour leur bonne humeur et leur soutien tout au long de ce travail.

J'exprime tout mon amour à mes chers ***parents*** qui m'ont toujours encouragé et soutenu au cours de ces longues années d'études, malgré la distance qui nous sépare. Merci de m'avoir permis d'être ce que je suis et m'avoir donné la liberté nécessaire à la poursuite de mes rêves, et pour la confiance qu'ils m'ont toujours accordé. A mes sœurs ***Touma, Sara, Yasmine, Ghaya*** et mon frère ***Madani***, je vous adresse un immense merci d'avoir toujours été présents pour moi, dans les bons mais surtout dans les périodes les plus délicates, et pour m'avoir fait partager votre joie de vivre, malgré la distance.

Je remercie tout particulièrement mon mari **Nabil** de m'avoir soutenu et patiemment réconforté et encouragé durant ces trois années, qui ne pourront que rester inoubliables pour nous. Il a su trouver les mots et la douceur pour m'amener à exprimer mon rêve.

Je ne saurai jamais assez remercier toute ma famille, et ma belle-famille en particulier mes **beaux-parents, mes belles sœurs, mes beaux-frères, mes cousines et cousins, Tantes et Oncles** pour l'amour qu'ils ont témoigné à mon égard.

Enfin, ne pouvant citer tous ceux et celles qui m'ont été d'un apport petit ou grand, je leurs adresse mes remerciements les plus sincère

Table des matières

Table des matières	v
Liste des tableaux	ix
Liste des figures	xi
Résumé	1
Abstract	3
Nomenclature	5
Introduction générale	9
CHAPITRE I. Analyse bibliographique	13
I.1. Les huiles essentielles	14
I.1.1. HISTORIQUE ET ORIGINE.....	14
I.1.2. DEFINITIONS ET GENERALITES	15
I.1.3. LOCALISATION DES HUILES ESSENTIELLES DANS LA PLANTE.....	16
I.1.4. LA COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES	16
I.1.4.1. <i>Les terpénoïdes</i>	17
I.1.4.2. <i>Composés aromatiques</i>	17
I.1.5. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES ESSENTIELLES.....	17
I.1.6. LES FACTEURS DE VARIABILITE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES	18
I.1.6.1. <i>Origine intrinsèque</i>	18
I.1.6.2. <i>Origine extrinsèque</i>	19
I.1.7. LES UTILISATIONS DES HUILES ESSENTIELLES	20
I.1.7.1. <i>Industries pharmaceutiques et médecine douce</i>	20
I.1.7.2. <i>Industries alimentaires</i>	21
I.1.7.3. <i>Parfumerie et cosmétologie</i>	21
I.1.8. TOXICITE DES HUILES ESSENTIELLES.....	21
I.1.9. CRITERES DE QUALITE D'UNE HUILE ESSENTIELLE.....	22
I.1.10. SITUATION ECONOMIQUE DES HUILES ESSENTIELLES.....	23
I.2. Procédés d'extraction des huiles essentielles et des molécules aromatiques	23
I.2.1. INTRODUCTION.....	23
I.2.2. CHOIX DE LA METHODE D'EXTRACTION.....	24
I.2.3. METHODES CONVENTIONNELLES D'EXTRACTION.....	24
I.2.3.1. <i>La distillation des plantes aromatiques</i>	24
I.2.3.1.1. La vapo-hydrodistillation	26
I.2.3.1.2. L'hydrodistillation.....	27
I.2.3.1.3. Hydrodiffusion	28
I.2.3.1.4. Distillation sèche	29
I.2.3.2. <i>Technique de l'enfleurage</i>	29
I.2.3.2.1. L'enfleurage à froid.....	30
I.2.3.2.2. L'enfleurage à chaud	30

I.2.3.3.	<i>Extraction par solvant organique</i>	31
I.2.3.4.	<i>Expression à froid</i>	33
I.2.4.	EXTRACTION PAR DES TECHNIQUES INNOVANTES.....	34
I.2.4.1.	<i>Extraction par des fluides à l'état supercritique (Supercritical Fluid Extraction SFE)</i>	34
I.2.4.2.	<i>Extraction par ultrasons</i>	37
I.2.4.3.	<i>Extraction assistée par micro-ondes</i>	38
I.2.4.3.1.	Intérêt des micro-ondes	38
I.2.4.3.2.	Hydrodistillation assistée par micro-ondes.....	40
I.2.4.3.3.	Hydrodistillation par micro-ondes sous pression réduite.....	41
I.2.4.3.4.	Extraction par solvant assistée par micro-ondes.....	43
I.2.4.3.5.	Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité	44
I.2.4.4.	<i>Détente instantanée contrôlée (DIC)</i>	45
I.3.	LE BOIS DE SANTAL	46
I.3.1.	HISTORIQUE.....	46
I.3.2.	DESCRIPTION BOTANIQUE ET ORIGINES.....	48
I.3.3.	L'HUILE ESSENTIELLE	51
I.3.3.1.	<i>Obtention</i>	51
I.3.3.2.	<i>Composition chimique de l'huile essentielle du bois de santal</i>	52
I.3.4.	CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES	56
I.3.5.	UTILISATIONS.....	56
I.3.6.	PRODUCTION ET SITUATION ECONOMIQUE.....	57
CHAPITRE II.	Approche fondamentale de l'interaction solide-fluide	61
II.1.	Matériaux poreux	62
II.1.1.	STRUCTURE CARACTERISTIQUE DES MATERIAUX POREUX	62
II.1.1.1.	<i>Masse volumique</i>	62
II.1.1.2.	<i>Porosité</i>	62
II.1.1.3.	<i>Tortuosité</i>	63
II.1.2.	LES PROPRIETES FONCTIONNELLES DES MATERIAUX POREUX	63
II.1.2.1.	<i>Propriétés thermiques</i>	63
II.1.2.1.1.	Conductivité thermique.....	63
II.1.2.1.2.	Chaleur spécifique.....	65
II.1.2.1.3.	Diffusivité thermique effective.....	65
II.1.2.2.	<i>Propriétés hydriques</i>	65
II.1.2.2.1.	Isotherme d'adsorption et de désorption	65
II.1.2.3.	<i>Transfert de matière</i>	67
II.2.	Volatilité	68
II.2.1.	PRESSION DE VAPEUR ET TEMPERATURE D'EBULLITION.....	68
II.2.2.	VOLATILITE RELATIVE	69
II.3.	Présentation générale du phénomène d'extraction des huiles essentielles	70
II.3.1.	PROCESSUS DE TRANSFERT EXTERNE.....	72
II.3.1.1.	<i>Identification</i>	72
II.3.1.2.	<i>Intensification</i>	72
II.3.2.	PROCESSUS DE TRANSFERT INTERNE	73
II.3.2.1.	<i>Transfert de chaleur dans la matrice solide</i>	73
II.3.2.2.	<i>Diffusion de solvant et transfert interne de matière</i>	73
II.3.2.3.	<i>Problématiques du transfert interne de matière</i>	74
II.3.2.4.	<i>Propositions d'intensification des transferts internes de matière</i>	77
II.3.2.4.1.	Intensification par micro-ondes.....	77
II.3.2.4.2.	La DIC dans l'Intensification de l'extraction de Huile Essentielle	78

II.4. Conclusion	83
CHAPITRE III. Matériel et méthodes.....	85
III.1. Protocole expérimental	85
III.2. Matière première de l'étude	86
III.3. Protocoles de traitement	87
III.3.1. DETERMINATION DE L'HUMIDITE INITIALE	87
III.3.2. DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DES COPEAUX DE BOIS DE SANTAL.....	87
III.4. Méthodes d'extraction.....	88
III.4.1. PROTOCOLE D'EXTRACTION PAR HYDRODISTILLATION	88
III.4.2. PROCEDURE ET APPAREILLAGE D'EXTRACTION PAR DIC.....	89
III.4.2.1. <i>Appareillage Micro-DIC</i>	89
III.4.2.2. <i>Appareillage DIC-MP</i>	90
III.4.2.3. <i>Procédure d'extraction par DIC</i>	91
III.5. Méthodologie des plans d'expériences	93
III.5.1. LES DIFFERENTS TYPES DE PLAN D'EXPERIENCES	93
III.5.2. PLANS D'EXPERIENCES CENTRAUX COMPOSITES.....	94
III.5.3. METHODOLOGIE.....	95
III.5.4. PLAN D'EXPERIENCES DANS LE TRAITEMENT DIC	96
III.5.4.1. <i>Influence de l'humidité initiale de la matière première</i>	96
III.5.4.2. <i>Influence de la pression</i>	97
III.5.4.3. <i>Influence du temps de traitement</i>	97
III.5.4.4. <i>Influence du nombre de cycles</i>	98
III.5.4.1. <i>Plan d'expériences dans le traitement et l'extraction d'huile du bois de santal par DIC</i>	98
III.5.4.1.1. Choix des paramètres opératoires.....	98
III.5.4.1.2. Choix des domaines	99
III.5.4.1.3. Choix des paramètres de réponses.....	99
III.6. Méthodes d'analyse	100
III.6.1. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (GC)	100
III.6.2. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE (CG/MS).....	102
III.6.3. MICRO-EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE (SPME)	104
III.6.4. SEPARATION D'EMULSION	106
III.6.4.1. <i>Distillation</i>	106
III.6.4.2. <i>Extraction par solvant</i>	107
III.7. Méthodes de caractérisation	107
III.7.1. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	107
III.7.2. MASSE VOLUMIQUE ET POROSITE.....	107
III.7.2.1. <i>Masse volumique apparente</i>	107
III.7.2.2. <i>Masse volumique intrinsèque</i>	108
III.7.2.3. <i>Taux d'expansion et porosité</i>	109
III.7.2.3.1. Taux d'expansion absolu	109
III.7.2.3.2. Taux d'expansion relatif	109
III.7.2.3.3. Porosité.....	109
III.7.3. CARACTERISATION THERMIQUE	110
III.7.3.1. <i>Mesure de la conductivité thermique</i>	110
III.7.3.2. <i>Mesure de la chaleur spécifique par calorimètre CALVET</i>	111
III.7.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION ET DE DESORPTION	112

CHAPITRE IV. Résultats et discussion.....	117
IV.1. Détermination de la composition chimique du bois de santal.....	117
IV.1.1. DETERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE GLOBALE DES COPEAUX DU BOIS DE SANTAL PAR MICRO-EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE.....	117
IV.1.2. EXTRACTION DES COMPOSES VOLATILS DES COPEAUX DU BOIS DE SANTAL PAR HYDRODISTILLATION (HD)	121
IV.1.2.1. Influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle.....	121
IV.1.2.2. Composition chimique des huiles essentielles extraites par HD.....	121
IV.1.2.3. Cinétiques d'extraction des composés importants de l'huile du bois de santal extraite par HD	124
IV.1.2.4. Influence de la taille des copeaux du bois de santal sur le rendement en huile essentielle extraite par HD	125
IV.1.2.4.1. Cinétique d'extraction en fonction de diamètre des copeaux	125
IV.1.2.4.2. Modélisation de la cinétique d'extraction : diffusivité et accessibilité initiale.....	125
IV.1.3. CONCLUSION	127
IV.2. Isolation des composés volatils des copeaux de bois de santal par la méthode de détente instantanée contrôlée (DIC).....	127
IV.2.1. EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE SANTAL PAR MICRO-DIC	128
IV.2.1.1. Composition de la matière résiduelle et de l'extrait	128
IV.2.1.2. Effets de nombre de cycles et du temps de traitement.....	128
IV.2.2. EXTRACTION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE SANTAL PAR DIC-MP	134
IV.2.2.1. Composition des extraits et de la matière résiduelle.....	134
IV.2.2.2. Effets de nombre de cycles et du temps de traitement sur chaque molécules	134
IV.2.2.3. Modélisation et surfaces de réponses-Résidu	140
IV.2.2.4. Modélisation et surfaces de réponses-Extrait.....	151
IV.2.3. CONCLUSION	157
IV.3. Caractérisation et étude du point optimum.....	157
IV.3.1. RENDEMENT	157
IV.3.2. EVALUATION DE L'EFFICACITE D'EXTRACTION PAR DIC.....	158
IV.3.3. COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE SANTAL OBTENUE PAR HD ET DIC	159
IV.3.4. EVOLUTION DE L'EXTRACTION DES MOLECULES VOLATILES EN FONCTION DES DETENTES.....	161
IV.3.5. STRUCTURES MACROSCOPIQUES.....	164
IV.3.6. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	164
IV.3.7. MESURES DES MASSES VOLUMIQUES ET POROSITE.....	165
IV.3.8. MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE	166
IV.3.9. MESURE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE.....	167
IV.3.10. ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	168
IV.3.11. VALORISATION DES RESIDUS SOLIDES	170
IV.3.12. COUT ENERGETIQUE ET IMPACT ENVIRONNEMENTAL	171
Conclusion générale et perspectives	175
REFERENCES.....	179
Annexes	202

Liste des tableaux

Tableau. I. 1. propriétés critiques de certains fluides supercritiques [89]	34
Tableau. I. 2. Normes internationales pour l'huile de bois de santal [207]	54
Tableau. I. 3. Teneur en santalol de diverses espèces santalum [210].	54
Tableau. I. 4. Les constituants présents dans l'huile de bois de santal identifiés par chromatographie en phase gazeuse [213].	56
Tableau. I. 5. Caractéristiques de l'huile de bois de santal.	56
Tableau. III. 1. Domaines de variation dans le plan d'expérience	99
Tableau. III. 2. Points de traitement dans le plan d'expériences	99
Tableau. IV. 1. Identification des 27 composés du bois de santal (tr : Temps de rétention ; Formule : Formule brute ; M : Masse (g/mol) moléculaire ; Cl : Classification ; T _{ébul} : Température d'ébullition (°C à 100 kPa) ; P _v : Pression de vapeur (mmHg à 25°C) ; Δ H _{vap} : Enthalpie de vaporisation (kJ/mol) à T _{ébu.} , L _{vap} : chaleur latente (kJ/kg) 119	119
Tableau. IV. 2. Structure des 27 composés du bois de santal [310].	120
Tableau. IV. 3. Composition chimique globale des copeaux du bois de santal et les huiles essentielles extraites par HD.	123
Tableau. IV. 4. Comparaison de la diffusivité et l'accessibilité initiale de l'extraction d'huile essentielle par hydrodistillation des copeaux de différents diamètres.	127
Tableau. IV. 5. Valeurs des paramètres opératoires optimisées et valeurs de R ² des divers composés.	145
Tableau. IV. 6. Valeurs des paramètres opératoires optimisés et les valeurs de R ² des divers composés.	156
Tableau. IV. 7. Composition chimique de l'huile essentielle extraite par HD, et par HD-post DIC, et l'huile extraite par DIC.	160
Tableau. IV. 8. Caractéristiques physique de la matière brute et traitée par DIC _{opt}	166
Tableau. IV. 9. Paramètres estimés à partir des modèles GAB et GDW pour MP et DIC _{opt} à 25°C.	170
Tableau. IV. 10. Humidité finale du bois de santal après traitement DIC	171
Tableau. IV. 11. Les conditions opératoires de l'extraction par DIC et HD.	172
Tableau. IV. 12. Bilan énergétique de l'opération d'extraction par DIC et par HD	173
Tableau. IV. 13. Comparaison énergétique des deux méthodes d'extraction.	173

Liste des figures

Figure. I. 1. Principales opérations industrielles d'extraction [47].	24
Figure. I. 2. Evolution des températures de distillation de l'eau et de l'huile essentielle, ainsi que du mélange eau/huile essentielle en fonction de la pression du milieu [48].	25
Figure. I. 4. Schéma du montage d'entraînement à la vapeur d'eau.	27
Figure. I. 5. Schéma du montage d'Hydrodistillation [10].	28
Figure. I. 6. Schéma du procédé d'hydrodiffusion.[10]	29
Figure. I. 7. Schéma de préparation de l'extrait de rose en Herzégovine. [69].	29
Figure. I. 8. Châssis de fleurs de jasmin [70].	30
Figure. I. 9. Les différents types d'extraction par solvants volatils [79].	33
Figure. I. 10. Schéma du montage de l'expression à froid [80].	34
Figure. I. 11. Diagramme de phases du CO ₂ .	35
Figure. I. 12. Schéma d'une installation d'extraction par CO ₂ supercritique [93].	36
Figure. I. 13. Schéma d'une installation laboratoire.	37
Figure. I. 14. Schéma d'un réacteur industriel.	37
Figure. I. 15. Représentation schématisée du phénomène de cavitation [109].	38
Figure. I. 16. Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage [71].	40
Figure. I. 17. Extraction par l'hydrodistillation assistée par micro-ondes [84].	41
Figure. I. 18. Hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (VMHD)[132].	42
Figure. I. 19. Evolution des principaux paramètres du procédé VMHD en fonction du temps.	43
Figure. I. 20. L'extraction par solvant assistée par micro-ondes.	44
Figure. I. 21. Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG).[144]	45
Figure. I. 22. Feuilles, fleurs et fruits à maturité de <i>S. album</i> [176].	48
Figure. I. 23. Phylogéographie du genre <i>Santalum</i> obtenue par combinaison des données chloroplastiques et ribosomales.[176].	50
Figure. I. 24. Distribution du genre <i>Santalum</i> . [176].	50
Figure. I. 25. Un disque de bois de santal typique[186].	52
Figure. I. 26. Biosynthèse des principaux squelettes sesquiterpéniques présents dans l'huile essentielle de santal [175].	55
Figure. I. 27. La production annuelle et la hausse du prix du bois de santal vendu aux enchères dans le Tamil Nadu 1980-81 à 2011-12 [226].	59
Figure.II. 1. Représentation schématisée d'un milieu poreux [230]	62
Figure.II. 2. Tortuosité d'un pore.	63
Figure.II. 3. Modèle mixte de la conductivité thermique [114].	64
Figure.II. 4. Diagramme schématisée d'une courbe de sorption[241]	66
Figure.II. 5. Classification des isothermes de sorption selon l'IUPAC.	67
Figure.II. 6. Volatilité relative des composés volatils du bois de santal par rapport à l'eau.	70
Figure.II. 7. Différentes étapes du processus de transfert de matière lors de l'extraction d'huiles essentielles.	71
Figure.II. 8. Transferts de chaleur (A) et de l'huile essentielle (B) comme censés être effectués au cours d'une extraction.	76

Figure.II. 9. La situation paradoxale de l'extraction des composés volatils au cours de distillation à la vapeur	76
Figure.II. 10. Cinétique de l'extraction des composés volatils au cours de l'entraînement à la vapeur. L'impact en termes de cinétique par front progressif.	77
Figure.II. 11. Variation de la température et de la pression au cours de traitement par DIC: (b), (c) et (d) sont les étapes de chauffage et (e) est la phase de chute de pression ; (a) la pression atmosphérique; (b) vide initial; (c) injection de la vapeur d'eau saturée; (d) la pression de vapeur et la température maintenue constantes (e) la chute de pression brusque vers le vide; (f) le maintien du vide; (g) retour à la pression atmosphérique. [228].....	78
Figure. III. 1. Protocole expérimental.....	86
Figure. III. 2. Photographie des copeaux de bois de santal brute.....	86
Figure. III. 3. Schéma du montage d'hydrodistillation	89
Figure. III. 4. Schéma de l'équipement Micro-DIC utilisé lors de l'extraction de l'huile essentielle du bois de santal.	90
Figure. III. 5. Schéma de l'équipement DIC utilisé lors de l'extraction de l'huile essentielle du bois de santal.	91
Figure. III. 6. 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) détente instantanée vers le vide.	92
Figure. III. 7. 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 de temps, avec des détentes 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.	92
Figure. III. 8. Plan central composite à deux paramètres.....	95
Figure. III. 9. Principe de la chromatographie en phase gazeuse [280]......	101
Figure. III. 10. Principe de la spectrométrie de masse	102
Figure. III. 11. Principe d'une source d'ionisation par impact d'électrons [289]......	103
Figure. III. 12. Schéma de principe d'une trappe à ions [290]......	103
Figure. III. 13. Principe du couplage GC/SM[280]......	104
Figure. III. 14. Schéma des différentes techniques d'extraction par SPME.	105
Figure. III. 15. Photographie du montage d'hydrodistillation.....	106
Figure. III. 16. Photographie du pycnomètre à Hélium.	109
Figure. III. 17. Dispositif de mesure de la conductivité thermique en régime permanent (λ -Meter EP 500)	111
Figure. III. 18. Dispositif de mesure de la chaleur spécifique : calorimètre Calvet BT 2.15.	112
Figure. III. 19. Belsorp Aqua 3.....	113
Figure. III. 20. Représentation schématique d'un porte échantillon [300]......	113
Figure. IV. 1. Chromatogramme SPME/GC-MS des composés volatils du bois de santal (S : Sesquiterpènes, SO : Sesquiterpènes oxygénés).....	117
Figure. IV. 2. Cinétique d'extraction de l'huile essentielle (HE) du bois de santal obtenue par hydrodistillation (HD).	121
Figure. IV. 3. Cinétique d'extraction par HD des α -santalene(3) , α -bergamotene(5) ,cis- β -santalene(6) , α -Curcumene (9), β -farnesene(10) et dendrolasin(16).....	124
Figure. IV. 4. Cinétique d'extraction par HD des farnesol (15) , α -bisabolol(20) ; α -santalol(21) , trans- α -bergamotol(23) , trans- β -santalol(26) et trans-nuciferol(27).	124
Figure. IV. 5. Modélisation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des copeaux du bois de santal de diamètre moyen de 1mm, 2mm et 3mm.	125
Figure. IV. 6. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : Résidu (Micro-DIC)......	134
Figure. IV. 7. Diagramme des effets conjugués sur la teneur relative : Extrait (Micro-DIC).	134
Figure. IV. 8. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : résidu (DIC-MP).	140
Figure. IV. 9. Les effets séparés de temps de traitement et nombre de cycles : résidu (DIC-MP).....	140
Figure. IV. 10. Surfaces de réponse : résidu (DIC-MP)	144

Figure. IV. 11. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : extrait (DIC-MP).....	151
Figure. IV. 12. Les effets séparés de temps de traitement et nombre de cycles : extrait (DIC-MP).	151
Figure. IV. 13. Surface de réponse : extrait (DIC-MP)..	156
Figure. IV. 14. Comparaison de la cinétique d'extraction par hydrodistillation de la matière première (HD-MP), de la matière résiduelle après traitement par DIC _{opt} (HD-DIC _{opt}), et l'extrait obtenu après traitement par DIC _{opt} (DIC _{opt} -EXT+HD).	159
Figure. IV. 15. Teneur en composé majoritaire de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation et par DIC _{opt}	161
Figure. IV. 16. Cinétique d'extraction des composés (2, 4,6, 9) en fonction de nombre de détente.	162
Figure. IV. 17. Cinétique d'extraction des composés (3, 19, 25,26) en fonction de nombre de détente....	162
Figure. IV. 18. Cinétique d'extraction des composés (1, 8, 12,18) en fonction de nombre de détente.....	162
Figure. IV. 19. Cinétique d'extraction des composés (10, 13, 14,24) en fonction de nombre de détente. 163	
Figure. IV. 20. Cinétique d'extraction des composées (5, 11, 16,27) en fonction de nombre de détente..	163
Figure. IV. 21. Cinétique d'extraction des composées (17, 20, 21,23) en fonction de nombre de détente.	163
Figure. IV. 22. A : matière première brute ; B : matière traitée par hydrodistillation pendant 48h, C : matière traitée par DIC dans les conditions optimales.	164
Figure. IV. 23. Structure de Matière première brute observée au microscope électronique à balayage, vue d'ensemble (x 70) et détail (x 300).	165
Figure. IV. 24. Structure de Matière traitée par DIC (22 cycles de 15 secondes) observée au microscope électronique, vue d'ensemble (x 70) et détail (x 300).	165
Figure. IV. 25. Évolution de λ en fonction de la température de la matière première et de la matière traitée DIC _{opt}	166
Figure. IV. 26. Comparaison de la conductivité thermique de la matière première et de la matière traitée par DIC _{opt}	166
Figure. IV. 27. Évolution du Cp en fonction de la température, de la matière première et de la matière traitée par DIC _{opt}	167
Figure. IV. 28. Comparaison de la chaleur spécifique de la matière première et de la matière traitée par DIC _{opt}	167
Figure. IV. 29. Isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau à 25°C de la matière première (MP) et matière traitée par DIC _{opt}	168
Figure. IV. 30. Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau de la matière première (MP) et matière traitée par DIC _{opt} à différentes températures.	169
Figure. IV. 31. Comparaison entre l'isotherme de sorption expérimentale et les modèles, GAB et GDW... 170	

Résumé

La présente étude porte sur l'analyse fondamentale et expérimentale des procédés d'extraction des volatils. Les méthodes conventionnelles d'hydrodistillation et d'entraînement à la vapeur dans l'extraction des composés volatils (huiles essentielles...), impliquent une cinétique ralentie voire bloquée par « le processus paradoxal ». Ce dernier est dû au couplage de la génération interne de vapeur impliquant deux transferts couplés de vapeur (par diffusion) et de chaleur (par conduction). Ces deux transferts sont alors dirigés de la surface d'échange vers l'intérieur. Seul un processus de transfert partiel de la vapeur par front progressif assure l'évolution du processus. La cinétique est ainsi inévitablement lente, générant un niveau élevé de consommation d'énergie et induisant une dégradation potentielle de la matière extraite. Pour faire face à cette situation, une modification du type de transfert est essentielle. Nous avons opté pour un transfert de type Darcy au lieu du transfert de Fick, soit un gradient de pression totale au lieu du gradient de pression partielle comme « driving force ». Nous avons ainsi choisi la Détente Instantanée Contrôlée DIC comme procédé générant, suite à la détente vers le vide, une autovaporisation instantanée couplée à un grand gradient de pression totale de l'intérieur du matériau vers le milieu environnant sous vide.

La détente instantanée contrôlée (DIC) a été étudiée, selon la méthodologie des plans d'expériences dans le but d'évaluer l'impact des variables opératoires sur l'extraction et de définir les paramètres optimaux. Le nombre de cycles et le temps de traitement ont été pris comme paramètres indépendants. Ces paramètres sont appropriés pour représenter les aspects mécaniques et thermiques du processus DIC. L'extraction directe de l'huile essentielle du bois de santal par DIC-MP, gérée essentiellement par le nombre de cycles, indépendamment du temps de traitement, est une autovaporisation des composés volatils. Cette nouvelle méthode a ensuite été comparée tout au long de sa mise en application à l'Hydrodistillation. Alors que la méthode traditionnelle d'extraction de l'huile essentielle du bois de santal requiert 140 h, l'optimisation de la DIC nous a permis de réaliser l'extraction en seulement 6 minutes, avec des rendements pratiquement similaires.

Dans un dernier temps, une approche écologique et une compréhension du phénomène mis en jeu pour l'extraction des huiles essentielles par DIC ont été abordées. La rapidité de la procédure, la réduction du coût énergétique et le bon impact environnemental font de la DIC une technique industrielle particulièrement innovante et hautement attrayante.

Mots clés : Extraction, intensification, Détente Instantanée Contrôlée (DIC), autovaporisation, huile essentielle, bois de santal

Abstract

This study focuses on fundamental analysis and experimental work carried out on extraction via conventional and innovative processes. The extraction of volatile compounds (essential oils ...) through hydrodistillation or steam distillation as conventional methods is slowed or even blocked because of "the paradoxical process". The latter is due to the coupling of vapor and heat transfers, both directed from the exchange surface towards product core. Only partial vapor transfer by progressive forehead ensures the evolution of the process. The kinetics is so inevitably slow, implying high energy consumption and inducing a high degradation of both extracted and residual material. To face this situation, changing the nature of the transfer is essential. We considered the total pressure gradient instead of the vapor pressure gradient as "driving force". Instant Controlled Pressure Drop DIC was used. Instant releasing of high pressure/high pressure towards a vacuum leads to instant autovaporisation, implying a Darcy-type transfer of vapor within the material to the surrounding medium vacuum.

Instant Controlled Pressure Drop (DIC) was investigated, according to the Response surface methodology RSM in order to evaluate the impact of process variables on the extraction and to define the optimal settings. The number of treatment cycles and treatment time were taken as independent parameters. These parameters were appropriated to represent both mechanical and thermal impacts of DIC process. Direct extraction of the essential oil of sandalwood DIC-MP, managed primarily by the number of cycles, regardless of treatment time, is an autovaporization of volatile compounds. This new method was then compared throughout its application to steam distillation. While traditional extraction method requires 140 hours, optimized DIC allowed performing essential oil extraction of sandalwood in only 6 minutes, with substantially similar yields.

Finally, environment approach and understanding of the phenomena involved in DIC extraction of essential oils were addressed. By dramatically reducing the treatment time and the energy consumption, DIC is a particularly innovative, exceptionally effective and highly attractive environment-friendly essential oil extraction technique.

Keywords: Extraction, intensification, instant controlled pressure drop (DIC), autovaporization, essential oils, sandalwood.

Nomenclature

AB: label Agriculture biologique

BIO: agriculture biologique

bs. Base sèche

CG : Chromatographie en phase gazeuse

CG/MS : Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

CO₂ : Dioxyde de carbone

COV : Composé Organique Volatil

c_p : La chaleur spécifique

D_{eff} : diffusivité effective

DIC : Détente instantanée contrôlée

DIC-MP : Détente instantanée contrôlée-moyen pression

ECOCERT : Organisme de contrôle et de certification

HD : Hydrodistillation

HE : Huile Essentielle

HEBBD: Huile Essentielle Botaniquement et Biochimiquement Définie

HP-HT : Haute Pression- Haute Température

HR : Humidité relative

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

MAHD : Microwave Assisted Hydrodistillation

MEB : Microscope électronique à balayage

MP : Matière première

ms : masse sèche

MSR : la méthode des surfaces de réponses

R : rendement d'extraction de l'huile essentielle

S : Sesquiterpènes

SO : Sesquiterpènes oxygénés

SPME/GC-MS : Micro-extraction sur phase solide couplée à une chromatographie en phase gazeuse/ spectrométrie de masse

T_g : température de transition vitreuse

VMHD : Vacuum Microwave HydroDistillation

W_i : teneur en eau initiale

λ : conductivité thermique

Introduction générale

Quelles que soient les applications et les utilisations, les principaux secteurs de l'industrie consacrent une partie principale de leurs efforts pour remplacer les grandes gammes de composés synthétiques par des molécules à base de plantes naturelles. L'objectif est de répondre aux exigences sans cesse croissantes des consommateurs qui montrent un grand intérêt pour les produits à base de plantes et un retour à la médecine naturelle. S'ajoute ce que l'on pourrait appeler un phénomène de mode qui est le retour à l'utilisation de produits dits "bio", dépourvus de substances chimiques ajoutées pouvant nuire à la santé.

Les huiles essentielles forment souvent la plus grande partie de molécules actives volatiles présentes dans les plantes. Ces composés volatils sont destinés depuis fort longtemps au monde de la parfumerie. Aujourd'hui, après avoir été délaissées un certain temps, les huiles essentielles sont de plus en plus convoitées par un certain nombre d'industries. Ce, en raison de leurs grandes potentialités en tant que remèdes et aromates. Elles sont très prisées, non seulement pour les produits de parfumerie, de cosmétique, phytosanitaires mais aussi alimentaires, homéopathiques et pharmaceutiques.

L'extraction des huiles essentielles est une opération très coûteuse pour les industriels en raison de la faible quantité des molécules volatiles présentes dans le végétal et d'un prix très élevé de certaines matières premières, mais surtout à cause des procédés d'extraction employés. En effet, les méthodes conventionnelles telles que l'entraînement à la vapeur et l'hydrodistillation qui, sont relativement simples présentent plusieurs inconvénients : durées opératoires longues, rendement faible, résidus gorgés d'eau difficiles à retraiter ou valoriser. Le chauffage puissant et prolongé peut induire des risques de dégradation thermique et d'hydrolyse des molécules aromatiques. Par conséquence, la composition chimique de l'huile essentielle ou de l'absolue obtenue après extraction est différente de celle de l'essence contenue dans les poches glanduleuses ou les poils sécréteurs de l'organe. De plus, la mise en œuvre d'un système de refroidissement en vue de la condensation des volatils fait que ces modes d'extraction nécessitent une grande consommation d'énergie qui peut avoir des répercussions néfastes sur l'environnement. Quant à l'extraction par solvant, elle peut d'une part, induire des pertes de composés les plus volatils au cours de l'extraction solide - liquide et d'autre part, extraire des composés lourds qui altèrent parfois l'efficacité de l'analyse chimique des extraits. A ces inconvénients, il peut s'ajouter la difficulté d'éliminer complètement le solvant de l'extrait. Dans un contexte actuel de respect de l'environnement, ces méthodes ne sont plus appropriées. La recherche dans le domaine de l'extraction de procédés « plus verts » ne

cesse de croître et est nécessaire pour permettre aux entreprises de garder une dynamique et rester compétitives tout en étant respectueuses de l'environnement. Les nouvelles méthodes proposées en remplacement semblent donner un peu de satisfaction. L'extraction au CO_2 permet d'obtenir des extraits d'une grande richesse olfactive et peut constituer une alternative attrayante mais présente un inconvénient majeur lié à son coût élevé et son installation encombrante malgré ses frais de fonctionnement réduits. L'extraction par ultrasons présente l'avantage de réduire d'une manière conséquente les temps d'extraction, cependant son utilisation en tant que mode d'extraction de volatil reste très mitigée et parfois controversée. Il sera ainsi indispensable de procéder à la recherche d'un nouveau procédé répondant aux critères suivants :

- Extraire et isoler un produit de bonne qualité ;
- Minimiser le temps d'extraction ;
- Être flexible et adaptable à la diversité de la matière première ;
- Favoriser la création de coproduits au lieu de déchets ;
- Réduire la consommation énergétique et l'impact environnemental ;

Cette situation nous a conduit à la mise en œuvre, à la définition, à l'optimisation et à la réalisation à l'échelle industrielle d'un procédé innovant applicable au cas du bois de santal. Ce procédé de Détente Instantanée Contrôlée (DIC), est issu des études théoriques concernant l'expansion par alvéolation. La technologie DIC est fondée sur la thermodynamique de l'instantanéité et des processus d'autovaporisation couplés à l'évolution hydro-thermo-mécanique de nombreux composés à usages alimentaires, cosmétiques ou encore pharmaceutiques. L'autovaporisation instantanée du liquide complexe (eau + composés volatils) est corrélée au passage abrupt donc très rapide du système vers un niveau de pression voisin de 50 mbar, à partir d'un état initial de haute pression de vapeur (quelques bars) et de température nettement supérieure à celle de l'équilibre final. Le taux d'évolution $\Delta P/\Delta t$ supérieur à 5.10^5 Pa.s^{-1} caractérisant la détente, permet des modifications de structure des parois cellulaires et améliore la libération de composés « volatils ». Le refroidissement lié à cette détente induit l'arrêt des réactions de dégradation thermique. Cette technologie est capable de coupler, presque systématiquement, la maîtrise de l'aptitude technologique, pour un produit de haute qualité, avec la réduction du coût énergétique.

Le premier chapitre de ce manuscrit constitue une synthèse bibliographique des différentes notions abordées tout au long de cette étude. La première partie donnera un aperçu des connaissances concernant les huiles essentielles. Ensuite, nous exposerons les principes des différents procédés d'extraction des composés volatils, en identifiant leurs points faibles aux deux niveaux de la performance du procédé et la qualité du produit. Nous nous intéresserons, ainsi, aux procédés innovants tels que les microondes, le CO_2 supercritique et la détente instantanée contrôlée (DIC). Une dernière partie est consacrée à l'étude bibliographique de la matière première, à savoir le bois de santal ; nous étudierons son origine, le mode d'obtention de l'huile essentielle, ses propriétés physico-

chimiques, son domaine d'utilisation et sa situation économique spécifique en tant que bois et huile essentielle sur le marché mondial.

Dans le deuxième chapitre, une approche fondamentale des méthodes classique d'extraction sera abordée. L'objectif est d'analyser, d'une manière aussi exhaustive et aussi pertinente que possible, les lois de transfert et d'interactions (solide-liquide, liquide-vapeur) applicables à un matériau poreux lors des procédés d'extraction classique, afin d'identifier le ou les facteurs limitants et de proposer une intensification possible. Dans la première partie nous avons précisé la définition d'un milieu poreux et ses caractéristiques structurelles et fonctionnelles, ainsi qu'une définition de la notion de volatilité, en donnant quelques exemples de volatilité relative de composés présents dans l'huile essentielle de bois de santal. Ceci nous a permis d'expliquer et d'illustrer les procédés classiques d'un point de vue fondamental dans la deuxième partie de ce chapitre. La dernière partie est consacrée à la méthodologie des plans d'expériences. Nous l'avons utilisé afin d'identifier les paramètres ayant une influence significative sur les réponses étudiées, mais aussi pour optimiser le traitement par Détente Instantanée Contrôlée (DIC).

Le troisième chapitre sera consacré, au matériel et aux méthodes employées lors de cette étude. Nous exposerons le protocole expérimental qui comportera les moyens technologiques de traitement, les méthodes d'extraction et les protocoles d'analyse que nous avons été amenés à adopter pour mener à bien l'ensemble de cette étude.

Le quatrième chapitre sera consacré aux résultats obtenus. Nous avons procédé à une comparaison entre une méthode d'extraction conventionnelle (hydrodistillation), et la méthode DIC en termes de rendement, cinétique et la composition chimique des extraits. Les critères d'efficacité de la DIC et les principaux paramètres opératoires sont définis en vue d'une optimisation de la production d'huile essentielle du bois de santal. Par conséquent, nous avons analysé les effets thermo-mécaniques de la DIC par une étude statistique en utilisant le logiciel statgraphics. Ce dernier permet de déterminer les prédominances des paramètres opératoires de temps de traitement à haute température et du nombre de chutes de pression vers le vide, de façon à mettre en évidence les impacts relatifs de l'autovaporisation face à l'évaporation. Dans le but de perfectionner l'optimisation des paramètres opératoires et de maîtriser le mécanisme d'extraction par DIC, l'analyse d'extraits volatils obtenus par DIC est complétée par l'analyse de la matière résiduelle. La disponibilité des composés volatils résiduels est quantifiée à travers une étude comparative d'extraction par hydrodistillation et par micro extraction en phase solide couplée à la chromatographie en phase gazeuse GC et à un spectromètre de masse (SPME/GC-MS), entre des copeaux non traités et traités par DIC. Une caractérisation de la matière première brute et après le traitement optimum par DIC fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre. Elle permet d'évaluer l'effet structurel du traitement de DIC.

Enfin, nous exposerons nos conclusions par rapport à l'ensemble de cette étude. Nous indiquerons surtout les perspectives possibles, notamment les compléments de recherche à apporter à ce premier travail, ainsi que les nouvelles voies à explorer.

CHAPITRE I.

Analyse bibliographique

Ce chapitre constitue une synthèse bibliographique des différentes notions abordées tout au long de cette thèse. La première partie donnera un aperçu des connaissances concernant les huiles essentielles (historique, définition, composition chimique, domaine d'utilisation ...). Dans la deuxième partie nous exposerons les principes des différents procédés d'extraction des composés volatils, en identifiant les processus limitants des méthodes conventionnelles et nous nous intéresserons aux procédés innovants tels que la détente instantanée contrôlée (DIC). Ensuite, une étude théorique de la matière première étudiée à savoir le bois de santal fera l'objet de la dernière partie, nous étudierons son origine, son mode d'obtention, ses propriétés physico-chimiques, domaine d'utilisation et la situation économique du bois et de son huile essentielle sur le marché mondial.

I.1. Les huiles essentielles

I.1.1. Historique et origine

Les huiles essentielles ont, à toute époque, occupé une place importante dans la vie quotidienne des hommes qui les utilisaient autant pour se parfumer, aromatiser la nourriture ou même se soigner. Les premières preuves de leurs fabrications et de leurs utilisations datent de l'an 3000 avant J.C, lors du règne du roi Ménes [1]. Les découvertes faites par l'égyptologue allemand Georges Eber, montrent que vers l'an 1500 av. J. C., les Egyptiens utilisaient un nombre important de substances aromatiques telles que le carvi, la coriandre, le fenouil, la cardamome, le safran en médecine et en cosmétique (onguent), les parfums et les essences aromatiques dans la cuisine, les fumigations et l'embaumement [2]. A cette époque, ils pratiquaient déjà l'extraction des huiles essentielles et des substances aromatiques d'un certain nombre de fleurs et de végétaux. Ils plongeaient, dans un même récipient rempli d'eau, des plantes odorantes et des pierres brûlantes. La vapeur dégagée entraînait les molécules volatiles, puis le tout était recueilli à l'aide d'une peau d'animal dont l'essorage donnait quelques gouttes d'huile essentielle [3]. Au fil des siècles, l'extraction et l'usage des principes odorants des plantes sont développés, notamment par les civilisations arabe et égyptienne, qui leur attribuent avant tout un usage religieux [4].

L'invention de l'alambic, au Xe siècle, est attribuée au médecin alchimiste perse Avicenne. Les procédés d'extractions s'améliorèrent par la suite, les pharmacopées les utilisant surtout après le XVI^e siècle. Il faudra attendre le XVII^{ème} siècle pour que la notion d'huile essentielle apparaisse. C'est à partir du XIX^e siècle, que l'on commença à isoler et classifier les principes actifs des molécules odoriférantes ce qui permit leur utilisation spécifique [5].

En 1930, le chimiste français René-Maurice Gattefossé (1881-1950), qui faisait des recherches en parfumerie, consacra une partie de ses travaux aux propriétés des huiles essentielles. Il est à l'origine du néologisme « aromathérapie », devenu peu après un mot courant. En 1937, il rédige un ouvrage : « Aromathérapie – Les Huiles essentielles, hormones végétales ». Dans les années 1960, le docteur Jean Valnet (1920-1995) reprit les travaux de Gattefossé et publia des ouvrages de référence (*Aromathérapie, Traitement des maladies par les essences des plantes*, 1964). Il 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 [6]. R-M Gattefossé et J Valnet sont considérés comme les pères de l'aromathérapie moderne.

À la fin du XX^e, les huiles essentielles vont bénéficier des avancées scientifiques, au niveau des techniques d'obtention et de l'analyse de leur composition chimique en particulier la chromatographie.

I.1.2. Définitions et généralités

La présence des molécules volatiles dans les cellules des plantes est à l'origine des parfums qu'exhalent ces dernières. Ces substances volatiles, désignées par le terme «essence» sont des sécrétions naturelles élaborées par l'organisme végétal [7]. De nombreux auteurs ont tenté de donner une définition à l'huile essentielle.

Selon l'Association Française de Normalisation (AFNOR, Edition 2000), les huiles essentielles sont : « des produits obtenus soit à partir de matières premières d'origine végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicerpe des Citrus, soit par distillation « sèche ». L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques ».[8]

Selon Durvelle [9], les essences ou huiles essentielles, connues également sous le nom d'huiles volatiles, sont des substances odorantes huileuses, volatiles, peu solubles dans l'eau, plus ou moins solubles dans l'alcool et dans l'éther, incolores ou jaunâtres, inflammables qui s'altèrent facilement à l'air en se résinifiant [10]. Lorsqu'elles sont pures et naturelles, elles ne contiennent aucun corps gras : elles sont uniquement constituées de molécules aromatiques volatiles, d'où leur nom d'huile essentielle. Le terme «huile» souligne le caractère visqueux et hydrophobe de ces substances ; le terme «essentiel» dénote la caractéristique principale de la plante à travers ses exhalaisons.

Néanmoins, ces définitions n'excluent pas de faire la distinction entre les termes huiles essentielles et essences [6] :

- 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.

Ces huiles se concentrent dans les poches de sécrétion ; elles peuvent être trouvées dans différents organes des plantes : les tiges (romarin), les feuilles (citronnelle, sauge, menthe eucalyptus, laurier) ; les écorces (cannelier), les racines (vétiver), les rhizomes (gingembre, curcuma), les fleurs (rose, lavande), les fruits (anis et orange), les graines (muscade), le bois (cèdre, camphrier, santal), la peau des fruits (agrumes) et les bourgeons (cassis), et même parfois à partir des gommages qui s'écoulent du tronc des arbres [11]. La composition des essences peut varier d'un organe à un autre pour la même plante.

Bruneton [12] définit les termes les plus couramment utilisés dans ce domaine, tels que :

- *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).

- *Résinoïde* : extrait à odeur caractéristique, obtenu à partir d'une matière première sèche d'origine naturelle, par extraction à l'aide d'un solvant non aqueux.
- *Absolute* : produit ayant une odeur caractéristique, obtenu à partir d'une concrète, d'une pommade florale ou d'un résinoïde par extraction à l'éthanol à température ambiante ; la solution éthanolique obtenue est généralement refroidie et filtrée dans le but de supprimer les cires.
- *Epices* : produits végétaux naturels ou mélanges de ceux-ci, sans matières étrangères, qui sont utilisés pour donner de la saveur et de l'arôme et pour assaisonner les aliments ; le terme s'applique à la fois au produit entier et au produit en poudre.
- *Concrète* : extrait à odeur caractéristique obtenu à partir d'une matière première fraîche d'origine végétale, par extraction au moyen d'un solvant non aqueux, suivie de l'élimination de ce solvant par des procédés physiques.

I.1.3. Localisation des huiles essentielles dans la plante

La biosynthèse et l'accumulation des composés volatils sont généralement associées à la présence de structures histologiques spécialisées. Les huiles essentielles se localisent dans toutes les parties vivantes de la plante et se forment dans le cytoplasme de certaines cellules végétales spécialisées [7]. Elles peuvent être stockées et emmagasinées dans diverses structures de la plante. Ces structures peuvent être :

1-Des cellules sécrétrices d'huiles essentielles : c'est le cas des lauracées

2-Des organes sécréteurs qui sont :

- Des poils sécréteurs ou trichomes : cas des labiées,
- Des poches sécrétrices : schizogénèse (myrtacées) ou schizolysigènes (rutacées),
- Des canaux sécréteurs : c'est le cas des ombellifères et composées.

I.1.4. La composition chimique des huiles essentielles

Les constituants volatils composant les huiles essentielles, présentent des fonctions chimiques et des structures d'une très grande diversité qui leur confèrent toute leur complexité [13]. L'analyse instrumentale moderne (chromatographie gazeuse capillaire, couplage chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse), permet une identification de plusieurs dizaines voire une ou deux centaines 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. Ces composés appartiennent essentiellement à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes :

- Les hydrocarbures terpéniques (terpènes ou terpénoïdes).

- Les composés oxygénés, qui sont considérés comme substances aromatiques, de type phénylpropanoïde.

I.1.4.1. Les terpénoïdes

Les composés terpéniques ont tous la même origine biogénétique, l'isopentényl pyrophosphate, de structure hémiterpénique qui est le précurseur commun de ces molécules. Ils font partie des métabolites secondaires de la plante. Leur structure est formée d'un multiple pair ou impair d'unités de méthyl-2-butadiène ou encore isoprène. En fonction de leur nombre, on distingue : les hémiterpènes (C₅), les monoterpènes (C₁₀), les sesquiterpènes (C₁₅), les diterpènes (C₂₀), les triterpènes (C₃₀) qui sont les précurseurs des stéroïdes et les tétraterpènes (C₄₀) dont les caroténoïdes, et polyterpènes ou polyisoprènes (>C₄₀).

Les huiles essentielles contiennent surtout les composés terpéniques les plus volatils, notamment ceux dont le poids moléculaire n'est pas trop élevé : des monoterpènes, des sesquiterpènes et plus rarement des diterpènes. La biosynthèse des terpènes s'effectue en trois étapes bien distinctes : tout d'abord la formation du pyrophosphate de géranyle, ensuite la cyclisation pour la formation des squelettes des composés cycliques et enfin la fonctionnalisation de ces squelettes pour diverses réactions [2].

I.1.4.2. Composés aromatiques

Les composés aromatiques sont des dérivés du phénylpropane (composés oxygénés). Comme leur nom l'indique, ce sont des composés très odorants. Ils sont issus d'une voie métabolique secondaire dite de l'acide shikimique [14]. Ce dernier, qui lui-même est un intermédiaire de la synthèse de la lignine, provient de la condensation aldolique entre le phosphoénolpyruvate (PEP) et l'érythrose-4-phosphate. Ils sont moins fréquents que les terpènes mais leur présence est très importante car ils sont responsables du caractère organoleptique des essences.

Les huiles essentielles peuvent également renfermer d'autres composés n'appartenant pas à ces deux groupes tels que les acides gras, les lactones ou des produits issus de processus de dégradation mettant en jeu des constituants non volatils tels que l'hydrolyse enzymatique des hétérosides [7].

I.1.5. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles constituent un groupe homogène dont les propriétés physiques sont les suivantes :

- à température ambiante, les huiles essentielles sont liquides sauf la Myrrhe et le Santal qui peuvent être visqueuses ainsi que la Rose et le Camphrier qui peuvent être cristallisées [15] ;
- à basse température, certaines cristallisent comme par exemple les huiles essentielles d'Anis, de Menthe des champs ou de Thym saturéoïde.[5] ;

- températures d'ébullition très élevées variant de 160°C à 240°C ;
- solubles dans les alcools, éthers, solvants organiques, huiles (liposolubles) mais pas ou peu dans l'eau. cependant elles peuvent conférer leur odeur à celle-ci (hydrolat) ;
- volatilité importante, ce qui les oppose aux huiles fixes et qui est liée à leur caractère odorant, leur donnant la possibilité d'être obtenues par entraînement à la vapeur ;
- incolore ou jaune pâle, à quelques exceptions comme l'huile essentielle de camomille romaine (*Anthémis nobilis*) dont la couleur bleu clair est due à la présence de chamazulène ;
- odeur caractéristique pour chaque huile essentielle et suivant sa richesse en composés oxygénés et aromatiques ;
- faible polarité, ce qui explique leur insolubilité dans l'eau,
- sensibles à l'oxydation, elles ont également tendance à se polymériser pour former des produits résineux ;
- densité inférieure à l'unité sauf dans le cas de la cannelle, du girofle, du saffran et du vétiver ;
- un indice de réfraction élevé et souvent un pouvoir rotatoire dû à la présence de molécules asymétriques.

Toutes ces propriétés spécifiques aux huiles essentielles exigent des méthodes de conservation adéquates : flacons colorés, bouchés hermétiquement et stockés à basse température (4°C), ce qui assure leur maintien à l'abri de l'air et de la lumière, évitant ainsi une polymérisation éventuelle.

I.1.6. Les facteurs de variabilité de la composition chimique des huiles essentielles

Des travaux de recherche montrent que la composition chimique des huiles essentielles est très fluctuante, tant au niveau de leur composition, qu'au plan du rendement des plantes d'origine. En effet elle dépend d'un grand nombre de facteurs que nous pouvons regrouper en deux catégories [6]:

- 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 ;
- facteurs extrinsèques, en lien avec la méthode d'obtention.

I.1.6.1. Origine intrinsèque

Les caractéristiques écologiques jouent un rôle déterminant sur la composition des huiles essentielles : les facteurs géographiques (altitude, latitude,...), édaphiques (la nature du sol, composition du sol et son degré de fertilisation) et climatiques (ensoleillement, température, pluviométrie...) sont autant de paramètres responsables de ces variations [16]. Il en est de même pour les pratiques culturales (densité culturale, irrigation,

utilisation d'engrais), et l'organe considéré (feuille, fleur, fruit, bois) et son stade végétatif (saison de la cueillette) [17].

Une même plante peut sécréter des essences biochimiquement très différentes allant jusqu'au changement du composé majoritaire. Suite à un polymorphisme chimique, cette variation engendre la notion de chémotype. Parmi les nombreuses plantes qui présentent cette particularité, on peut citer l'exemple du basilic (*Ocimum gratissimum* L), qui peut présenter cinq chémotypes. En effet, on peut trouver le basilic à eugénol, à méthyle eugénol, au β -caryophyllène, au géraniol et au thymol.[18, 19].

La proportion des différents constituants de l'huile essentielle d'une espèce donnée peut varier au cours de son développement. Chez *Coriandrum sativum* L. le fruit mûr contient 50% de plus de linalol que le fruit vert [20].

Une menthe poivrée récoltée en début de floraison a une huile essentielle riche en néomenthol et en menthone tandis qu'en fin de floraison cette huile est riche en menthol[21].

I.1.6.2. Origine extrinsèque

Ce facteur reste étroitement lié d'une part au séchage, au stockage, à la fragmentation et à la conservation de la matière première végétale avant l'extraction de son huile essentielle et d'autre part au mode d'extraction et aux conditions de conservation des extraits. Ces paramètres sont autant de facteurs fréquemment responsables de la variabilité de la composition chimique d'une huile essentielle au sein d'une plante de mêmes genre et espèce [22-24].

L'extraction des huiles essentielles ne s'effectue pas toujours avec de très bons rendements. De plus la qualité des essences obtenues dépend dans une large mesure de l'état de fraîcheur du végétal et du temps écoulé entre la récolte et l'extraction de l'huile [25]. Un stockage de la plante pendant 24 heures suffit pour induire des changements sensibles de composition. Par conséquent, les déterminations qualitatives et quantitatives réalisées sur des huiles essentielles ne peuvent être représentatives de la composition de l'essence contenue dans la plante fraîche. Ainsi Tucarov [26] note la disparition de 15% de produits volatils dans le végétal après 3 mois de stockage. Il observe également une différence entre les feuilles jeunes, plus riches en essence, et les feuilles âgées. En revanche, Bocquel-Baritoux [24] observe une augmentation de la teneur en α -terpinéol (0.3 à 0.5%), 1,8-cinéole (4.3 à 6.2%), limonène (0.1 à 0.3%) et linalool (23.6 à 40%), lors du séchage de feuilles de basilic.

La méthode d'extraction joue un rôle important sur la qualité de l'extrait obtenue. En effet des perturbations plus importantes se manifestent lors de l'hydrodistillation, en particulier sous l'effet de la température, de la durée de l'extraction et du pH. Au cours de l'hydrodistillation l'eau, l'acidité et la température peuvent induire l'hydrolyse, la déprotonation, l'hydratation et la cyclisation mais aussi le réarrangement, l'isomérisation, l'oxydation, etc... et ce d'autant plus que la distillation est longue et le pH acide[27]. Lacau

[23] remarque d'une part que les terpènes présents dans l'huile essentielle de poivre, proviennent en partie des transformations chimiques que subissent les esters et les alcools au cours de l'hydrodistillation, et d'autre part que le milieu acide favorise préférentiellement la décomposition de l'acétate de linalyle. Par ailleurs la cinétique de distillation n'est pas la même pour tous les constituants d'une huile essentielle (carbures, alcools, cétones, etc....) : la composition du distillat varie en fonction du temps de distillation.

On a admis que les huiles extraites des plantes ne seront jamais exactement identiques aux substances aromatiques contenues initialement dans l'appareil sécréteur de la plante. Ainsi, l'huile essentielle renfermera souvent des substances absentes de la fleur originelle et en aura « perdu » d'autres.

I.1.7. Les utilisations des huiles essentielles

Les effets bénéfiques des composés volatils des huiles essentielles sont destinés depuis fort longtemps au monde de la parfumerie. Aujourd'hui, après avoir été délaissées un certain temps les huiles essentielles sont de plus en plus convoitées par un certain nombre d'industries et ce en raison de leurs grandes potentialités en tant que remèdes et aromates. Elles sont très prisées non seulement pour les produits de parfumerie, de cosmétique, phytosanitaires mais aussi alimentaires, homéopathiques et pharmaceutiques[28].

I.1.7.1. Industries pharmaceutiques et médecine douce

L'huile essentielle rentre dans la fabrication de médicaments antalgiques, analgésiques et anesthésiants. On peut citer le taxol, un diterpène extrait de l'if, qui est utilisé en chimiothérapie dans les traitements contre certains types de cancer et l'artémisinine, un sesquiterpène extrait de l'armoise annuelle, utilisé dans le traitement du paludisme [29].

En phytothérapie, les huiles essentielles sont utilisées pour leurs propriétés antiseptiques contre les maladies infectieuses d'origine bactérienne, par exemple contre les bactéries endocanaliaires ; [30]ou au niveau de la microflore vaginale [31], et d'origine fongique, contre les dermatophytes [32, 33], les moisissures allergisantes [31] ou les champignons opportunistes [30]. En effet, ce marché a donné naissance à l'industrie des produits homéopathiques. Cette industrie, très développée en Europe, bénéficie d'un attrait croissant de la part des consommateurs non seulement en Europe mais aussi en Amérique du Nord, et font l'objet de nombreuses recherches dans l'espoir de découvrir de nouvelles molécules naturelles pouvant renforcer l'arsenal thérapeutique et les produits homéopathiques permettant l'essor de l'industrie des produits naturels.

Les huiles à utilisation médicinale peuvent être utilisées seule ou en synergie avec d'autres huiles essentielles dans des petits flacons ou sous forme de vaporisateurs, de pastilles, de bonbons... Ces huiles peuvent également être utilisées comme inhalant pour soulager les difficultés respiratoires, comme dentifrice (dans l'eau), ainsi que pour rafraîchir ou soulager la gorge.

Les huiles essentielles sont utilisées aussi en tant qu'agents de préservation pour le contrôle de l'hygiène de l'air des systèmes de climatisation, notamment en milieu hospitalier, entraînant un effet bénéfique au niveau de la qualité de l'air des locaux [5]. L'organisation mondiale de la santé (OMS) estime qu'environ 80% des habitants de la planète ont recours aux médecines traditionnelles à base de plantes [34]

I.1.7.2. Industries alimentaires

Le consommateur s'est beaucoup familiarisé avec l'utilisation des huiles essentielles et leur accorde une certaine confiance due à leurs propriétés antibactériennes et antifongiques [35]. C'est la raison pour laquelle elles sont utilisées pour rehausser le goût des aliments, pour parfumer et colorer ainsi que pour les conserver. Le secteur des boissons gazeuses s'avère un gros consommateur d'huiles. Elles sont également utilisées en tant qu'additifs aromatiques pour apporter de la saveur et des arômes (au café, au vin, confiserie aux liqueurs distillées). Parmi les huiles essentielles les plus couramment utilisées on peut citer celles des fleurs d'oranger et des fleurs de rose.

Certains composés d'huile essentielle peuvent être utilisés comme source de matière première pour la fabrication des arômes. C'est le cas de l'eugénol dont l'utilisation permet d'obtenir de la vanilline.

I.1.7.3. Parfumerie et cosmétologie

L'utilisation des huiles essentielles comme base dans la fabrication de parfums constitue une pratique courante depuis des siècles dans la plupart des civilisations. Cet usage reste toujours d'actualité. La grande demande des huiles essentielles dans ce domaine est justifiée par les grandes variétés de produits. Les industriels sont toujours à l'affût de nouvelles molécules naturelles présentant de grandes propriétés organoleptiques. La consommation d'huiles dans ce secteur se caractérise par le besoin d'une très grande variété de produits, de quantités relativement faibles et de prix souvent élevés.

La parfumerie technique qui concerne la savonnerie et les produits phytosanitaires a également recours aux huiles essentielles en tirant profit de leurs propriétés (parfumantes, désinfectantes, antiseptiques, antifongiques...) et ainsi pour l'image de propreté à laquelle elles sont associées qui leur permet d'afficher une certaine crédibilité. Par exemple, la citronnelle dégage un parfum qui indique au visiteur que l'endroit a été fraîchement lavé. Dans ce secteur, l'industrie consomme de grandes quantités d'huiles, au meilleur prix possible, car l'industrie désire garder le prix de revient de son produit au minimum.

I.1.8. Toxicité des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des mélanges de centaines de molécules pures de différentes concentrations qui ne peuvent être utilisés sans risque. De plus, ces molécules lipophiles ont une haute affinité pour les lipides de l'organisme, donc pour le tissu nerveux, ce qui peut engendrer une toxicité marquée.

Par voie cutanée certaines huiles essentielles sont dangereuses lorsqu'elles sont appliquées sur la peau des patients présentant un terrain allergique connu, en raison de leur pouvoir irritant (huiles riches en thymol ou en carvacrol), allergène (huiles riches en cinnamaldéhyde cinnamate de benzyle, alcool cinnamique...)[36] ou phototoxique (huiles de *citrus* contenant des furocoumarine) [37] Il est conseillé de ne pas s'exposer au soleil quelques heures après une application ou une ingestion.

Par voie orale, certaines huiles essentielles riches en monoterpènes, en phénols et en cétones comme l' α -thujone peuvent avoir respectivement un effet néphrotoxique, hépatotoxique et neurotoxique [38]. Il existe aussi quelques huiles essentielles dont certains composés sont capables d'induire la formation de cancers [39]. C'est le cas par exemple de dérivés d'allylbenzènes ou de propénylbenzènes comme le safrole (*Sassafras*), l'estrangle (*Artemisia dracuncululus*), la β -asarone (*Acorus calamus*) et le méthyl-eugénol.

Les huiles essentielles peuvent être utilisées pures, mais, le plus souvent, elles sont diluées, soit avec d'autres huiles essentielles [40], soit avec une huile végétale, soit avec un excipient crème de massage, lait, miel, alcool [41].

I.1.9. Critères de qualité d'une huile essentielle

Les huiles essentielles de bonne qualité peuvent conserver leurs propriétés thérapeutiques plusieurs années sous certaines conditions, jusqu'à cinq ans [42]. Seules les essences de *Citrus* se gardent un peu moins longtemps (trois ans) [43]. Pour cela, elles doivent être impérativement gardées à l'abri de l'air, de la lumière et de la chaleur. Elles doivent être conservées dans des flacons en verre teinté (brun, vert, ou bleu), hermétiquement clos, entreposés debout. Il existe des normes spécifiques sur l'emballage, le conditionnement et le stockage des huiles essentielles (norme AFNOR NF T 75-001, 1996) ainsi que sur le marquage des récipients contenant des huiles essentielles (norme NF 75-002, 1996).

Chaque flacon d'HE doit comporter les mentions suivantes :

- son identité : le nom international exprimé en latin de la plante dont l'huile essentielle est extraite. Il doit comprendre le nom du genre, suivi de celui d'espèce, , de la famille, ainsi que de l'initiale ou de l'abréviation du botaniste, qui, le premier a décrit la plante en question[44] .
- organe : selon la partie de la plante (feuilles, fleurs...) distillée, il peut exister plusieurs huiles essentielles pour la même plante avec des compositions chimiques et des activités différentes.
- sa pureté : les huiles essentielles doivent être 100% pures, c'est-à-dire non diluées, non allongées et non coupées ou frelatées par adjonction d'huiles de mauvaise qualité ou issues de molécules de synthèse bien moins chères et de moindre valeur [29],
- son chémotype : une plante de même variété botanique peut produire des huiles essentielles de compositions chimiques différentes selon son origine, son pays, son

climat, son sol. Une huile essentielle peut contenir de vingt-cinq à cent molécules biochimiques différentes [42].

- son mode de culture : il définit si la plante est cultivée ou sauvage. Il est souvent représenté par un label si la plante provient d'une culture biologique. Les seuls labels autorisés sont ceux délivrés par le Ministère de l'Agriculture (BIO, ECOCERT, HEBBD, AB) [5].
- son origine géographique
- le mode d'extraction employé.

I.1.10. Situation économique des huiles essentielles

Le monde des huiles essentielles est une production lucrative mais souvent irrégulière car les prix peuvent fluctuer d'une année à l'autre. La production annuelle de quelques huiles essentielles dépasse 35 000 tonnes tandis que d'autres ne peuvent atteindre que quelques kilogrammes [10]. Les estimations de la production mondiale d'huiles essentielles varient de 40.000 à 60.000 tonnes par an et représentent un marché d'environ 700 millions de US \$ [45]. Néanmoins le rendement n'est pas le seul paramètre qui définit le prix des HE, on peut citer également le prix de la matière première, le mode de récolte et d'extraction. Les prix de l'HE varient de 1,60 euros/kg pour l'huile d'orange à 106 000,00 euros/kg pour l'huile d'iris. Le safran est l'épice la plus chère du monde, non pas pour sa rareté mais du fait des difficultés liées à sa récolte. En effet, à partir d'une récolte de 180 000 fleurs, soit 5 kg de stigmates, il est possible de préparer 1 kg de safran. Celui-ci vaut entre 3000 et 25000 euros le kg, selon son origine et sa qualité [29].

Les pays qui dominent le marché des huiles essentielles dans le monde entier sont le Brésil, la Chine, États-Unis, l'Indonésie, l'Inde et le Mexique. Les principaux consommateurs sont les États-Unis, l'Union européenne (en particulier l'Allemagne, le Royaume-Uni et la France) et le Japon.

I.2. Procédés d'extraction des huiles essentielles et des molécules aromatiques

I.2.1. Introduction

De nombreux procédés sont utilisés pour l'extraction des produits de haute valeur ajoutée présents dans les plantes. Cette opération est des plus difficiles et des plus délicates puisqu'elle a pour but de capter les produits les plus subtils et les plus fragiles élaborés par le végétal. La méthode choisie ne doit pas conduire à la discrimination entre les composés polaires et apolaires, ni induire de réactions biochimiques, de dégradations thermiques, d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse, de changement de pH ou entraîner une perte de composés volatils. Cependant, la réalité est tout autre car malgré des progrès techniques très significatifs réalisés ces dernières années, il n'existe pas de procédé universel permettant de conjuguer qualité, rendement, cinétique rapide, écologie,

automatisation et simplicité d'installation d'extraction à moindre coût à l'échelle industrielle.

Le choix d'une technique d'extraction est souvent orienté selon la nature de la matière première végétale à traiter et le produit final qu'on veut obtenir. Ces techniques peuvent être des techniques *conventionnelles* (hydrodistillation, entraînement à la vapeur, enfleurage, extraction par solvant....) ou *innovantes* (fluide supercritique, micro-ondes, détente instantanée contrôlée....).

I.2.2. Choix de la méthode d'extraction

La diversité et la complexité des huiles essentielles rendent le choix des processus d'obtention délicat. Pour cela, différents paramètres et propriétés sont à prendre en compte [46] tels que : la volatilité , la solubilité, la taille et la forme des molécules constitutives et la nature de la matière première. Les principales opérations industrielles ont été résumées dans la Figure. I. 1.[47].

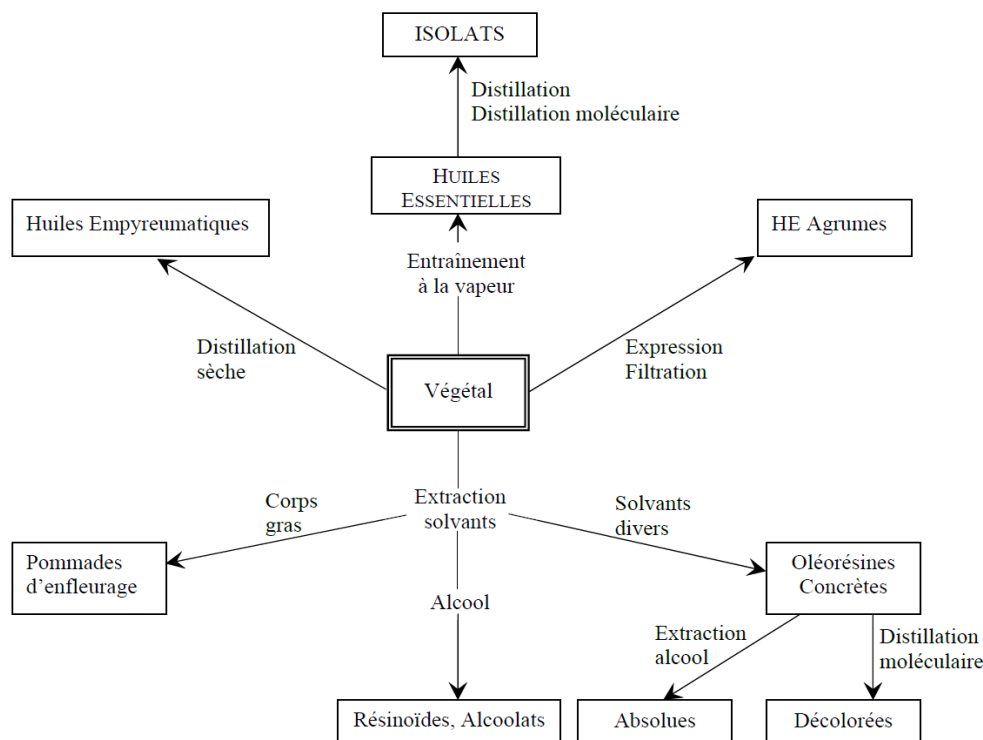


Figure. I. 1. Principales opérations industrielles d'extraction [47].

I.2.3. Méthodes conventionnelles d'extraction

I.2.3.1. La distillation des plantes aromatiques

La distillation peut être définie comme étant la séparation des constituants d'un mélange de deux ou plusieurs composants en fonction de leur température de passage à l'état gazeux (ébullition ou sublimation) qui repose sur l'application de Loi de Dalton[48] :

La pression de vapeur P sur une solution est égale à la somme des tensions de vapeur des constituants P_i .

$$P = \sum_i P_i \quad \text{Eq.I-1}$$

Sous l'hypothèse d'un comportement idéal, la pression de vapeur de constituants est définie par la loi de Raoult :

$$P_i = y_i P = x_i P_i^0 \quad \text{Eq.I-2}$$

Où x_i et y_i sont les fractions molaires de composant i dans la phase liquide et gaz, respectivement, et P_i^0 est la tension de vapeur saturante du composant i pur à la température donnée. Donc le rapport molaire de l'huile et l'eau entraînée s'exprime :

$$\frac{\text{n moles huiles}}{\text{n moles eau}} = \frac{P_h}{P_e} = \frac{y_h}{y_e} = \frac{x_h P_h^0}{x_e P_e^0} \quad \text{Eq.I-3}$$

Le rapport massique R est donné par :

$$R = \frac{P_h M_h}{P_e M_e} \quad \text{Eq.I-4}$$

Où M_i sont les masses molaires.

La température d'ébullition d'un mélange est atteinte lorsque la somme des tensions de vapeur de chacun des constituants est égale à la pression d'évaporation. Elle est donc inférieure à chacun des points d'ébullition des substances pures. Ainsi le mélange « eau + huile essentielle » distille à une température inférieure à 100°C à pression atmosphérique (généralement voisine de 100°C en raison de la faible tension des constituants aromatiques volatils) alors que les températures d'ébullition des composés aromatiques sont pour la plupart très élevées.

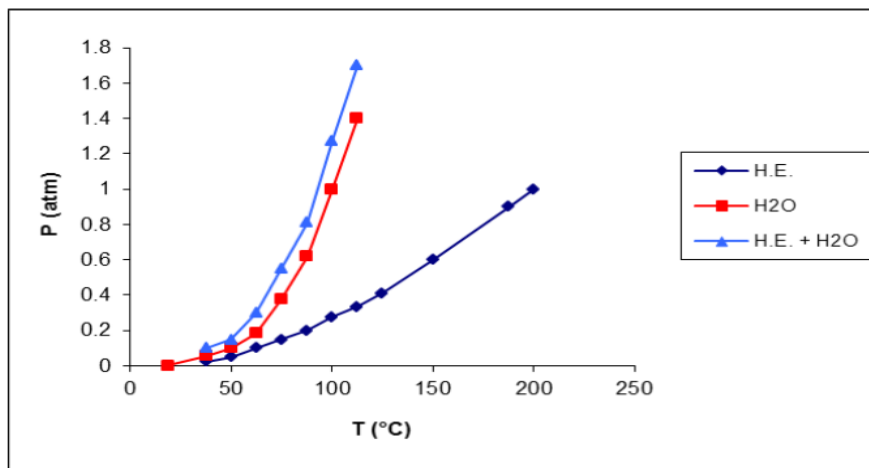


Figure. I. 2. Evolution des températures de distillation de l'eau et de l'huile essentielle, ainsi que du mélange eau/huile essentielle en fonction de la pression du milieu [48]

Suite à cette définition, la distillation des plantes aromatiques reposerait sur l'évaporation des constituants de l'huile. Or, la réalité est bien différente. Les huiles essentielles se trouvant à l'intérieur du tissu du végétal doivent d'abord passer à la surface de ce dernier avant une éventuelle évaporation et distillation[49]. Ce passage de l'intérieur du tissu vers la surface du matériel végétal (feuille par exemple) est supposé se faire essentiellement par diffusion [50]. La production des huiles essentielles à partir des plantes aromatiques par entraînement à la vapeur d'eau, se ferait donc en deux étapes :

- La diffusion de l'huile essentielle de l'intérieur des tissus vers la surface du matériel végétal et ;
- l'évaporation et entraînement à la vapeur d'eau.

La diffusion est un processus relativement long. Les composés volatils constitutifs de l'huile essentielle, sont retenus par la fraction lipidique de la plante, en particulier les hydrocarbures, ce qui ralentit leur entraînement par la vapeur d'eau [51]. C'est cette étape qui détermine la durée de la distillation.

Il est par ailleurs connu qu'au cours de l'hydrodistillation, la vitesse de vaporisation des huiles volatiles du matériel végétal est influencée non seulement par la résistance à la diffusion de l'huile essentielle à travers les tissus cellulaires, mais aussi par le degré de solubilité de ces constituants volatils dans l'eau [50, 52].

Dans l'industrie, il existe plusieurs variantes de la distillation de base pour l'obtention des huiles essentielles, ces procédés reposent sur le même principe : entraînement des constituants volatils du matériel végétal par la vapeur d'eau. La différence entre eux réside dans le degré de contact entre l'eau liquide et le matériel végétal.

1.2.3.1.1. *La vapo-hydrodistillation*

La vapo-hydrodistillation ou l'entraînement à la vapeur d'eau (Figure. I. 3) est l'un des procédés d'extraction les plus anciens et le plus couramment employé [41, 53-56].

La technique consiste à injecter de la vapeur d'eau saturée avec une faible pression, au bas de la charge végétale placée dans un alambic au-dessus d'une grille ou une plaque perforée. Le niveau de cette dernière doit permettre d'éviter tout contact entre l'eau et la plante. L'évaporation de l'eau peut être obtenue par chauffage direct (alambic à feu nu) ou par injection de vapeur surchauffée dans la double enveloppe limitée à la partie inférieure de l'alambic. Lors du passage de la vapeur d'eau à travers le végétal, les cellules oléifères éclatent et libèrent leur contenu d'huile essentielle. La vapeur d'eau chargée en composés volatils, récupérés au sommet de la matrice végétale, est ensuite condensée au niveau d'un serpentin qui sert de condenseur où circule de l'eau froide avant d'être acheminée vers un essencier ou un vase florentin. On obtient alors deux phases, l'une aqueuse (eau florale) et l'autre hydrophobe (organique) qui est l'huile essentielle. La séparation se fait par différence de densité après décantation du distillat refroidi.

L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale limite certains phénomènes pouvant induire l'hydrolyse des esters et la dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile, sans pour autant éliminer complètement les réactions d'isomérisation, de polymérisation et d'oxydations... [57]. Les risques de surchauffer la matière première dans le cas d'un alambic à feu nu existent toujours ; 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, 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 [58].

Le temps de distillation varie au cas par cas selon la plante. Par exemple la distillation des fleurs de lavande et du romarin dure environ 30 minutes [59] tandis que celle du clou de girofle ou des fleurs d'ylang-ylang [49] peut durer jusqu'à 24 heures ou même d'avantage en temps continu. Ce temps d'extraction prolongé entraîne une grande consommation d'énergie et une certaine dégradation de la qualité.

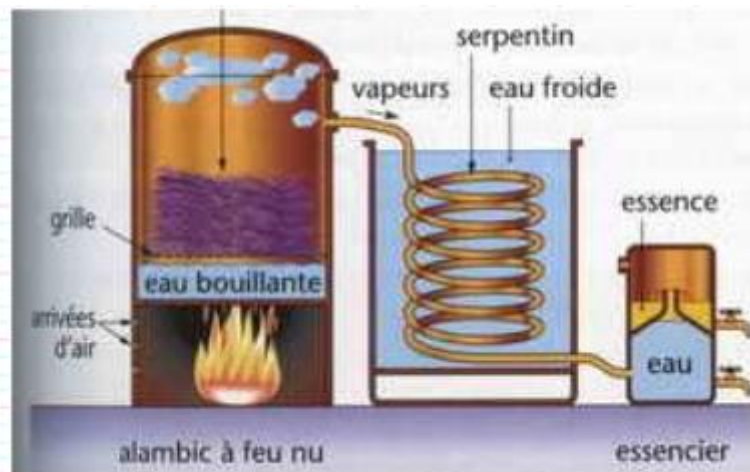


Figure. I. 3. Schéma du montage d'entraînement à la vapeur d'eau

I.2.3.1.2. L'hydrodistillation

L'hydrodistillation (Figure. I. 4) est la méthode normée par la Pharmacopée Européenne. A la différence de l'entraînement à la vapeur, la matière végétale à distiller se trouve en contact direct avec l'eau. Le procédé consiste à immerger la matière première végétale, qui peut être fraîche ou sèche, dans un bain d'eau. En fonction de la densité du feuillage et de la quantité de matériel par charge, le végétal peut être immergé complètement ou flotter à la surface de l'eau. L'ensemble est ensuite porté à ébullition, généralement à pression atmosphérique, soit par chauffage direct à la base de l'alambic par des combustibles divers, soit par de la vapeur surchauffée injectée dans une double enveloppe conçue à cet effet, entourant l'alambic. Le mélange azéotrope (composés volatils + vapeur d'eau) est ensuite condensé puis récupéré dans un vase florentin. La distillation peut s'effectuer avec ou sans cohobage des eaux aromatiques obtenues lors de la

décantation. La chaleur permet l'éclatement et la libération des composés aromatiques. L'eau bouillante pénètre dans le végétal et solubilise une partie des huiles essentielles. Cette méthode est conseillée dans le cas où la distillation à la vapeur de certains végétaux provoque un tassement et un agglutinement en formant une masse compacte bloquant tout passage à la vapeur [50].

Le contact prolongée de la matière première avec l'eau au cours de l'hydrodistillation, provoque non seulement une hydrolyse partielle des esters [60, 61] mais aussi des réarrangements, des isomérisations, des racémisations, des oxydations, une solubilité de certains composés ayant une certaine polarité, des notes de brûlé [62]. Ces réactions peuvent entraîner des changements dans la composition chimique de l'huile essentielle [63-65]. Ce mode d'extraction n'a pas connu de véritable essor ni de progrès notables. Son coût énergétique, associé à son manque d'automatisation et au fait que la partie résiduelle gorgée d'eau après extraction ne présente pas de valeur ajoutée en font un procédé économiquement et qualitativement limité.

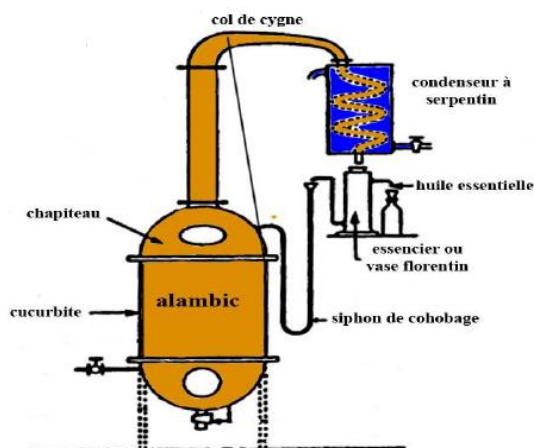


Figure. I. 4. Schéma du montage d'Hydrodistillation [10].

I.2.3.1.3. Hydrodiffusion

L'hydrodiffusion est une variante de la distillation à la vapeur d'eau à l'inverse de la distillation classique, elle fonctionne avec un flux de vapeur descendant. Dans ce procédé, le végétal est disposé dans un parallélépipède métallique grillagé ; la vapeur d'eau saturée et humide est introduite par le haut et traverse la plante aromatique du haut vers le bas en entraînant ses principes odorants. La forme de l'appareillage permet une meilleure répartition des charges. L'huile essentielle passe ensuite à travers le réfrigérant qui va entraîner sa condensation sous la grille retenant la matière première végétale avant d'être séparée puis recueillie grâce à un collecteur qui permet un équilibre avec la pression atmosphérique. On peut aussi préciser qu'il y a un procédé de cohobation qui renvoie dans la chaudière toutes les eaux qui sont séparées des huiles [66]. La qualité de l'huile obtenue est légèrement différente, mais la méthode est plus rapide et consomme par conséquent moins d'énergie que la distillation classique [67].

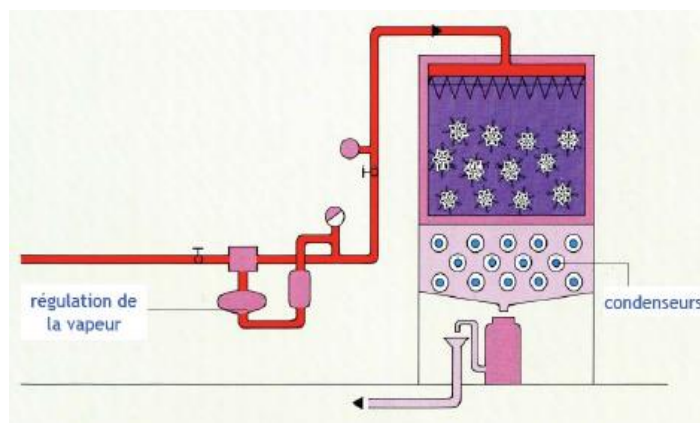


Figure. I. 5. Schéma du procédé d'hydrodiffusion.[10]

I.2.3.1.4. Distillation sèche

La distillation « sèche », aussi appelée distillation destructive, est utilisée pour la séparation des produits chimiques liquides contenus dans des matériaux solides. Contrairement à la distillation classique, la distillation sèche consiste à chauffer directement la matière végétale sans ajout d'eau ni de solvants organiques, puis la vapeur d'eau chargée de molécules volatiles libérée par la plante est alors condensée et recueillie. On peut ainsi obtenir, à partir de certains bois (cade, bouleau,...) d'écorces ou de racines, des huiles empyreumatiques (cade, bouleau, arôme fumé...) d'importance assez limitée, mais riches en hydrocarbures aromatiques polycycliques cancérigènes [68].

L'avantage de cette méthode est la température à laquelle se déroule l'extraction : inférieure à 100°C, ce qui évite la dénaturation de certaines molécules thermosensibles. La figure I.4 représente les montages de distillation sèche utilisés pour l'isolement de l'huile essentielle de rose par distillation sèche [69]. Mais si cette technique présente un avantage certain au niveau de la qualité, elle aboutit cependant à des rendements extrêmement faibles en huile essentielle.

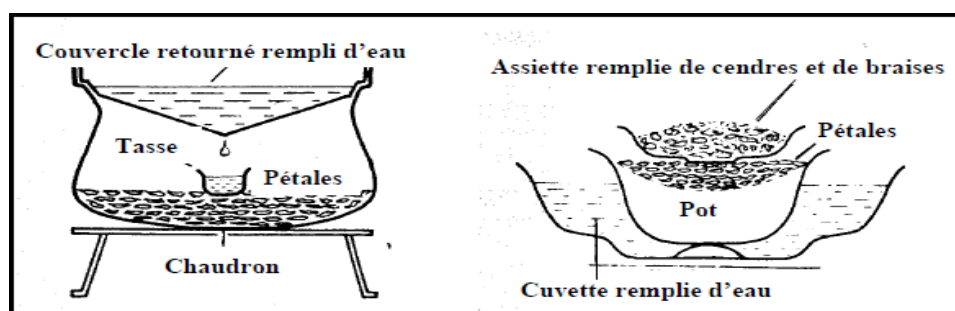


Figure. I. 6. Schéma de préparation de l'extrait de rose en Herzégovine. [69]

I.2.3.2. Technique de l'enfleurage

L'**enfleurage** est l'une des plus anciennes techniques d'extraction utilisées en parfumerie. Elle consiste à extraire naturellement le parfum des fleurs à l'aide d'un corps gras, également appelé panne, qui va en absorber les principes odorants [67]. On distingue

deux méthodes d'enfleurage selon la résistance de la plante à la chaleur : l'enfleurage à chaud (également appelé macération ou digestion) et l'enfleurage à froid.

I.2.3.2.1. L'enfleurage à froid

Cette technique est particulièrement adaptée aux fleurs les plus délicates et fragiles (telles que le jasmin, la tubéreuse, ...); qui continuent de dégager leur parfum après avoir été cueillies mais elles la perdent sous l'effet de la chaleur. La méthode consiste à éparpiller les fleurs sur une surface plane (tamis, plateaux) (Figure. I. 7). Ces plateaux sont intercalés entre d'autres plateaux spécialement préparés avec une graisse inodore; souvent de la graisse animale raffinée. 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. Avec le même lit de graisse, on fait plusieurs passages de charge florale jusqu'à "saturation" en constituants volatils (jusqu'au 3 mois). 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, le produit obtenu est appelé « pommade florale ». La récupération des produits volatiles floraux à partir de la pommade se fait dans une série de batteuses (extracteur). Le principe de cette récupération consiste à traiter des charges successives de pommade par l'alcool (solvant) de manière à ce que les teneurs des constituants dans les diverses charges de pommade décroissent alors que celle du solvant augmente corrélativement. Le mélange graisse alcool est refroidi et la graisse est éliminée par filtration. Ensuite l'alcool est évaporé par distillation sous vide, pour obtenir un "absolu de l'enfleurage" de couleur sombre et de consistance semi-solide du fait de l'existence de faibles quantités de graisses qui ne sont pas éliminées par le froid [67].



Figure. I. 7. Châssis de fleurs de jasmin [70].

I.2.3.2.2. L'enfleurage à chaud

L'enfleurage à chaud est aussi appelé digestion ou macération, réservée aux fleurs un peu moins fragiles, comme la rose *centifolia*, la violette, la fleur d'oranger et la cassie. Dans ce type de technique, les constituants de l'arôme sont extraits par immersion des fleurs, pendant une demi-heure, dans une graisse chauffée au bain-marie dans des grandes marmites. 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 [58]. Puis une nouvelle charge florale peut remplacer l'ancienne jusqu'à la "saturation" de la graisse, en molécules odorantes. Le produit final est, comme précédemment, une « pommade florale ». Il est également possible d'obtenir « l'absolue » par extraction éthylique.

Nécessitant une importante main-d'œuvre et des soins extrêmes, l'enfleurage et la macération, techniques au rendement faible, sont rarement pratiquées de nos jours [49].

I.2.3.3. Extraction par solvant organique

La technique d'extraction « classique » par solvant nécessite un matériel de précision et une main d'œuvre qualifiée, elle n'est employée que pour les plantes délicates qui ne supportent pas la chaleur et dont le prix de l'extrait est assez élevé, telles que le jasmin ou la tubéreuse et celles qui, par distillation, donnent un rendement trop faible. Le matériel végétal est chargé dans un extracteur spécialement construit contenant un solvant volatil hautement purifié. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques ainsi que d'autres substances liposolubles selon une durée et une température déterminée [2], avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. Le produit ainsi obtenu est appelé « concrète » ou *résinoïde*. Cette concrète pourra être par la suite brassée avec de l'alcool absolu, filtrée et glacée pour en extraire les cires végétales [71]. Après une dernière concentration, on obtient une « absolue ». Les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation et cette technique évite l'action hydrolysante de l'eau ou de la vapeur d'eau.

Les caractéristiques physico-chimiques de la concrète obtenue dépendent surtout du solvant utilisé qui 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
- être non réactif avec les composants du produit final ;
- ne doit pas être très coûteux, ni inflammable,

En réalité, aucun solvant ne peut satisfaire à toutes ces conditions. L'intervention de solvants organiques peut entraîner des risques d'artéfacts et des possibilités de contamination de l'échantillon par des impuretés parfois difficile à éliminer, Ainsi,

l'innocuité des produits extraits grâce à cette technique n'étant pas garantie, il est impossible de les utiliser pour des applications alimentaires ou pharmaceutiques. Cependant, depuis quelques décennies, l'extraction par solvant a connu d'intéressantes améliorations tels que : l'hydrodistillation-extraction simultanée et l'extraction par Soxhlet (Figure. I. 8) :

L'hydrodistillation-extraction simultanée (Simultaneous Distillation Extraction : SDE) a été décrite en 1964 pour la première fois par Lickens et Nickerson [72]. Le nom des concepteurs de la technique sera par la suite donné à l'appareillage utilisé pour ce type d'extraction. L'originalité et le principe de cette technique résident dans la rencontre de la vapeur d'eau chargée de molécules aromatiques provenant de l'hydrodistillation et des vapeurs de solvant, entraînant l'extraction des composés aromatiques de la phase aqueuse vers la phase organique. Le passage des deux phases dans la partie réfrigérante va permettre la condensation et la séparation des deux phases dans la partie en U de l'appareil. La conception du procédé assure le recyclage des deux phases. La SDE est une technique actuellement très utilisée dans l'extraction de molécules aromatiques d'origines végétales [73] mais aussi dans l'agro-alimentaire pour la détermination qualitative et quantitative de molécules aromatiques présentes dans certains produits alimentaires [74].

L'extraction par l'appareil de Soxhlet : il s'agit d'une extraction solide-liquide réalisée dans un appareil qui porte le nom de son inventeur : Franz von Soxhlet. Cet extracteur est constitué d'un corps en verre dans lequel est placée une cartouche poreuse en cellulose, d'un tube siphon et d'un tube d'adduction. Le montage se compose d'un ballon contenant le solvant d'extraction, surmonté d'un extracteur dans lequel est insérée la cartouche contenant la matière solide végétale, généralement sous forme de poudre. Un réfrigérant, qui joue le rôle de reflux, est adapté au-dessus de l'extracteur. Dans le ballon, le solvant est maintenu en ébullition constante, grâce à un chauffe-ballon avec agitation magnétique intégrée, afin d'éviter des à-coups d'ébullition qui provoquent une remontée du liquide contenu dans le ballon et non de vapeurs pures de solvant. Quand le ballon est chauffé, celles-ci passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites. Le cycle peut alors recommencer et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles. Cette technique est loin d'être exclusive aux molécules aromatiques d'origine végétale [75]. Elle est fréquemment utilisée pour l'extraction de lipides [76], ou de divers autres catégories de molécules. De plus, cette technique d'extraction a été récemment combinée aux micro-ondes [77] et aux ultra-sons [78].

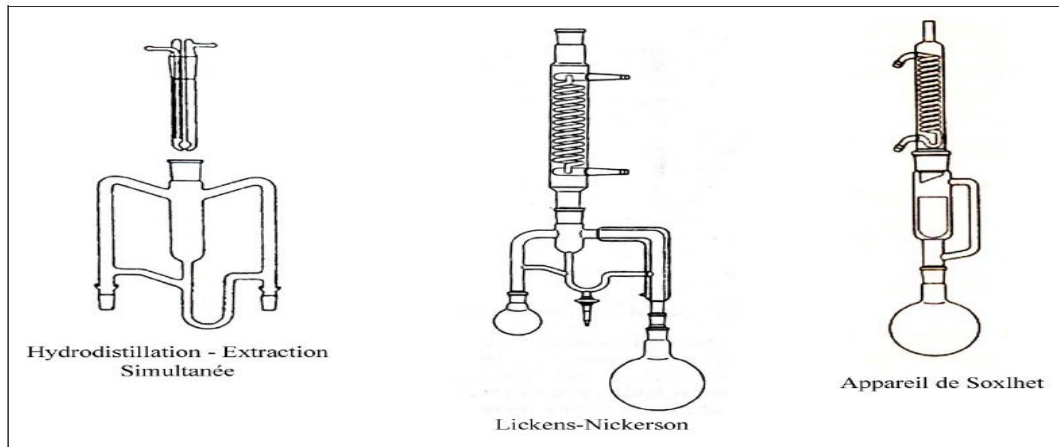


Figure. I. 8. Les différents types d'extraction par solvants volatils [79].

I.2.3.4. Expression à froid

L'expression à froid est une technique simple réservée à l'extraction des composés volatils de la famille des hespéridés dans laquelle se trouvent le citron, le pamplemousse, l'orange, la mandarine, la bergamote, la lime, le citron, le cédrat, le kumquat, le yuzu etc. Il s'agit d'un traitement mécanique abrasif, à température ambiante exercé sous un courant d'eau, sur toute la surface du fruit. Les « zestes » sont dilacérés et le contenu, des poches oléifères qui ont été rompues, est récupéré par un procédé physique. Après élimination des déchets solides, l'huile essentielle est séparée de la phase aqueuse par centrifugation [80]. Cette technique permet d'extraire à faible coût des essences de bonne qualité. La plupart des installations industrielles permettent en fait la récupération simultanée ou séquentielle des jus de fruits et de l'huile essentielle. L'extraction par expression à froid peut être réalisée soit à partir des zestes, soit à partir du fruit entier [67] :

- Le traitement des fruits entiers s'effectue dans des machines dites « pélatrices » qui exercent une action abrasive sur l'écorce en lacérant la surface externe du fruit pour libérer l'essence.
- Le traitement des zestes, quant à lui, s'effectue dans des machines dites « sfumatrices » qui agissent par une action combinée de compression-dépression de l'écorce des agrumes afin que l'essence soit libérée.

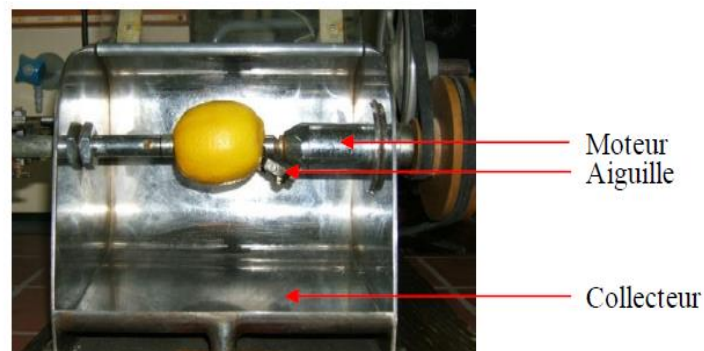


Figure. I. 9. Schéma du montage de l'expression à froid [80].

I.2.4. Extraction par des techniques innovantes

I.2.4.1. Extraction par des fluides à l'état supercritique (Supercritical Fluid Extraction SFE)

Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement pour la première fois en 1822 par le Baron Charles Cagniard de la Tour [81]. Les travaux de Hannay et Hogarth [82] avaient rapporté que les fluides supercritiques avaient un grand pouvoir solvant. Cependant, il a fallu attendre la fin des années 70 pour que l'extraction par fluide supercritique soit développée pour l'extraction des composés organiques à partir des produits naturels.

L'originalité de cette technique repose sur le comportement du solvant utilisé sous des conditions particulières puisqu'au-delà d'un certain point, dit point critique, caractérisé par une température (T_c) et une pression (P_c), les corps purs se trouvent dans un état particulier dit supercritique. Les fluides supercritiques ont des caractéristiques physico-chimiques intermédiaires entre celles des gaz et des liquides. Dans leurs conditions d'utilisation, ils ont une masse volumique voisine de celle des liquides, une viscosité proche de celle des gaz et une diffusivité intermédiaire ; leur polarité est modifiée par rapport à l'état liquide. Leur pouvoir dissolvant dépend fortement de la température et de la pression [83], ce qui favorise le transfert de matière et permet une pénétration facile dans les pores d'une matrice solide [84].

Il existe un grand nombre de solvants pouvant être utilisé à l'état supercritique (

Tableau. I. 1), cependant le dioxyde de carbone est le plus utilisé [85, 86], en raison de ses faibles valeurs de pression et de température pour avoir cet état supercritique. Le CO₂ est thermodynamiquement stable, inerte, inodore et incolore, il est ininflammable mais peut être asphyxiant à haute concentration. Dans cet état, le CO₂ n'est ni liquide ni gazeux et cela lui confère un bon pouvoir d'extraction, modulable à volonté en jouant sur la température et la pression de mise en œuvre [87, 88].

Tableau. I. 1. propriétés critiques de certains fluides supercritiques [89]

Solvant	Propriétés critiques			
	Température (°C)	Pression (atm)	Densité (g/ml)	Paramètre de solubilité δ_{SFC} (cal ^{-1/2} cm ^{-3/2})
Ethene	10.1	50.5	0.200	5.8
Eau	101.1	217.6	0.322	13.5
Methanol	-34.4	79.9	0.272	8.9
Dioxyde de carbone	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
Sulfure hexafluoride	45.8	37.7	0.730	5.5
n-Butene	-139.9	36.0	0.221	5.2
n-Pentane	-76.5	33.3	0.237	5.1

A l'état supercritique la température et la pression de CO₂ sont relativement basses, elles se situent respectivement à $T_c = 31,3$ °C et $P_c = 74$ bar (Figure. I. 10). Le CO₂ liquide a la particularité de se comporter comme un solvant apolaire, sa polarité est comparable à celles du pentane ou de l'hexane liquides [81, 90].

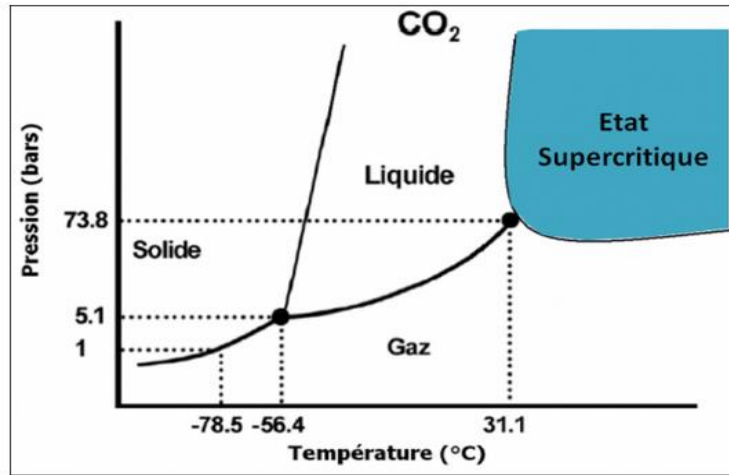


Figure. I. 10. Diagramme de phases du CO₂

Dans ce mode d'extraction le solvant est utilisé en boucle par interposition d'échangeurs de chaleur, d'un compresseur et d'un détendeur afin de porter le solvant à l'état désiré à chaque stade du processus (Figure. I. 11). L'extraction consiste à comprimer le CO₂, et à le faire passer à travers la matière première végétale placée dans l'extracteur. Le CO₂, à l'état supercritique possède alors un grand pouvoir solvant (apolaire) ce qui lui permet d'extraire et de se charger en composés. A la fin de l'extraction, une simple détente, provoque le passage du gaz carbonique de l'état supercritique à l'état gazeux ce qui lui permet de se séparer complètement de l'extrait obtenu. Cette opération a lieu dans un séparateur. L'extrait est récupéré par décantation et le CO₂ est recyclé pour être stocké par la suite sous forme liquide. Dans le cas où l'extrait entraîné par le solvant est un mélange complexe, il est possible de faire son fractionnement lors de sa séparation avec le solvant, il suffit pour cela de faire la décompression en plusieurs étapes [91]. Le phénomène au cours duquel une molécule (soluté) ou un groupe de molécules transfère vers la phase supercritique, peut être présenté, d'une part, comme une vaporisation, puisque la molécule en question passe de la phase condensée vers une phase plus expansée (le solvant supercritique). D'autre part, ce phénomène peut aussi être considéré comme une dissolution car une interaction soluté-solvant apparaît. Les phénomènes de vaporisation/dissolution caractérisent la nature intermédiaire de l'état supercritique. Pour comprendre le comportement soluté-solvant, il est nécessaire de connaître la masse volumique du solvant et l'interaction entre le solvant et les divers composés qui composent la phase solide [92].

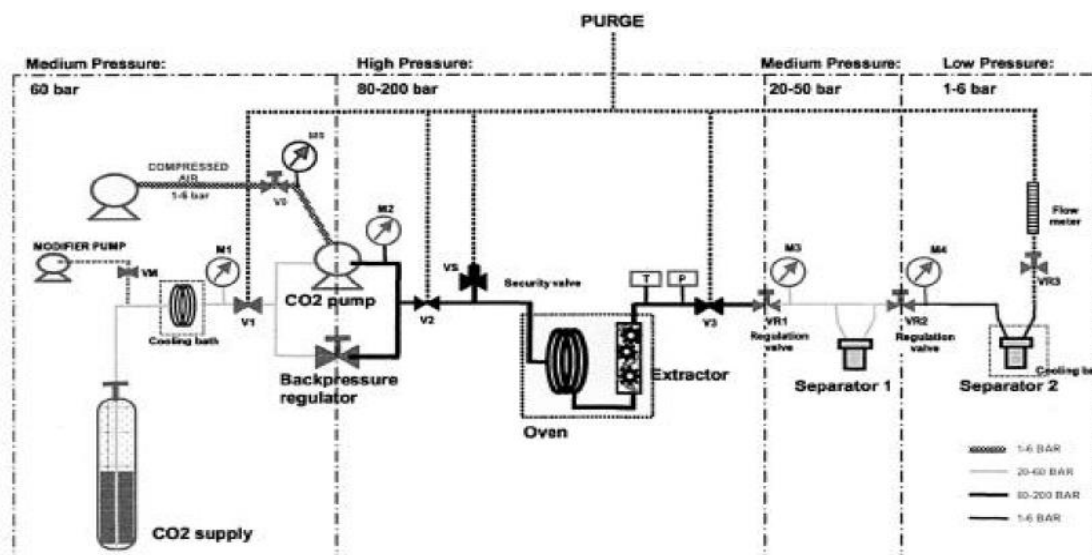


Figure. I. 11. Schéma d'une installation d'extraction par CO₂ supercritique [93].

L'extraction au CO₂, est essentiellement utilisée par l'industrie alimentaire [89]. Les exemples les plus connus dans ce domaine étant l'extraction des composés aromatisants de nombreux aliments comme les épices [94], les lipides, les huiles et les graisses [95], les boissons [96] et les huiles essentielles qui ont fait l'objet de plusieurs études comparatives avec d'autres méthodes [29, 97-99]. Ce mode d'extraction a montré son fort potentiel dans une application d'une grande importance pour les industries pharmaceutiques, c'est la production et la séparation des composés chiraux [100].

L'extraction par le CO₂ se caractérise par une absence de toxicité et de résidus [101] qui permet d'obtenir des produits de meilleure qualité comparée aux procédés classiques d'extraction des huiles essentielles [93, 102]. Ainsi l'extrait récupéré ne contient aucune trace de solvant résiduel qui est facilement éliminé sous forme gazeuse. C'est l'alternative la mieux indiquée à l'utilisation des solvants organiques classiques dont l'usage est de plus en plus restreint par la législation. Signalons enfin que ce procédé présente un atout considérable qui est de plus en plus évoqué ces dernières décennies c'est la préservation de l'environnement ! Celui-ci est devenu une contrainte majeure pour les industriels et donc une composante très importante dont il faut tenir compte à l'avenir [29].

La faible viscosité, la grande diffusivité et l'absence de tension de surface augmentent son pouvoir de pénétration dans la matrice solide permettant ainsi d'accroître le transfert de masse [103]. Par ailleurs le fait que le CO₂, soit naturel, non toxique, bon marché et facilement recyclable, confère à l'extraction au CO₂ supercritique un grand intérêt qui peut constituer une alternative attrayante. De même sa température critique relativement basse (31 °C) permet d'éviter la thermodestruction éventuelle des composés, de minimiser les risques d'hydrolyse et d'isomérisation des produits [104]. Cependant, bien que ses frais de fonctionnement soient réduits, elle présente un inconvénient majeur lié au coût élevé de son installation [105, 106] et au grand encombrement de celle-ci. D'autre part, le CO₂, de par son caractère apolaire, se heurte à la difficulté d'extraire les composés

polaires [105]. Et, comme tous les solvants, il peut extraire non seulement les molécules volatiles mais aussi d'autres composés non désirés tels que les cires, les résines, les pigments et des lipides qu'il faut éliminer par la suite [101, 107]. Notons également, que même s'il existe diverses exemples et applications de cette technique concernant l'extraction des huiles essentielles ; son adoption reste plus fréquente pour les arômes et les produits finis de haute valeur ajoutée [105, 108].

I.2.4.2. Extraction par ultrasons

Cette technique est apparue en 1950 avec un appareillage de type laboratoire puis a évolué en s'imposant avec des réacteurs industriels [109]. Celle-ci 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, en même temps, elle est soumise à l'action des ultrasons qui ont pour action de générer des cavitations d'une part et de provoquer la destruction et l'endommagement des parois cellulaires [109, 110] d'autre part, facilitant l'expulsion et le passage de l'extrait dans le solvant. Ce procédé améliore également le transfert de masse [111, 112].

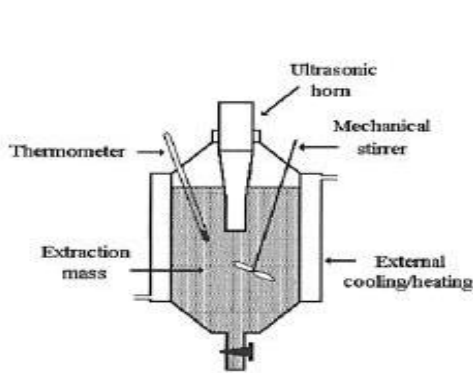


Figure. I. 12. Schéma d'une installation laboratoire.

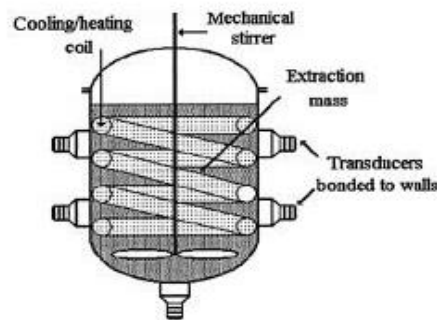


Figure. I. 13. Schéma d'un réacteur industriel.

Un ultrason est une vibration mécanique de la matière de même nature que le son mais de fréquence supérieure à la fréquence la plus haute fréquence audible pour un homme [109]. 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. Ce phénomène est dû, sous l'effet d'ondes de pression et dépression successives dans le liquide, à l'apparition de zones alternativement comprimées et dilatées. Les bulles vont croître pendant les phases de dilatation et diminuer pendant les phases de compression (Figure. I. 14). La répétition de cycles va conduire à l'implosion des bulles de cavitation, libérant ainsi une grande quantité d'énergie [113]. Si ces bulles se situent près d'une surface solide, alors le dégonflement sera asymétrique, et l'implosion qui en résulte produit des jets de liquide ultra rapide (moins d'une microseconde) projetés vers la

surface du solide. Dans le cas d'une matière végétale, ces jets de liquide ultrarapides transpercent la paroi du végétal et va ainsi permettre la libération des molécules dans le milieu liquide.

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 [109, 111]. Parmi les nombreux travaux de recherche publiés sur l'extraction assistée par ultrasons nous citerons ceux réalisés par Allaf et al. [114] sur le zeste d'orange, Meullemiestre et al. [115] sur le pin maritime, Zougali et al. [29] sur le myrte, Chemat et al. [116] sur le carvi, et Toma et al. [112] sur le tilleul. Ce procédé permet d'augmenter la diffusion intracellulaire, qui reste très souvent l'étape limitante. Cette accélération de la diffusion a pour conséquence avantageuse de réduire le temps d'extraction. Outre cette accélération de la cinétique d'extraction, ce procédé permet dans certains cas d'augmenter le rendement et de préserver les molécules thermosensibles [117]. En revanche, l'inconvénient majeur de cette technique peut être attribué à l'éventuelle formation de radicaux libres au cours de la sonication dans le solvant entraînant l'oxydation de certains composés labiles [118].

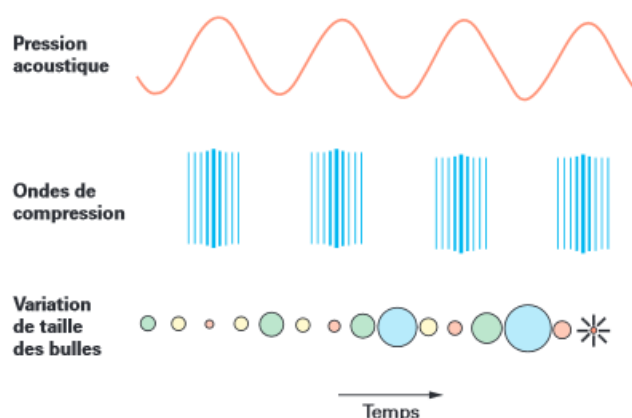


Figure. I. 14. Représentation schématique du phénomène de cavitation [109].

I.2.4.3. Extraction assistée par micro-ondes

I.2.4.3.1. Intérêt des micro-ondes

Le pouvoir énergétique des micro-ondes a été mis en évidence à la fin de la seconde guerre mondiale, fin 1945, d'une façon anecdotique par un physicien, le Dr Spencer, suite à l'oubli de son sandwich sur un émetteur d'ondes ! Alors que jusqu'ici, les micro-ondes ou hyperfréquences étaient uniquement utilisées comme vecteur d'information, elles investirent les foyers puis les laboratoires de chimie dans les années 80 [71]. 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, qui cause le mouvement moléculaire par migration des ions et par rotation de dipôles. Les matériaux capables de s'échauffer sous l'action des micro-ondes sont des matériaux composés de molécules formant des dipôles électriques. 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. À 2450 MHz soit une longueur d'onde de 12,2 cm (la fréquence généralement employée), l'alignement des molécules suivies de leur retour au désordre se produit 4.9×10^9 fois par seconde, produit un chauffage rapide [119]. La capacité d'un matériau à s'échauffer sous l'action des micro-ondes se révèle par son facteur de pertes diélectriques « ϵ ». Si ce facteur 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 ; mais si la teneur est inférieure, le chauffage par les micro-ondes nécessitera une mise en œuvre particulière [58].

L'efficacité exceptionnelle des extractions par micro-ondes réside tout simplement dans la production de chaleur qui se développe à l'intérieur des produits ou des matériaux qui absorbent l'énergie électromagnétique. L'air environnant ces objets n'absorbe pas cette énergie. Il reste toujours froid et refroidit même la surface extérieure des objets par convection naturelle. La température est donc systématiquement plus élevée à l'intérieur des objets qu'à leur périphérie (Figure. I. 15). Or ce gradient thermique inversé (par rapport à celui d'un chauffage classique) accélère la diffusion des molécules [120]. Les phénomènes thermiques de conduction et de convection dans ce cas ne jouent plus qu'un rôle secondaire d'équilibrage de la température. Toutes ces conditions réunies se conjuguent pour donner une efficacité exceptionnelle aux méthodes d'extraction assistée par micro-ondes de molécules d'intérêt avec un impact environnemental positif : moins d'énergie, de solvants et d'eaux usées. En effet, depuis 1960, cette technologie est bien implantée dans des domaines variés comme : la synthèse organique [121], l'analyse des moisissures [122], l'environnement [123], l'agroalimentaire [124], le séchage [125] et l'extraction [121]. Les premiers travaux utilisant les micro-ondes pour extraire des composés organiques ont été publiés par Ganzler et coll. [126] et Lane et Jenkins [127] en 1986. Les récents travaux de recherche notamment ceux de Chemat et al. [116, 128, 129] ont beaucoup contribué à son essor, et à son développement.

Grâce à un chauffage sélectif, sans inertie et rapide, les micro-ondes combinées à des techniques d'extraction classique ont permis de remédier aux problèmes des temps d'extraction souvent trop longs ; les extractions peuvent être effectuées avec ou sans solvant selon le procédé utilisé, à pression atmosphérique ou sous vide.

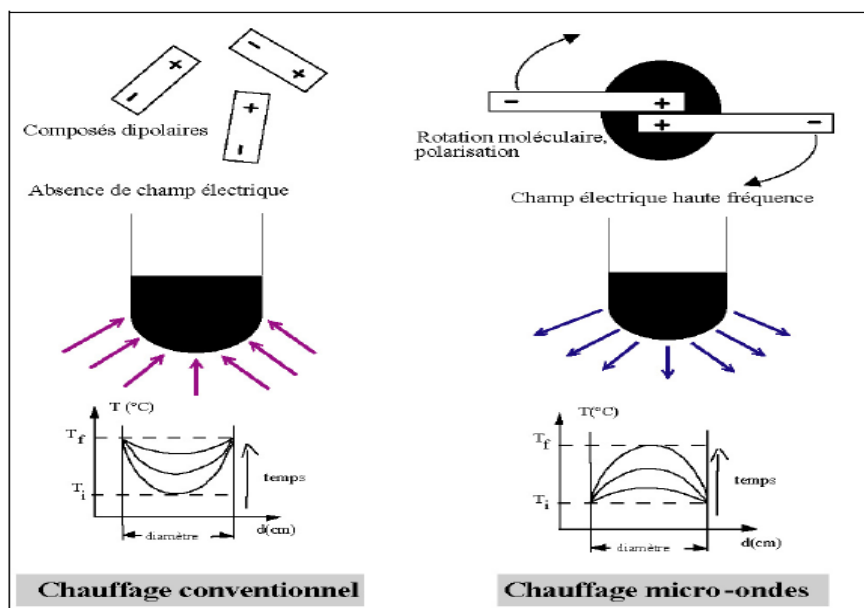


Figure. I. 15. Transferts thermiques sous les deux modes de chauffage [71].

I.2.4.3.2. Hydrodistillation assistée par micro-ondes

L'hydrodistillation assistée par micro-ondes appelée plus communément Microwave Assisted Hydrodistillation (MAHD) est un procédé développé par Stashenko et al. [97]. Cette technique combine les principes du chauffage micro-ondes et de la distillation à pression atmosphérique. Elle permet d'extraire l'huile essentielle avec la vapeur d'eau propre à la matière végétale traitée (sans ajout d'eau). Le matériel végétal est donc placé dans un ballon disposé dans l'enceinte du four à micro-ondes. Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération des essences sont situés à l'extérieur du four (Figure. I. 16). Ce type de méthode d'extraction de composés volatils aromatiques s'applique essentiellement aux matières végétales dont la teneur en eau est assez importante [49]. Pour des plantes à huiles essentielles localisées superficiellement et riches en eau, les micro-ondes permettent tout d'abord l'éclatement des glandes oléifères puis le chauffage de la matière première végétale pour en extraire ses composés. Dans le cas où les huiles essentielles sont à l'intérieur du végétal, l'utilisation des micro-ondes permet d'établir un gradient thermique inversé par rapport à celui obtenu lors d'un chauffage classique. Cette inversion du transfert de matière a pour conséquence de faciliter la diffusion des molécules constitutives des huiles essentielles. Dans les deux cas, l'extraction est plus rapide que dans le cas de l'hydrodistillation traditionnelle et permet d'utiliser uniquement l'eau de constitution de la plante si celle-ci en contient suffisamment. Plusieurs études ont montré que le procédé MAHD, comparée à l'hydrodistillation (HD) classique, permet d'obtenir un rendement et une composition d'huile similaire pour un temps d'extraction plus court. Par exemple, l'extraction de l'huile essentielle de Thym nécessite 4 h en HD pour obtenir un rendement maximal de 2,39 % alors qu'avec le procédé MAHD, en 2h la totalité des huiles sont recueillies [130]. Lucchesi et al. [79] ont appliqué également la MAHD 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 MAHD, contre 4, 5 h pour l'hydrodistillation et elles étaient plus riches en composés oxygénés. Wang et al. [131] Ont extrait l'huile essentielle à partir de matières premières séchées, *Cuminum cyminum* L. et *Zanthoxylum bungeanum* Maxim., après réhumidification. La technique MAHD s'est révélée être simple, rapide et économique en temps, en énergie, mais aussi adaptée aux matières premières fraîches comme au matériau séché et réhumidifié. Toutefois, aucun développement industriel n'a été réalisé à ce jour. Il semble que les problèmes technologiques concernent la mise en œuvre d'un générateur de rayonnement haute fréquence susceptible d'irradier un volume important.

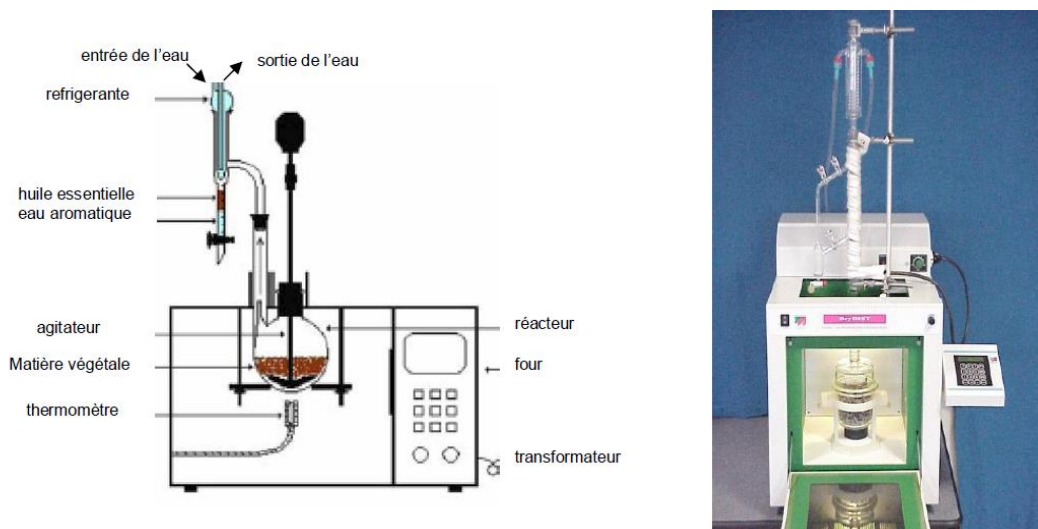


Figure. I. 16. Extraction par l'hydrodistillation assistée par micro-ondes [84].

I.2.4.3.3. Hydrodistillation par micro-ondes sous pression réduite

Le procédé « VMHD » ou Vacuum Microwave HydroDistillation a été élaboré et breveté par la société Archimex dans les années 1990, avant d'être rachetée par l'équipementier Pierre Guérin [132]. Cette technique d'extraction, dont l'origine est l'hydrodistillation classique, est basée sur l'utilisation conjointe des micro-ondes et d'un vide pulsé. La Figure. I. 17 représente le schéma de principe d'un pilote VMHD, constitué principalement d'un réacteur double enveloppe équipé d'un agitateur, muni d'un générateur micro-ondes, d'un condenseur et d'un système de régulation de la pression à l'intérieur du réacteur ainsi que de la température de la double enveloppe.

Ce procédé d'extraction s'effectue en deux étapes : le matériel végétal à traiter, frais ou sec (auquel cas on lui rajoute une quantité d'eau requise), est chauffé durant un temps t_1 à l'aide des micro-ondes, puis durant un temps t_2 un vide pulsé (d'environ 100 à 200 mbar) permet l'entraînement azéotropique du mélange eau-huile à une température inférieure à 100°C . Pendant toute la durée de l'extraction, la puissance micro-ondes est maintenue constante comme le montre la Figure. I. 18. Sous l'effet des micro-ondes et de la double enveloppe, la température du matériel végétal augmente jusqu'à la température de consigne, généralement comprise entre 65 et 80°C . On applique alors pendant le temps t_1 une pression réduite inférieure à la tension de vapeur de l'eau à cette température.

Après le temps t_1 , l'apport d'énergie (micro-ondes et double enveloppe) est insuffisant pour maintenir le débit de condensat, on revient à la pression atmosphérique et la température se remet à augmenter pendant le temps t_2 jusqu'à atteindre à nouveau la température de consigne T_c . Pendant cette période de faible pression, l'eau de constitution du végétal est vaporisée, ce qui a pour effet de diminuer la température. Ensuite les vapeurs générées sont condensées et l'huile essentielle est séparée par décantation. Par définition, un cycle est défini comme la somme $t_1 + t_2$. Cette opération peut être répétée plusieurs fois selon le rendement souhaité, en quelques cycles, la quasi-totalité de l'huile essentielle est extraite et récupérée sous forme d'eaux blanches aromatiques [133].

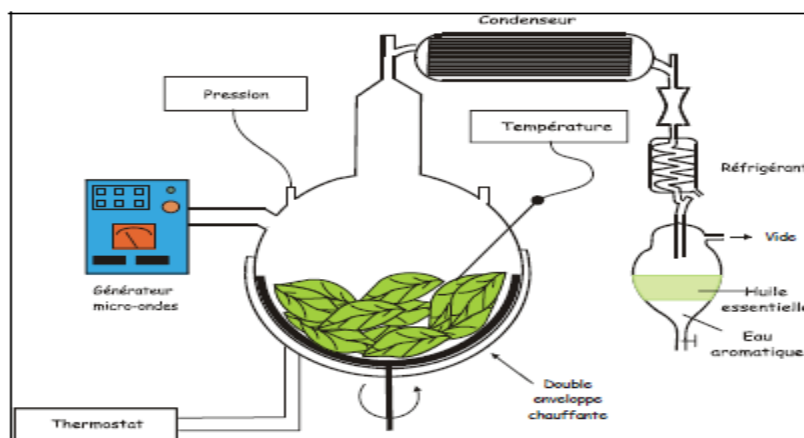


Figure. I. 17. Hydrodistillation assistée par micro-ondes sous pression réduite (VMHD)[132].

Le procédé VMHD réalise une extraction 5 à 10 fois plus rapide que l'hydrodistillation classique, pour un rendement équivalent et un extrait de composition identique [134]. De plus, grâce à la température d'extraction le plus souvent inférieure à 80°C du fait de la pression réduite, le VMHD permet de mieux maîtriser les hydrolyses indésirables liées au traitement thermique, et d'obtenir des huiles essentielles plus fidèles au profil aromatique du matériel traité. Cette technique permet une économie d'énergie [135, 136], 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 [58].

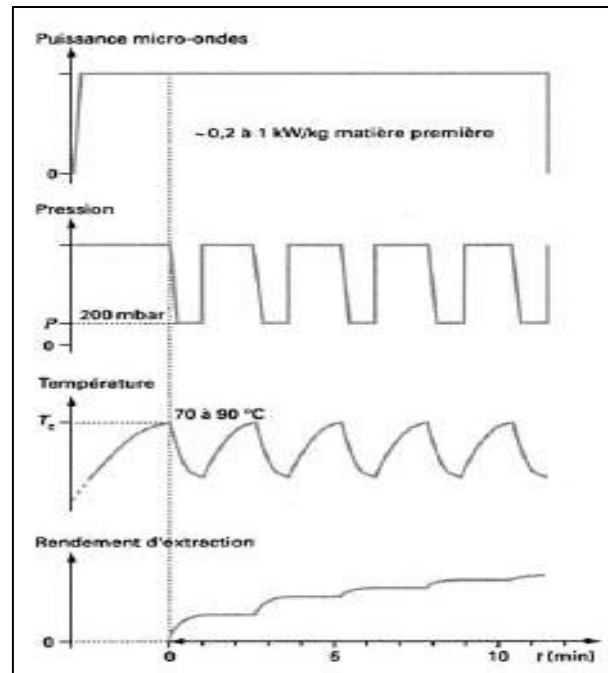


Figure. I. 18. Evolution des principaux paramètres du procédé VMHD en fonction du temps.

I.2.4.3.4. Extraction par solvant assistée par micro-ondes

Ganzler et coll. [126], en 1986, en Hongrie furent les premiers à présenter une technique d'extraction par solvant assistée par micro-ondes en vue d'une analyse chromatographique (Figure. I. 19). Des travaux de recherches ont continué et en 1990 l'équipe canadienne de Paré et al. [137] a déposé un premier brevet, européen, sur « l'extraction de produits naturels assistée par micro-ondes ». Ces auteurs proposaient de traiter sous micro-ondes un solide, sec ou humide, en contact avec un solvant absorbant fortement les micro-ondes (le méthanol) pour l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant transparent (hexane) pour l'extraction de composés apolaires.

Dans le premier cas, le transfert de chaleur du solvant vers la matière première se fait tout d'abord par convection, cette chaleur se propage ensuite à l'intérieur du solide par conduction. Il s'établit alors dans le solide un gradient de températures dont la plus basse est au cœur de celui-ci. Le mécanisme d'extraction est alors similaire à celui de l'extraction classique solide-liquide avec la particularité d'une meilleure inertie thermique et un chauffage diffus.

Dans le deuxième cas c'est le solide qui absorbe la totalité de l'énergie micro-ondes et les pertes thermiques provenant de sa surface chauffent le solvant. Selon Paré et al. [137] dans le cas où les structures cellulaires sont gorgées d'eau, une élévation brutale de la température, provoquerait à l'intérieur de ces cellules une augmentation de la pression interne qui va les éclater pour répandre leur contenu dans le solvant. Dans le cas contraire c'est-à-dire en limitation d'eau, ce sont les composés polarisables de la matière première

qui vont capter l'énergie des micro-ondes [120]. Un gradient thermique inversé va s'établir dans le produit et la température sera plus élevée au cœur de celui-ci.

Des essais effectués par cette nouvelle technique - notamment sur la menthe -, ont souligné le gain de temps ainsi que la similitude de la qualité des produits à ceux obtenus par les procédés classiques qui nécessitent d'une part une consommation de solvant assez conséquente qui peut être de 300 à 500 ml et d'autre part une durée d'extraction pouvant dans certains cas atteindre 30 à 48 heures [101]. De plus, en raison de la rapidité du procédé, on observe une préservation des composés les plus thermolabiles et parfois une augmentation de la sélectivité de l'extraction par rapport à la méthode traditionnelle [29]. De nombreux brevets seront déposés alors par Paré et son équipe tant au niveau américain qu'au niveau européen [137-139]. Le procédé original sera par la suite quelque peu modifié et enrichi et sera dénommé : MAPTM (Microwave Assisted Process). Il a pour vocation d'être une méthode d'extraction utilisable pour un grand nombre de matrices solides ou liquides telles que les végétaux mais aussi les tissus animaux, les sols, les cosmétiques ou les eaux polluées. Actuellement l'extraction assistée par micro-ondes (MAE : Microwave Assisted Extraction) est aussi citée dans la littérature [140]. En réalité, la MAE et MAPTM sont toutes deux des techniques d'extraction par solvant assistée par micro-ondes.

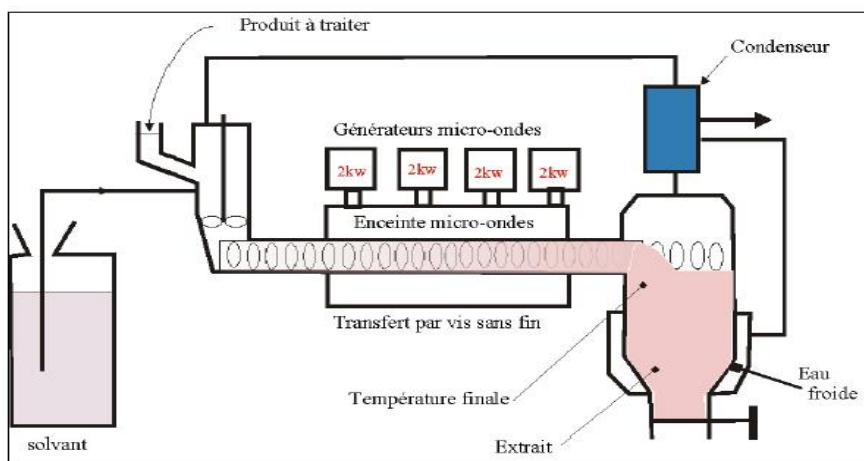


Figure. I. 19. L'extraction par solvant assistée par micro-ondes.

I.2.4.3.5. Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité

L'hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (Microwave Hydrodiffusion and Gravity ou MHG) est une technique récente brevetée par Chemat *et al.* en 2008 [141]. Ce procédé est basé sur le même principe que celui de l'hydrodiffusion classique, à la différence que l'énergie est fournie par les micro-ondes. Il a été conçu pour l'extraction des substances naturelles. Cette méthode d'extraction « verte » a pour origine un alambic renversé, utilisant le chauffage micro-ondes en combinant la gravité à pression atmosphérique ou sous pression réduite [142]. Comme le montre la Figure. I. 20, le système MHG est constitué principalement de quatre parties :

- un réacteur dans lequel est uniquement placée la matière végétale à traiter,
- un four à micro-ondes,
- un système de réfrigération,
- un essencier où est recueillie l'huile essentielle.

Cette technique consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur à l'intérieur du four à micro-ondes, sans ajouter ni eau ni solvant organique. Le chauffage micro-ondes provoque un échauffement de l'eau *in-situ* du végétal ce qui engendre un éclatement des cellules de la plante et conduit au relargage de métabolites secondaires. Les huiles essentielles ainsi que l'eau interne du matériel végétal sont libérées et transférées de l'intérieur de la plante vers l'extérieur par hydrodiffusion. Le mélange eau et huile essentielle est ensuite condensé puis recueilli dans un vase florentin.

Cette technique a montré de grandes potentialités non seulement dans le cas des HE [143, 144] mais aussi des flavonoïdes[145].

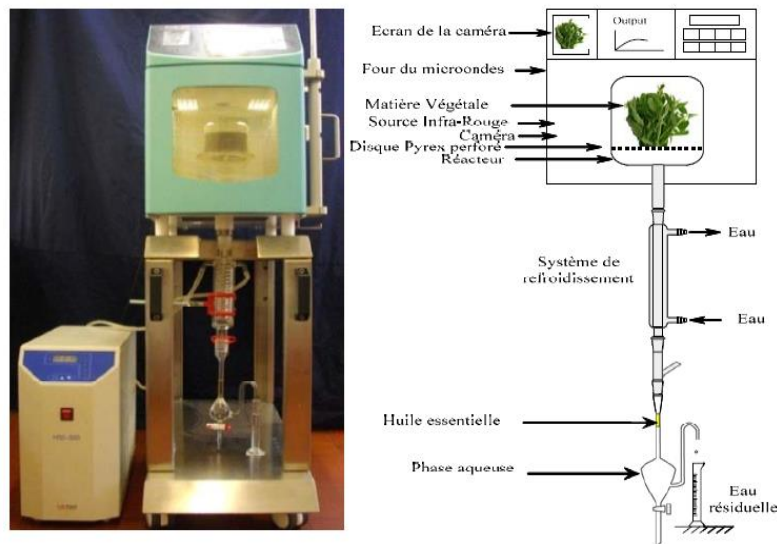


Figure. I. 20. Hydrodiffusion assistée par micro-ondes et gravité (MHG).[144]

I.2.4.4. Détente instantanée contrôlée (DIC)

Cette méthode d'extraction est née des études théoriques menées par le Professeur Allaf (1989) sur l'expansion par extrusion et suivies de travaux expérimentaux. La Détente Instantanée Contrôlée est fondée sur la thermodynamique de l'instantanéité et des processus d'autovaporisation couplée à l'évolution hydro-thermo-mécanique de nombreux polymères à usages alimentaire, cosmétique, pharmaceutique, etc... [146, 147].

Des brevets ont été déposés et de nombreux travaux ont mis en œuvre cette innovation technologique [147, 148]. Son utilisation s'est avérée efficace et présente un large spectre de potentialités dans de nombreux domaines d'activités. On citera notamment ses applications pour la préservation du bois archéologique [149], l'étuvage du riz [150], le séchage [151], la débactérisation [147], la texturation [151-154] l'amélioration de

l'extraction entre autres des produits lourds tels que les flavonoïdes [155]; des composés volatils à partir de la matière végétale et ce pour divers organes tels que les grains [58], les fleurs [156, 157], le bois [115, 158], les feuilles [159, 160] ou les zestes des agrumes [161].

En ce qui concerne les composés volatils, ce mode d'extraction s'est avéré intéressant et très performant grâce à son efficacité aussi bien du point de vue rendement que vitesse d'extraction sans oublier son moindre impact écologique. L'exemple le plus édifiant est celui reporté dans les travaux de Kristiawan et al. [162] qui ont extrait l'HE du cananga d'Indonésie en 6 min pour un rendement de 2,77% contre un rendement similaire (2,6%) obtenu par entraînement à la vapeur au bout de 24 heures. Dans une moindre mesure Mellouk et al. [163] ont extrait 95% de l'HE des baies de genévrier en 150 s au lieu de 12 heures. Ce mode d'extraction qui a constitué la partie principale de notre travail, sera développé lui aussi dans les chapitres suivants.

I.3. LE BOIS DE SANTAL

I.3.1. Historique

Le bois de santal est mentionné dans certains livres sacrés en sanskrit et des manuscrits chinois vieux de 4 000 ans [164]. En Inde, il a été considéré pendant au moins 2000 ans comme l'un des arbres les plus sacrés [165], il est évoqué dans le *Charaka Samhita*, considéré comme un des textes fondateurs de l'Ayurveda, où il est utilisé sous forme de pâte et fait partie intégrante des rituels et des cérémonies. Il est distribué aux fidèles de Vishnu et Shiva qui l'appliquent comme un point sur le front entre les sourcils, ceci afin de leur apporter le calme et la clarté d'esprit et favoriser la méditation et la pratique spirituelle. En XVIIe s. av. J.-C, les égyptiens l'importaient pour l'utiliser en médecine et dans la pratique de l'embaumement. D'après les premiers vestiges le bois serait issu du commerce avec les pays dits de « Pont » (côte sud de la péninsule arabique). [166, 167]. En bouddhisme, le santal est considéré comme le *Padma* (lotus). Il est utilisé comme offrande au Bouddha et pour favoriser la méditation. Dans le tantrisme, le bois de santal est relié au chakra racine et au chakra coronal et sert à réveiller la Kundalini (énergie vitale) et à la transformer en sagesse spirituelle [165].

En Occident, la Grèce et Rome étaient approvisionnés, mais les routes des caravanes ne sont pas clairement établies (Perse, Asie mineure ou Arabie). Néanmoins, des témoignages datant de l'ère chrétienne relatent des périples en Mer Rouge et dans l'Océan Indien (Cosmas Indikopleustès,). Le bois serait également mentionné dans la Bible sous la dénomination *Al'mug* ou *almuggin* au pluriel. La traduction du terme hébreu fait référence au *S. album* ou plus probablement au santal rouge *Pterocarpus santalinus*. Au Moyen Age, le bois est rarement évoqué sauf sous forme d'huile pour les embaumements des princes de Ceylan (IXe siècle. apr. J.-C.). [166, 168]

Au XVIIIe siècle, les anglais cessent la consommation de bière au profit du thé, acheté en Chine. Pour équilibrer la balance commerciale, les pays importateurs devaient fournir une

denrée de première nécessité. Comme la Chine était le plus important marché d'importation de bois de santal, brûlé par les bouddhistes lors des offices religieux, l'exploitation du santal blanc ou *S. album* devient rapidement insuffisante pour ce marché chinois. En Inde, déjà, la ressource nationale est protégée par un décret, datant de 1792, du *Sultân Tipû* (roi de l'état de Mysore, aujourd'hui Karnataka) [169]. Les britanniques se tournent alors vers les colonies, traquant toutes les espèces odorantes de *Santalum*. Les santaliers échangent fréquemment le bois avec les populations locales contre des armes ou des produits de manufacture. Mais la ruée est telle qu'à la fin du XIXe siècle, les îles n'ont plus d'arbres exploitables.[170]

Les dommages sont accélérés par des prédateurs issus du vieux continent comme les rats qui mangent les graines ou le bétail qui broute les feuilles et le bois. De plus, pendant des décennies, des cultures sont décimées par la « maladie de l'épi » (spike disease), causée par des phytoplasmes (bactéries) transmises par des insectes suceurs de sève.[50, 171]

Ainsi, sur les 53 dernières années, la quantité de santal extraite a baissé de presque 80 % dans l'état de Karnataka (Inde) par manque de matière première. Il est considéré que presque 30 % de la production en bois est issue de contrebande [169]. Entre les feux, les pâturages, les rongeurs, le bétail et la surexploitation, *S. album* est entré dans la IUCN Red List en 1998, considéré comme « vulnérable A1d » (catégorie qui prend en compte les espèces dont la population a été réduite de plus de 50 % au cours des dix dernières années ou l'équivalent de trois générations. Il s'agit d'espèces pour lesquelles les causes de réduction sont réversibles et maîtrisées). [172]

C'est pourquoi, en Inde principalement mais aussi dans tout le Pacifique, les mesures de protection sont de plus en plus drastiques, comme en témoigne le Sandalwood Act rédigé en 1929 ou le Karnataka Forest Act rédigé en 1963. [169, 173]

Les plus belles planches de bois entrent dans la fabrication de petits meubles, de statues ou d'objets de culte car le bois est imputrescible. L'ébénisterie représente 5 % de la production de bois par an [169]. Les Hindous continuent d'utiliser le bois pour brûler leurs morts tandis que les Parsis emploient la poudre pour faire de l'encens utilisé pour le culte du feu. En Polynésie Française, son rôle consiste principalement à chasser les mauvais esprits. Pour cela, la poudre de santal, mélangée à de l'huile de coco, sert à oindre le corps des malades et à embaumer les défunts. Comme en Inde, il entre dans l'élaboration de nombreux remèdes pour traiter les plaies ombilicales, soigner les otites, etc. Dans le quotidien, les femmes en mettent dans des compositions florales qu'elles placent dans les cheveux afin de se parfumer[170, 174].

Ces utilisations locales restent d'actualité ; en effet, le bois de santal est connu et utilisé dans le monde sous forme de copeaux ou de bâton d'encens à brûler, très appréciés au Moyen-Orient, ou sous forme d'huile essentielle entrant dans la confection de parfums et depuis quelques années de produits cosmétiques [175].

I.3.2. Description botanique et origines

Le Santal est un arbre originaire d'Asie tropicale, feuillage persistant appartenant au genre *Santalum* de la famille des *Santalacées*. Les feuilles sont simples et opposées leur surface est vert brillant. Il a de petites fleurs bisexuelles rouge profond qui apparaissent en abondance de Mars à Avril et de Septembre à Octobre, mais elles n'ont pas de parfum. L'arbre d'une hauteur de 6 à 15 m atteignant parfois 18 mètres, avec une circonférence maximale de 2,4 mètres. Il atteint sa maturité entre 60 et 80 ans et il peut vivre jusqu'à 100 ans.



Figure. I. 21. Feuilles, fleurs et fruits à maturité de *S. album* [176].

L'arbre de santal est un héli parasite. En effet pendant sa première étape de croissance la jeune pousse de santal parasite les racines d'autres espèces d'arbres, y compris celles de ses propres congénères par un mécanisme de succion situé sur ses racines [177]. Le santal est ainsi en mesure de prélever les nutriments nécessaires à sa croissance. Au bout de quelques années, la plante hôte peut être retirée. La nature de cette dernière est déterminante dans la culture puisque le santal semble privilégier les hôtes fixateurs d'azote [166, 173]. Les graines de santal se dispersent naturellement au gré des vents mais ce sont surtout les oiseaux, friands des fruits, qui assurent la conservation de l'espèce. Aux oiseaux s'ajoutent des marsupiaux qui, en Australie, collectent les graines à la façon d'un écureuil. Aujourd'hui, la culture du santal se fait essentiellement par semis. [177].

Le genre *Santalum* regroupe 15 espèces, dont une récemment éteinte : *Santalum fernandezianum*. Elles sont réparties dans les régions sèches d'Asie du sud-est, d'altitude comprise entre 600 et 900 m [175]. Il pousse principalement dans les chaînes de montagne comme les Ghats occidentaux, le Kalrayan et Shevaroy Hills. Le bois de santal le plus réputé vient du Mysore. Il est de haute qualité et pousse dans la région du Karnataka et dans la forêt Marayoor dans le Kerala. De nouvelles plantations ont également été créées dans le Tamil Nadu et en Australie Occidentale [178]. Il semblerait que toutes ces espèces soient originaires d'Australie, ce qui suppose des événements multiples de dispersion des populations au cours de l'histoire géologique du Pacifique (Figure. I. 22). Les principales espèces de santal sont les suivantes :

- *Santalum album* L., nommé « East Indian Sandalwood » ou « dollar earning parasite » pousse spontanément dans le sud de l'Inde, en Indonésie (Timor, Célèbes et Sumbawa), au Sri Lanka et est cultivé dans le nord de l'Australie-Occidentale (Figure. I. 23). [169, 179]
- *S. austrocaledonicum* Vieill. est endémique de la Nouvelle-Calédonie et du Vanuatu. Il est d'ailleurs intéressant de noter sur la Figure. I. 22, deux embranchements pour *S. austrocaledonicum*, qui s'expliquent par la formation d'une barrière naturelle (océan Pacifique) entre l'Australie et la Nouvelle-Calédonie, autrefois reliées [173].
- *S. spicatum* A. DC. ou *Eucarya spicata* R. BR. est très répandu dans le sud-ouest de l'Australie [176].
- *S. insulare* Bertero ex A. DC. pousse dans l'est de la Polynésie. La quantité d'arbres disponibles n'est pas suffisante pour être exploitée, malgré un profil d'huile essentielle proche de celui de *S. album*[180].
- *S. lanceolatum* R. Br. se trouve en Australie mais est menacé dans certaines régions.
- *S. yasi* Seem. est partiellement présent aux Fidji, Niue et Tonga. Cette espèce a souffert de la surexploitation des populations sauvages mais commence à être cultivée.

Toutes ces espèces font partie de la liste Cropwatch recensant les espèces aromatiques menacées. Une bibliographie détaillée a récemment été mise à disposition du public sur le site de l'organisme [181, 182].

Ces espèces sont différentes :

- *Amyris balsamifera* L. ou « West Indian Sandalwood » (Rutacée) ;
- *Osyris lanceolata* Hochst. & Steud. ou *tenuifolia* Engler ou « East African sandalwood » (Santalacée) ;
- *Eremophila mitchellii* Benth., « bois de boudda » ou « faux santal » (Myoporacée) ;
- *Pterocarpus santalinus* L.f. ou « santal rouge » (Fabacée) utilisé comme colorant rouge ;

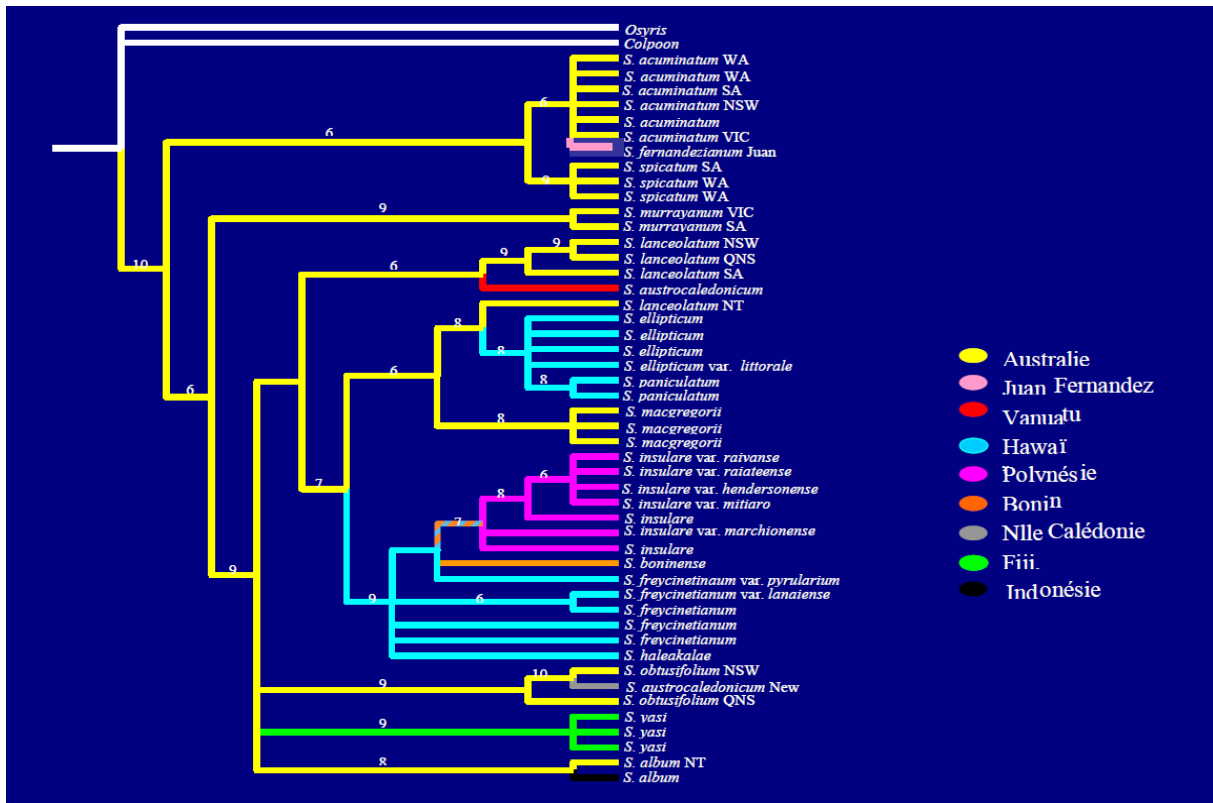


Figure. I. 22. Phylogéographie du genre *Santalum* obtenue par combinaison des données chloroplastiques et ribosomales.[176]

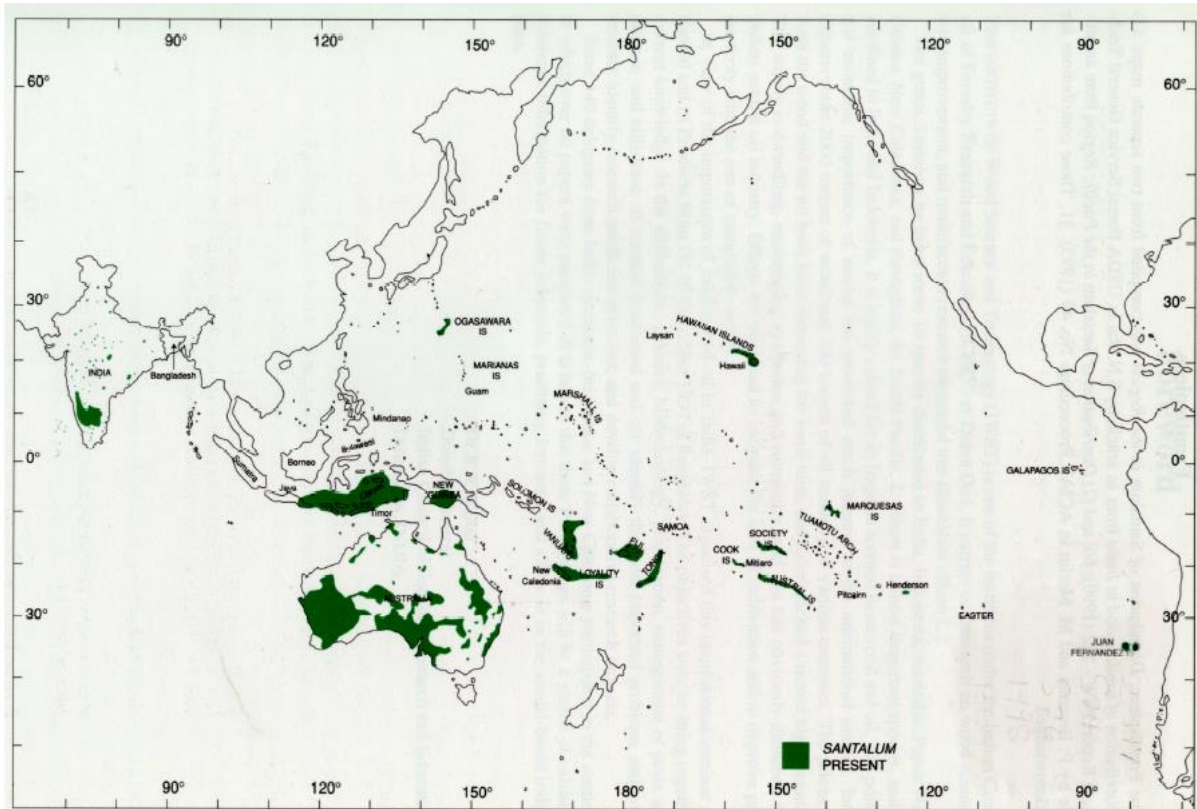


Figure. I. 23. Distribution du genre *Santalum*. [176]

I.3.3. L'huile essentielle

I.3.3.1. Obtention

Il faut environ 30 ans et une circonférence supérieure à 50cm pour que le santal parvienne à sa taille idéale avant d'être distillé. Pour une qualité véritablement supérieure, l'extraction est réalisée à partir de rares sujets âgés de plus de 60 ans. Dans ce cas, le prix de l'huile atteint des sommets. Seul le noyau dur du bois et les racines de bois de santal des indes orientales subissent une distillation après l'enlèvement de l'écorce et la couche ligneuse douce externe, alors que tout le tronc, les branches et les racines de bois de santal des indes occidentales sont utilisés pour la distillation [183]. Jusqu'à la première guerre mondiale, il était distillé dans des récipients traditionnels en argile pourvus de trop-pleins et de réfrigérants de cuivre. Le distillat était recueilli dans un récipient refroidi par un bain d'eau. La distillation durait un mois et l'eau de distillation était renouvelée tous les quinze jours. L'huile obtenue était d'une remarquable finesse [166]. Aujourd'hui, la distillation est réalisée le plus souvent par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur pendant deux à cinq jours. Le rendement est compris entre 4,5 à 6,25 % [50].

La quantité d'huile produite dans un arbre varie considérablement en fonction de l'emplacement (facteurs environnementaux, conditions de culture et l'origine géographique) et l'âge de l'arbre, même dans des conditions de croissance presque identiques [184]. La teneur en huile est plus élevée dans les arbres plus âgés. Les arbres avec une circonférence de 100 cm ont été signalés pour obtenir entre 85 et 240 kg de bois de cœur. Le rendement en huile est plus élevée dans les racines, environ 10%, et le plus bas dans les copeaux de bois (1,5-2%)[183]. Les essences les plus fines seraient issues d'un bois foncé et/ou d'un arbre qui aurait souffert dans son milieu naturel [50]. Le rendement en huile du bois claire est de 3-6%, tandis que le bois brun foncé donne un rendement d'environ 2.5%. Il convient également de noter que la composition de l'huile peut varier en fonction du procédé d'extraction [185]. Le CO₂ supercritique a été utilisé comme une alternative à une distillation avec des résultats similaires [185, 186]. *S. album* donne plus d'huile de bois de cœur que d'autres membres du genre, avec des valeurs typiques environ 6,2% [187-189]. Nguyen Tran [190], a extrait les huiles essentielle du bois de santal en utilisant les micro-ondes comme source de chaleur. L'auteur a montré que les micro-ondes sont plus efficaces pour coupler l'énergie aux copeaux de bois de santal pour obtenir un temps d'ébullition plus rapide, un rendement comparable en un temps plus court. L'huile de bois de santal obtenue présente une excellente couleur et une qualité supérieure, elle contient plus de 15% de santalol que celle obtenue par un procédé d'extraction par solvant.

Concernant la production d'huile essentielle des autres espèces de *Santalum*, la plus courante est celle de *S. spicatum*. Les premiers essais de distillation de cette espèce sont reportés par Schimmel en 1875 [50]. Le rendement (1,4 à 2,6 %) est inférieur à celui obtenu dans le cas de *S. album*. L'odeur de cette huile essentielle est également nettement différente de celle du *S. album*, ce qui en fait une matière première originale pour la composition et non un substitut. Moins de données sont disponibles pour le santal *S.*

austrocaledonicum dont le rendement est de 3 % en Nouvelle-Calédonie [191] et de 3,4 à 5,2 % au Vanuatu [192]. *S. yasi* de Fidji aurait un rendement en huile d'environ 5%. [193]

Etant donné le prix du bois de santal, même la matière végétale épuisée au cours de la distillation est valorisable après une extraction aux solvants. L'extrait a de bonnes propriétés fixatrices de la couleur, d'où son utilisation dans les rouges à lèvres en remplacement des dérivés d'aluminium [194]. Il sert également à la confection des fameux « attars ». Ce sont des parfums traditionnels indiens. Leur fabrication est identique à celle des huiles essentielles sauf que l'huile est condensée dans un support lipophile (comme l'extrait au solvant de la matière végétale épuisée) jusqu'à saturation. Ce support était autrefois l'huile essentielle de santal lorsque la matière première était abordable [195]. Enfin, pour ce genre d'application, un autre type d'extrait peut-être obtenu après extraction de la matière végétale épuisée, préalablement hydrolysée avec une solution méthanolique de chlorure d'hydrogène [196].

En revanche, les extraits aux solvants volatils du bois de santal ne sont pas courants. Dans le cas du *S. spicatum*, la concrète obtenue à l'hexane, et parfois à l'éthanol, est co-distillée avec du glycérol puis lavée à l'eau et rectifiée. C'est un produit d'une bonne qualité olfactive dont le rendement (5 à 5,5 %) est correct mais qui est peu à peu abandonné, n'ayant pas la dénomination d'huile essentielle [197, 198].

I.3.3.2. Composition chimique de l'huile essentielle du bois de santal

C'est dans le bois de cœur du santal, le duramen, que sont concentrées les molécules odorantes extraites au cours de la distillation. Ces substances sont des métabolites secondaires qui ne participent pas à la croissance, ni à la nutrition ou au développement de l'organisme [175]. Il faut rappeler que le bois de cœur est constitué de cellules mortes, étant donné que les parties vivantes sont situées à la périphérie du duramen dans l'aubier (Figure. I. 24). Chez cette espèce, le rôle de ces métabolites secondaires est encore mal connu. Ils pourraient servir à protéger le bois de cœur, essentiel au soutien de l'arbre [173]. Le duramen se révèle, en effet, toxique envers les termites et les champignons.



Figure. I. 24. Un disque de bois de santal typique[186].

Quatre numéros d'enregistrement au Chemical Abstract Service (CAS) se réfèrent aux différents types d'extraits de différentes espèces [176]:

- RN 8006-87-9 : fait référence à l'« huile essentielle de santal d'Inde orientale. Extraits et dérivés physiquement modifiés du *Santalum album*, Santalaceae ».
- RN 91845-48-6 : est définie comme les « extraits et leurs dérivés physiquement modifiés comme les teintures, concrètes, absolues, huiles essentielles, oléorésines, terpènes, fractions déterpénées, résidus, etc. obtenus à partir du *Santalum austrocaledonicum*, Santalaceae».
- RN 8024-35-9 : correspond aux « extraits et leur dérivés physiquement modifiés obtenus à partir du *Santalum spicatum*».
- RN 1175539-50-0 : « extraits et leur dérivés physiquement modifiés comme les teintures, concrètes, absolues, huiles essentielles, oléorésines, terpènes, fractions déterpénées, résidus, etc. obtenus à partir du *Santalum spicatum*, Santalaceae».

Plusieurs chercheurs ont tenté d'analyser les constituants chimiques de l'huile de bois de santal. Dans une étude comparative d'huile de bois de santal des Indes orientales et d'huile de bois de santal de Java, 100 composants ont été identifiés dans les deux huiles, dont 30 composés ont été signalés comme nouveaux aux produits naturels [179, 199].

Les premières études analytiques de l'huile essentielle de santal datent de 1882, lorsque P. Chapoteau isole deux fractions oxygénées par distillation [166]. E.J. Parry emploie le terme de « santalols » pour désigner les alcools présents dans l'huile essentielle ; qui représentent 90% de la composition totale de l'huile essentielle [175]. Parmi ces alcools, les plus abondants sont le (Z)-(+)- α -santalol et le (Z)-(-)- β -santalol dont les structures ont été élucidées respectivement par Semmler [200] et Ruzicka [201] en s'appuyant sur des expériences de dégradation chimique. Ils sont unanimement reconnus comme apportant la plus grande contribution à l'odeur de l'huile essentielle de *S. album*. Le (Z)-(+)- α -santalol est légèrement boisé, rappelant le bois de cèdre et l'Cedrene [202] ; tandis que le composé le plus puissant est le (Z)-(-)- β -santalol, qui présente la note typique, de l'huile essentielle de bois de santal, chaude-boisée, lactée, musquée, urine, animale [202, 203]. Dans l'huile de bois de santal, α -santalol (~46%) est plus abondante que β -santalol (~20%) [179, 204]. Leur teneur est déterminante pour le contrôle qualité, (Tableau. I. 2) (ISO-FDIS 3518 de 2002 pour *S. album* et ISO 22759 de 2009 pour *S. spicatum*). Les huiles de bois de santal avec le niveau de santalol en dessous de ces spécifications sont de qualité inférieure en raison de méthodes d'extraction pauvres, adultération avec des substituts synthétiques ou semi-synthétiques ou d'une autre substitution de contrefaçon [205].

Les trois quarts des composés déjà identifiés dans l'huile essentielle sont des sesquiterpènes et sesquiterpénoïdes dont la majorité possède un squelette santalane, bergamotane ou bisabolane (Figure. I. 25)[206]. Les alcools, α -santalol et β -santalol, sont principalement responsables de l'odeur, la teneur en % de ses deux composés est comprise entre 7-60% et 7-33% respectivement en fonction de l'espèce [199]. La teneur

en santalol de diverses espèces *Santalum* provenant de différentes parties du monde est présentée dans le

L'huile contient également d'autres composants mineurs, y compris les hydrocarbures sesquiterpéniques (~6%) [208, 209]. Les hydrocarbures sesquiterpéniques sont pour la plupart α - et β -santalènes et epi- β -santalène avec de petites quantités de α et β curcumènes, éventuellement β -farnésène et dendrolasin [204]. Les autres constituants rapportés incluent dihydro- β -agarofuran, santène, teresantol, bornéol, l'acide teresantalic, tricycloekasantalal, santalone et santanol [204]. Les hydrocarbures (α - et β -santalènes, bergamotène, bisabolène...) sont les produits de cyclisation d'un précurseur commun, le pyrophosphate de farnésyle et mèneraient aux sesquiterpénoïdes (alcools, cétones...) correspondants par oxydation enzymatique.[173, 206].

Tableau. I. 3.

Tableau. I. 2. Normes internationales pour l'huile de bois de santal [207]

Composés	AS 2112-2003		ISO 3518:2002 (E)	
	Min (%)	Max (%)	Min (%)	Max (%)
(Z)- α -santalol	15.0	25.0	41.0	55.0
Epi- α -bisabolol	2.0	12.5		
(Z)- β -santalol	5.0	20.0	16.0	24.0
Epi- β -santalol	0.5	3.5		
(Z)- α -trans-bergamotol	2.0	10.0		
(E,E)-farnesol	2.5	15.0		
(Z)-nuciferol	2.0	15.0		
(Z)-lancel	2.0	10.0		

L'huile contient également d'autres composants mineurs, y compris les hydrocarbures sesquiterpéniques (~6%) [208, 209]. Les hydrocarbures sesquiterpéniques sont pour la plupart α - et β -santalènes et epi- β -santalène avec de petites quantités de α et β curcumènes, éventuellement β -farnésène et dendrolasin [204]. Les autres constituants rapportés incluent dihydro- β -agarofuran, santène, teresantol, bornéol, l'acide teresantalic, tricycloekasantalal, santalone et santanol [204]. Les hydrocarbures (α - et β -santalènes, bergamotène, bisabolène...) sont les produits de cyclisation d'un précurseur commun, le pyrophosphate de farnésyle et mèneraient aux sesquiterpénoïdes (alcools, cétones...) correspondants par oxydation enzymatique.[173, 206].

Tableau. I. 3. Teneur en santalol de diverses espèces *santalum* [210].

Sanatum	Origine	Composition (%)	
		α -Santalol	β -santalol
S.album	Inde	46.6-59.9	24.6-29.0
S.album	Chine	14.6	7.3
S.album	Indonésie	7.1-48.6	8.7-25.2
S.yasi	Fiji	54.0	32.8
S.papuanum	Papua, Guinée	26.3	15.5
S.spicatum	Australie	29.9-35.3	10.8

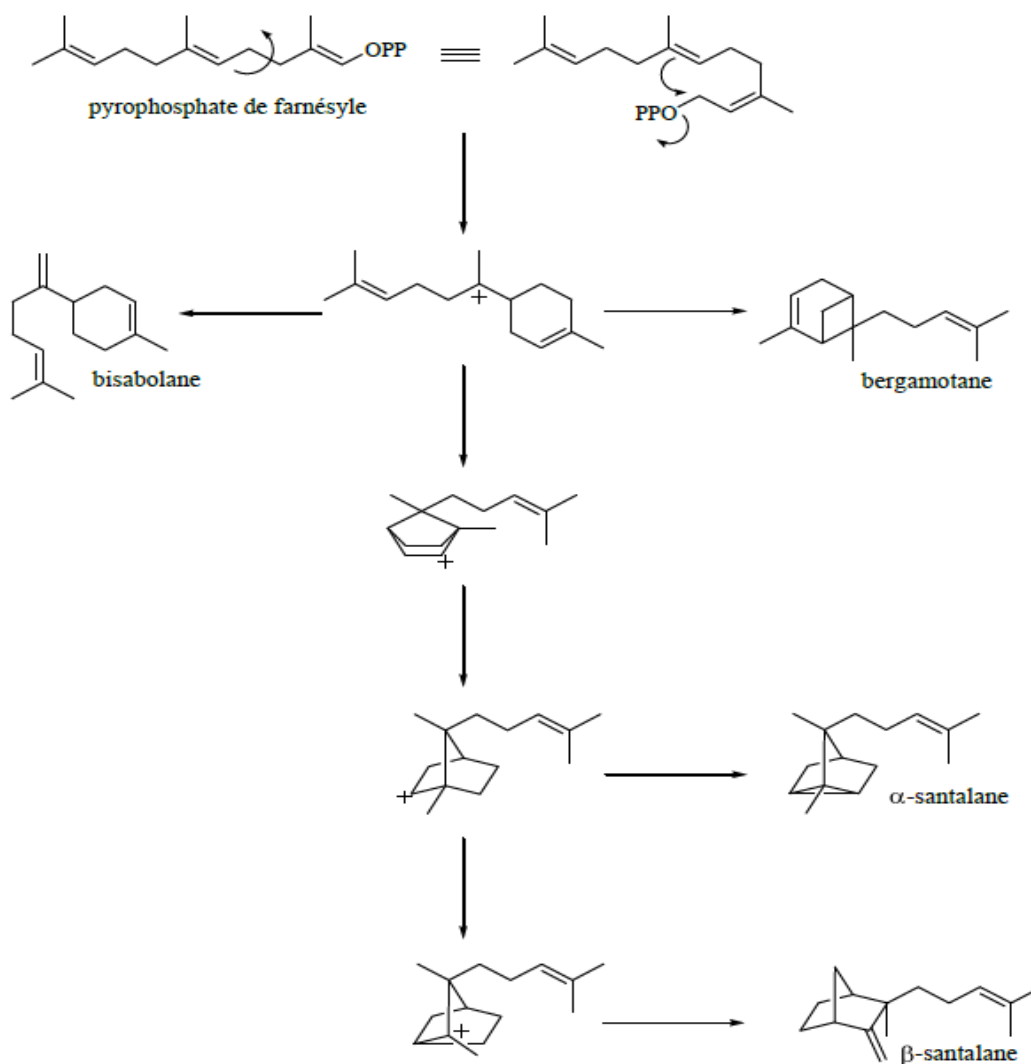


Figure. I. 25. Biosynthèse des principaux squelettes sesquiterpéniques présents dans l'huile essentielle de santal [175].

Plus de 300 molécules différentes ont été recensées dans les huiles essentielles et extraites des quatre espèces de *Santalum*, et seule une vingtaine contribuerait d'une manière significative à l'odeur de l'huile essentielle de santal [175]. Brunke [211] énonce que "le parfum de bois de santal est manifestement engendré par des molécules ayant 12 à 17 atomes de carbone, qui possèdent un groupe hydroxyle se situant à une certaine distance d'un élément volumineux de la molécule. Cet élément peut être polycyclique, monocyclique ou aliphatique. Des ramifications à partir des atomes C2 et C6 favorisent la note olfactive de type bois de santal. De plus, une double liaison en C7 est nécessaire mais peut être remplacée par un système cyclopropanique, un groupe éther ou un environnement structural assurant l'encombrement spatial requis, dépendant du type de la fraction [212].

Tableau. I. 4. Les constituants présents dans l'huile de bois de santal identifiés par chromatographie en phase gazeuse [213].

Numéro de pic	Nom du constituant	Temps de rétention (min)	Composition (%)
1	α -Curcumene	4.02	1.6
3	β -Curcumene	4.08	1.7
4	β -Santalene	5.01	3.2
5	E- β -Santalol	5.68	0.6
6	Nuciferol	6.05	0.6
12	γ -Curcumene	14.5	0.8
13	α -Bergamotene	14.83	0.9
16	α -Santalol	19.27	53.8
17	Epi- β -Santalene	20.21	2.7
18	β -Santalol	20.6	24.6
19	α -Santalene	21.3	2.5
20	α -Trans-bergamotol	21.79	2.1
21	β -bisabolene	22.49	0.8
22	Epi- β -santalol	22.72	1.9

I.3.4. Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile de bois de santal rapportées dans le Food Chemicals Codex [214] sont résumées dans le Tableau. I. 5. Afin d'identifier l'adultération, Kumar et Maddan [215] ont rapporté que l'indice d'iode recommandé pour l'huile de bois de santal pur devrait être entre 283 à 288.

Tableau. I. 5. Caractéristiques de l'huile de bois de santal.

Caractéristiques	FCC (2003)
Aspect	Liquide visqueux de couleur jaune pale
Indice de réfraction	1.502 à 1.509
Indice de rotation	-15° à -20°
Densité	0.864 à 0.884
Solubilité	Soluble dans la plupart des huiles fixes, propylène, glycol, huile minérale.
Point d'ébullition	276.00 °C. à 760.00 mm Hg

I.3.5. Utilisations

L'huile de bois de santal est approuvée pour les usages alimentaires et de saveur par le Conseil de l'Europe [216], Flavour and Extract Manufacturers Association (FEMA) et les États-Unis Food and Drug Administration (FDA) [205]. Elle est utilisée comme composant d'arôme dans de nombreux produits alimentaires, y compris les boissons alcoolisées et non-alcoolisées, desserts laitiers congelés, des bonbons, des produits de boulangerie et de la gélatine à des niveaux d'utilisation généralement inférieures à 0,001% (10 ppm), sauf dans des bonbons durs. Le plus haut niveau d'emploi maximal pour l'huile de bois de santal dans les produits alimentaires est d'environ 90 ppm [183].

En parfumerie, l'huile de bois de santal est largement utilisée en parfumerie naturelle et orientale dès le XXe siècle. Elle s'accorde parfaitement avec des notes épicées, florales, boisées telles que la rose, la violette, la tubéreuse, le clou de girofle, la lavande [183]. Elle est utilisée dans les parfums orientaux pour sa fragrance exotique, boisée, balsamique, poudrée, lactée, chaude et veloutée, très tenace, ou en note de fond comme **fixateur** dans la plupart des compositions olfactives [217]. L'huile essentielle est principalement utilisée dans les parfums appartenant à la famille olfactive des boisés, d'après la classification de la Société Française des Parfumeurs.[218]. Elle est par exemple retrouvée dans *Joy* de Jean Patou (1929), *L'Air du Temps* de Nina Ricci (1948), *Calèche* d'Hermès (1961), *Métal* de Paco Rabanne (1979), *Samsara* de Guerlain (1989), *24, Faubourg* d'Hermès (1995), *Hypnotic Poison* de Christian Dior (1998), *Hot Couture* de Givenchy (2000), *Belle d'Opium* d'Yves Saint Laurent (2010), *Coco Noir* de Chanel (2012) ou *Carven Le Parfum* de Carven (2013) [67].

L'huile essentielle de bois de santal est de plus en plus utilisée en cosmétique pour ses qualités anti-acnéique, anti-couperose et pour calmer les irritations [194], c'est un excellent hydratant et nourrit tous types de peau, il l'aide à réduire les rides et combattre l'acné. En thérapie occidentale et asiatique, elle est appréciée pour ses propriétés anti-inflammatoires et antiseptiques dans les sphères uro-génitales et pulmonaires [170, 174, 182]. Elle montre également de puissantes activités antibactériennes vis-à-vis de *Escherichia coli* et insecticides sur des espèces pathogènes, telles que *Microsporium gypseum* et *Trichophyton rubrum* [175]. Ainsi elle est utilisée en médecine pour le rhume, la bronchite, la fièvre, l'infection des voies urinaires, les inflammations de la bouche et du pharynx, du foie et de la vésicule biliaire[219]. Dans la médecine indienne (ayurvédique), l'huile de bois de santal est largement utilisée comme un adoucissant, diurétique et stimulant léger [220]. La posologie quotidienne recommandée de l'huile de bois de santal par la revue de Commission allemande E est de 1-1,5 g pour une durée maximale de six semaines [221].

L'huile essentielle de santal ne présente pas de toxicité aigüe à signaler. Aux doses thérapeutiques et selon l'usage traditionnel, il n'existe pas de précaution particulière à prendre ; en revanche elle est souvent diluée dans une huile végétale. Une étude faite par Urbach et Forbes [222] a toutefois mentionné que l'application de l'huile de bois de santal non diluée sur le dos de la peau de souris sans poils a été légèrement irritante. Dans une autre étude, l'application d'huile de bois de santal sur la peau de lapin intacte ou abrasée pendant 24 h sous occlusion a été signalée comme irritante [223]. Cependant, l'application thérapeutique étendue aux humains en faible dose est considérée comme sans risque [183, 224].

I.3.6. Production et situation économique

Il y a plus de 70 ans, la production de 90% des populations de bois de santal naturelles a eu lieu dans la partie sud du Karnataka et la partie nord du Tamil Nadu [225]. Ainsi, sur les 53 dernières années, la quantité de santal extraite a baissé de presque 80 % dans l'état

de Karnataka (Inde) par manque de matière première. Il est admis que presque 30 % de la production en bois est issue de contrebande.[169] Entre les feux, les pâturages, les rongeurs, le bétail et la surexploitation, *S. album* est entré dans la IUCN Red List en 1998, considéré comme « vulnérable A1d » [172].

Aujourd'hui, la production de bois de santal est assurée principalement par trois pays : l'Inde, qui représente 50 % de la production mondiale, l'Indonésie et l'Australie. En raison de la rareté croissante du bois aromatique indien, et de la forte demande en huile essentielle pour des besoins industriels et locaux, le bois de santal est devenu le deuxième bois le plus cher après l'ébène [175]. La production de bois de santal a considérablement diminué, ce qui en fait une matière première propice à l'investissement (Figure. I. 26), il y a aussi une forte baisse de la disponibilité des arbres de circonférence optimale pour l'abattage dans des habitats de bois de santal [226]. Par conséquent, la politique des gouvernements du Karnataka et du Tamil Nadu pour abolir leur monopole sur le bois de santal a suscité un intérêt dans les secteurs public et privé pour établir des plantations de bois de santal, de vastes campagnes de plantations ont cours pour assurer la pérennité de la filière depuis quelques années. Il y a une demande perpétuelle pour une véritable huile de bois de santal naturel pour l'industrie mondiale du parfum et à des fins traditionnelles. Le gouvernement indien vient d'annoncer un renforcement des patrouilles contre le braconnage et l'ouverture d'une usine de fabrication d'huile essentielle à Marayoor, zone endémique du *S. album* dans l'état de Kerala [175]. D'autre part, un programme intensif de culture du *S. album* a débuté il y a une dizaine d'années dans le nord de l'Australie, afin de concurrencer le santal d'Inde car cette région possède un climat proche de celui du sud de l'Inde [194].

L'Australie a réalisé de grandes plantations de bois de santal et pour répondre, à présent à 40% de la demande mondiale. Cependant, en raison de son arôme unique, le bois de santal indien atteint un prix élevé. Ainsi, le santal australien (*Santalum spicatum*) est vendu à ~ 10.000 \$ US/ tonne, ce qui est beaucoup plus faible que la variété Asie-Pacifique dont le coût est de 40 000 \$ US/tonne et le santal de l'Inde orientale environ 73.000 \$ US/tonne [227].

L'huile essentielle de bois de santal de la Nouvelle-Calédonie (420-660 euros/kg) devrait être considéré comme un substitut possible pour l'huile de bois de santal des Indes orientales (650-800 euros/kg) [191].

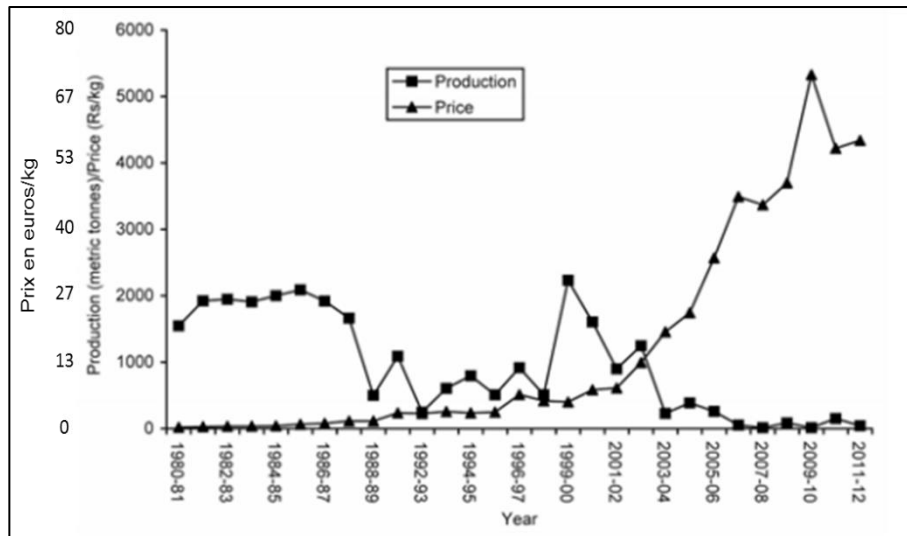


Figure. I. 26. La production annuelle et la hausse du prix du bois de santal vendu aux enchères dans le Tamil Nadu 1980-81 à 2011-12 [226].

CHAPITRE II.

Approche fondamentale de l'interaction solide-fluide

Les opérations unitaires industrielles impliquent souvent un ou plusieurs systèmes dont la transformation est réalisée à travers des phénomènes d'interactions, de transfert et de réactions thermiques, chimiques... Les procédés ayant lieu dans l'industrie font l'objet de nombreuses contraintes menant à des problématiques qui, très souvent, nécessitent un effort de recherche et d'analyse, ainsi qu'un développement scientifique et une technologie spécifique. Dans ce chapitre nous donnerons une approche fondamentale des méthodes classiques d'extraction des huiles essentielles. Notre objectif est d'analyser, d'une manière aussi exhaustive et aussi pertinente que possible, les lois de transfert et d'interactions (solide-liquide, liquide-vapeur) applicables à un matériau poreux lors des procédés d'extraction classique, afin d'identifier le ou les facteurs limitants et de proposer une intensification possible. Dans la première partie nous avons précisé la définition d'un milieu poreux et ses caractéristiques structurelles et fonctionnelles, ainsi qu'une définition de la notion de volatilité, en donnant quelques exemples de volatilité relative de composés présents dans l'huile essentielle de bois de santal. Ceci nous a permis d'expliquer et d'illustrer les procédés classiques d'un point de vue fondamental dans la deuxième partie de ce chapitre. Les huiles essentielles sont généralement extraites via l'hydrodistillation (extraction solide-liquide) ou entraînement à la vapeur (extraction solide-gaz). Les cinétiques de l'étape d'extraction de ces techniques sont connues pour être particulièrement lentes, impliquant une grande consommation d'énergie et une possible dégradation des molécules thermosensibles.

Une situation paradoxale accompagne l'entraînement à la vapeur. En effet, ce procédé implique un transfert de chaleur allant de la surface vers l'intérieur, couplé à un transfert de matière sous forme de vapeur dirigé vers le point à plus faible pression partielle (diffusion de type Fick). Or, puisque la valeur de la pression partielle est étroitement liée à la température, le transfert de vapeur devrait avoir lieu de la surface du produit à température élevée vers le centre à température relativement faible [228].

Pour résoudre cette situation paradoxale, un seul moyen a été proposé. Il consiste à instaurer un transfert de vapeur par gradient de pression totale (Loi de Darcy) [161, 228]. Ainsi, dans le cadre de cette étude, nous avons proposé d'utiliser l'autovaporisation instantanée par DIC (Détente Instantanée Contrôlée). Le transfert de type Darcy des

volatils a ainsi lieu de l'intérieur du matériau vers le milieu environnant sous vide. Il s'agit donc d'un moyen d'intensification des procédés conventionnels d'extraction des huiles essentielles.

La dernière partie est consacrée à la méthodologie des plans d'expériences. Nous l'avons utilisée afin d'identifier les paramètres ayant une influence significative sur les réponses étudiées, mais aussi pour optimiser le traitement par Détente Instantanée Contrôlée (DIC).

II.1. Matériaux poreux

Un milieu poreux se compose d'une matrice solide et de son complément géométrique (Figure.II. 1.), l'espace poreux où peuvent se trouver une ou plusieurs phases fluide (liquide, gaz, vapeur) susceptibles de s'écouler et d'échanger entre elles et (ou) avec la matrice solide de la matière et de l'énergie. La morphologie de l'espace poreux est l'élément structurant de la distribution spatiale des phases fluides en son sein, avec tout ce qui en découle pour les phénomènes de transport et de transfert [229].

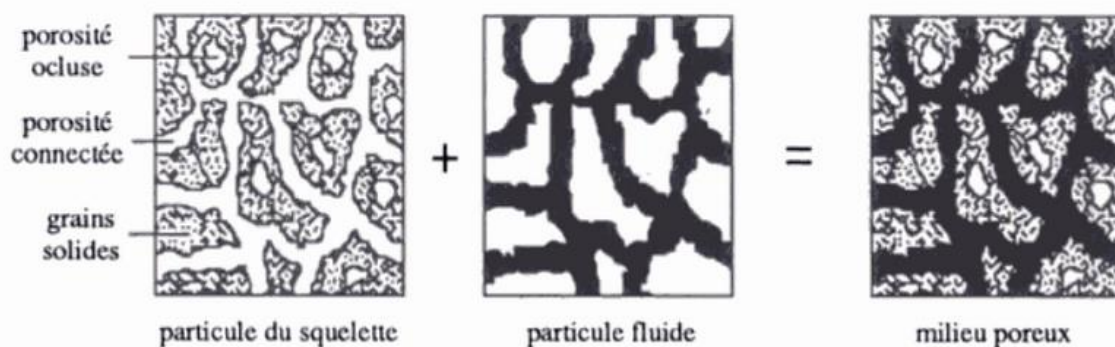


Figure.II. 1. Représentation schématique d'un milieu poreux [230]

Plusieurs paramètres sont nécessaires pour caractériser de manière qualitative et quantitative la structure poreuse. Dans notre étude on s'intéresse aux paramètres les plus couramment utilisés (masse volumique, porosité, conductivité thermique, chaleur spécifique et isothermes de sorption).

II.1.1. Structure caractéristique des matériaux poreux

II.1.1.1. Masse volumique

La masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume. **La masse volumique apparente (ρ)** est le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume global, et **la masse volumique intrinsèque ($\rho_{\text{intrinsèque}}$)** est le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume global à l'exclusion des pores [231].

II.1.1.2. Porosité

La porosité d'un matériau correspond au volume des interstices pouvant contenir du fluide rapporté au volume total du matériau. Elle représente un paramètre très important

de caractérisation de la microstructure. Un milieu poreux, peut être décomposé en plusieurs classes de porosité, "**porosité résiduelle**" ou "**porosité fermée**" pour la partie du système poral constituée de pores occlus, dépourvus de communications avec le reste des espaces lacunaires et avec l'extérieur, dépendant également du fluide sollicitant la matière [232]. La porosité excluant le passage d'un fluide donné n'intervient pas dans le phénomène de transport. De plus nous retrouvons les pores communiquant ou accessibles au fluide considéré formant alors la "**porosité effective**" ou "**porosité ouverte**" notée ε qui ne prend en compte que le volume des pores accessibles dit connectés. Alors que la masse volumique intrinsèque ($\rho_{intrinsèque}$) ne dépend pas de la porosité accessible.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_{intrinsèque}} \quad \text{Eq.II-5}$$

II.1.1.3. Tortuosité

La tortuosité τ d'un matériau poreux constitue une mesure de la quantité de porosité résiduelle ou inefficace vis-à-vis des phénomènes de transport et elle reflète une mesure de l'écart à la rectitude des chemins traversés du matériau [233]. Elle a été définie par Carman [234] comme le rapport entre la longueur de la moyenne des lignes de courant du fluide traversant un échantillon " L_e " et son épaisseur L (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

$$\tau = \left(\frac{L_e}{L}\right)^2 \quad \text{Eq.II-6}$$

La tortuosité vaut 1 pour des pores droits et perpendiculaires à la surface et augmente indéfiniment pour des pores fermés.

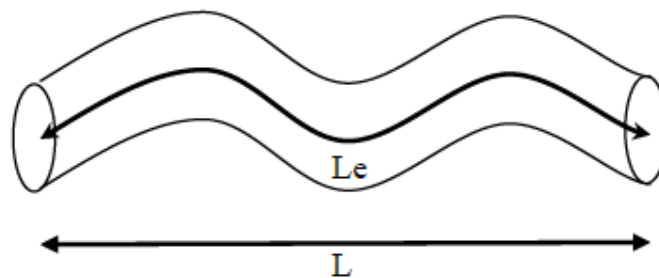


Figure.II. 2. Tortuosité d'un pore

II.1.2. Les propriétés fonctionnelles des matériaux poreux

II.1.2.1. Propriétés thermiques

II.1.2.1.1. Conductivité thermique

La conductivité thermique (λ) d'un milieu poreux exprimée en $W m^{-1} K^{-1}$ est la caractéristique indiquée dans la loi de Fourier pour la conduction de la chaleur. Elle décrit l'aptitude du matériau à conduire ou non la chaleur. Elle est l'une des propriétés physiques très importantes dans de nombreuses opérations unitaires [235].

Pour prédire la conductivité thermique des agroressources plusieurs modèles de traitement ont été proposés dans la littérature [236, 237]. Ces modèles prennent en compte la porosité, la densité, l'air, l'eau et des teneurs en solvant et la température du produit. La conductivité thermique dépend aussi d'autres facteurs tels que l'orientation des fibres et des espaces vides par conséquent, il est important de déterminer, en plus de la composition, l'état structurel de la matière.

Un modèle généralisé a été développé par Rahman et al. [237], pour prédire la variation de la conductivité thermique des légumes et fruits durant leur séchage. Le modèle suppose que le milieu poreux est formé par la juxtaposition de couches alternées de solide, d'air et du mélange eau/solvant. La conductivité thermique apparente λ_{app} du milieu poreux sec est donnée par la relation :

$$\lambda_{app} = \frac{1}{\frac{1-f_k}{\lambda_p} + \frac{f_k}{\lambda_s}} \quad \text{Eq.II-7}$$

Où f_k est la fraction volumique du système disposé perpendiculairement à la direction du flux thermique et $(1-f_k)$ est la fraction complémentaire, parallèle à l'écoulement. λ_p et λ_s sont les conductivités de la matrice sur les structures parallèles et en série (perpendiculaire) respectivement. **(Erreur ! Source du renvoi introuvable.)**

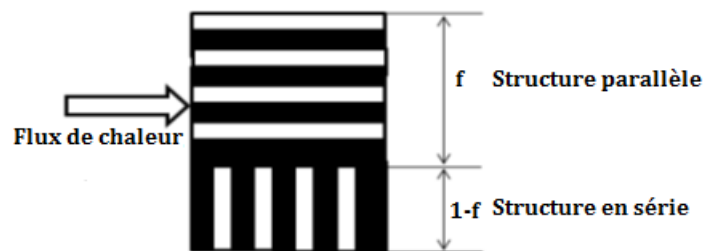


Figure.II. 3. Modèle mixte de la conductivité thermique [114].

Pour le flux de chaleur circulant parallèlement à la structure, le coefficient de conductivité thermique est donnée par :

$$\lambda_{mp} = \varepsilon_{ms}\lambda_{ms} + \varepsilon_e\lambda_e + \varepsilon_a\lambda_a \quad \text{Eq.II-8}$$

D'autre part, si le flux de chaleur est perpendiculaire à l'orientation des couches du matériau :

$$\lambda_s = \frac{1}{\frac{\varepsilon_{ms}}{\lambda_{ms}} + \frac{\varepsilon_e/s}{\lambda_e/s} + \frac{\varepsilon_a}{\lambda_a}} \quad \text{Eq.II-9}$$

Où λ_{ms} , $\lambda_{e/s}$, et λ_m sont les conductivités thermiques intrinsèques de la matière sèche, du mélange eau/solvant et de l'air, respectivement. Ces conductivités thermiques intrinsèques des substances pures sont habituellement données dans la littérature en fonction de la température. La conductivité thermique intrinsèque des matériaux poreux

initialement secs augmente avec l'augmentation de l'eau ou tout autre solvant. Par contre la présence de cellules d'air dans le produit entraîne une réduction de la conductivité.

II.1.2.1.2. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique c_p d'un matériau est définie comme étant la quantité de chaleur nécessaire pour élever, sous pression constante, d'un degré kelvin la température d'une masse d'1 kg de ce matériau. Elle est exprimée en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$. Issue de cette définition, la quantité d'énergie (chaleur) Q nécessaire pour permettre à la température d'un corps de masse m de passer, sous pression constante, d'une température initiale T_i à une température finale T_f est :

$$Q = m c_p (T_f - T_i) \quad \text{Eq.II-10}$$

soit alors :

$$c_p = \frac{1}{m} \frac{\partial Q}{\partial T} \quad \text{Eq.II-11}$$

La valeur de la chaleur spécifique du bois varie avec la teneur en humidité et avec la température [238]. Elle peut être considérée comme indépendante de la structure, et de la densité. La chaleur spécifique de bois sec est donnée par Tenwolde et al. [239] :

$$c_p = 0,1031 + 0,003867 T \text{ (kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}) \quad \text{Eq.II-12}$$

II.1.2.1.3. Diffusivité thermique effective

La diffusivité thermique effective α est une caractéristique thermo-physique caractérisant la cinétique de réponse du milieu à une perturbation thermique. Elle traduit aussi la capacité d'un matériau à stocker la chaleur au cours de son transfert. α est calculée à partir de la conductivité thermique λ , la chaleur spécifique c_p et la masse volumique du matériau (exprimée en $m^3 s^{-1}$) par :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad \text{Eq.II-13}$$

II.1.2.2. Propriétés hydriques

II.1.2.2.1. Isotherme d'adsorption et de désorption

L'activité de l'eau dans un produit dépend principalement de sa teneur en eau et de sa température. La courbe, représentant pour une température donnée, la variation de la teneur en eau d'un produit en fonction de l'humidité relative est appelée :

- Isotherme d'adsorption si le matériau est placé dans des humidités croissantes, c'est-à-dire qu'elle a été déterminée en partant d'un produit sec. Dans ce cas, la teneur en eau de ce matériau augmente ;
- Isotherme de désorption si l'humidité relative environnante diminue et la teneur en eau du matériau diminue également, elle est déterminée en partant d'un produit saturé.

L'isotherme de sorption est un instrument commode, préférable à la caractéristique capillaire, pour l'étude de l'équilibre et des transferts dans de nombreux matériaux finement divisés, dans lesquels le transport de vapeur est susceptible en outre de jouer un rôle appréciable [229]. Les isothermes présentent en général trois zones, chaque zone correspondant un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**)

Zone 1 : constitution d'une monocouche moléculaire à la surface du produit. Elle est caractéristique de l'action des forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau [240]. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores du produit. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée.

Zone 2 : adsorption des molécules sur la monocouche initiale. L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.

Zone 3 : eau présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'eau microcapillaire constitue une phase continue.

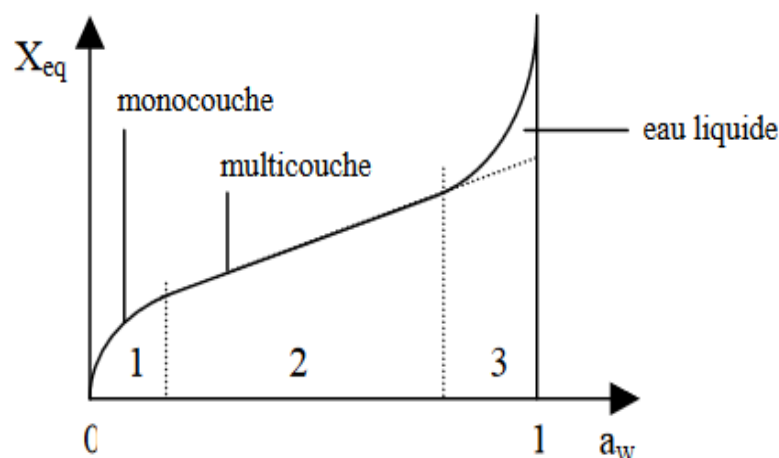


Figure.II. 4. Diagramme schématique d'une courbe de sorption[241]

De plus, les isothermes qui résultent de l'adsorption physique peuvent être classées selon l'allure de la courbe représentant ce phénomène. Basé sur les travaux de Brunauer, Demming, Demming et Teller (BDDT) [242] et selon la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)[243], il existe six formes d'isotherme de sorption (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

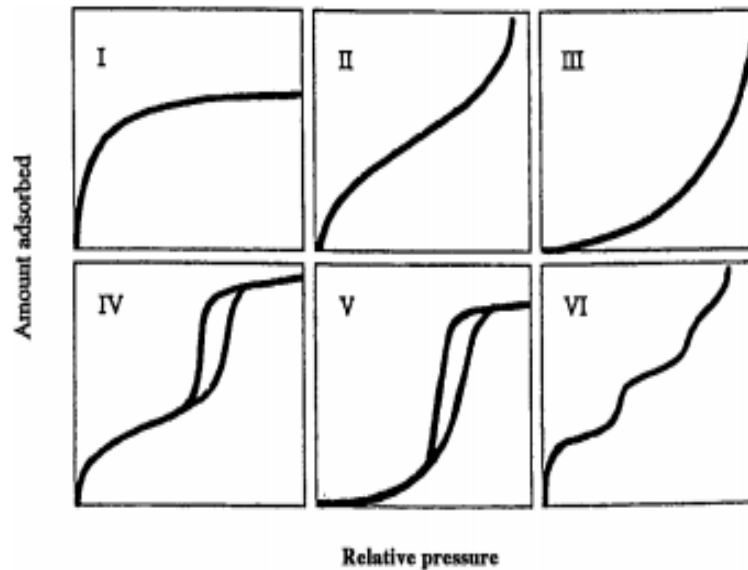


Figure.II. 5. Classification des isothermes de sorption selon l'IUPAC

- **Isothermes de type I** : sont concaves vers l'axe des pressions relatives et se caractérisent par une horizontale traduisant une saturation du matériau malgré l'augmentation de l'humidité relative environnante. Elle est obtenue pour des matériaux poreux ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- **Isothermes de type II et III** : caractérisés par une augmentation très progressive de l'adsorption. Ces isothermes sont obtenus pour des matériaux non poreux et macroporeux ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire. Dans ce cas, l'adsorption est multimoléculaire.
- **Isothermes de type IV et V** : ils ont la même allure que les isothermes de type II et III, respectivement, dans la plage des humidités les plus faibles. De plus, ils sont caractérisés par un pallier de saturation dans la plage des fortes humidités relatives. Ces types d'isothermes sont obtenus pour des matériaux mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. Dans ce cas, nous observons généralement une hystérésis de la désorption par rapport à la sorption. L'hystérésis est généralement associée au remplissage et vidage des mésopores par condensation capillaire.
- **Isothermes de type VI** : l'adsorption dans ce cas se manifeste par une formation une à une des couches adsorbées caractérisée à chaque fois par un point d'inflexion qui marque le passage à la couche suivante. Dans ce cas, le matériau étudié est non poreux.

II.1.2.3. Transfert de matière

Le transfert de matière peut être défini comme la migration d'une substance à travers un milieu poreux sous l'influence d'une force motrice de type divers : gradient de concentration en liquide (transfert diffusionnel), gradient de concentration en gaz

traduite en pression partielle (transfert diffusionnel), ou gradient de pression totale (transfert par perméabilité). Le transfert a pour objectif de permettre au système d'atteindre l'équilibre thermodynamique. De nombreuses opérations unitaires, telles que la distillation, le séchage, l'absorption, la cristallisation, l'aération, etc. font intervenir des principes de transfert de matière. Parmi les composants impliqués dans ces processus de transfert de masse : eau, huiles, sucres, sel, arômes, protéines, acides, oxygène, dioxyde de carbone, additifs et polymères, ainsi que des toxines dangereuses, cancérigènes ou produites par des microorganismes. Une grande partie de ces phénomènes de transfert dans le matériau poreux peut alors être exprimée à travers la loi de Fick. Il s'agit donc d'une loi de transfert ayant le gradient de concentration comme « force motrice » et un coefficient de diffusion (diffusivité effective) D_{eff} exprimée en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, comme caractéristique du système diffusionnel. D_{eff} dépend de la structure, de la composition, de la température, de la pression et de la teneur en eau du produit [244, 245]. Dans diverses matières végétales, la diffusivité effective (D_{eff}) varie entre 10^{-13} et $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ tandis que la diffusivité thermique effective est généralement beaucoup plus élevée (10^{-7} et $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) [161]. Les deux impliquent des données expérimentales à mesurer ; leurs valeurs sont différentes pour les mêmes matériaux en fonction des auteurs et des expériences utilisées.

II.2. Volatilité

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes de composés organiques volatils. Chaque huile essentielle unique a plus d'une centaine de composé, en fonction de l'huile en question. Nous pouvons y retrouver toute la grande famille de la chimie organique : des alcools, des composés carbonylés, des esters, des phénols et, dans une moindre mesure, des dérivés, d'azote et de soufre. Cependant, les terpènes (C_{10} , C_{15}) et terpénoïdes (terpènes fonctionnalisés) sont de loin les plus abondants [246]. L'extraction des huiles essentielles s'effectue le plus souvent par distillation. La durée de la distillation dépend principalement de la tension de vapeur des composés aromatiques [247]. En conséquence, les composés de tension de vapeur très élevée sont extraits rapidement alors que la présence de certains composés de faible tension de vapeur rend les huiles essentielles difficilement hydrodistillables. Le fractionnement d'une huile essentielle au cours de la distillation est dû principalement à la différence de volatilité entre les divers constituants.

II.2.1. Pression de vapeur et température d'ébullition

Pour distinguer la capacité technologique des composés volatils, la pression de vapeur doit être étudiée. La volatilité caractérise la tendance d'une substance à entrer en phase vapeur. En effet, à une température donnée, un équilibre dynamique entre les phases liquide et vapeur révèle la moyenne des variations de l'énergie cinétique. Selon une caractéristique thermodynamique, la volatilité est strictement liée à la composition et la densité de fluctuations de l'énergie cinétique moyenne de fluctuation aléatoire révélant la température [228]. Cependant, la pression de vapeur ne dépend que de la température et indique le nombre de molécules qui peuvent être libérées dans le milieu environnant avec

une énergie cinétique élevée à la surface d'échange. Plus la température est élevée, plus la concentration des molécules en phase vapeur est importante. [114]

La température d'ébullition d'une substance est thermodynamiquement définie comme la température à laquelle la pression de vapeur est identique à la pression environnante. La volatilité des substances doit normalement être défini par rapport à la température ; elle est aussi élevée que sa pression de vapeur est importante [248] .

II.2.2. Volatilité relative

La volatilité relative est le rapport entre les volatilités des deux composés à une température donnée. Lorsque la volatilité relative est très proche de un, cela indique que les composés ont des valeurs de pression de vapeur très similaires. Ce qui rend leur séparation par distillation impossible à la température considérée. Donc nous avons cherché à déterminer les propriétés thermodynamiques d'équilibre liquide-vapeur des composés volatils présents dans du bois de santal (**Erreur! Source du renvoi introuvable.**) et dans d'autres matières végétales (annexes). La pression partielle à différentes températures des divers composés a été déterminée à l'aide du logiciel ACD/I-Lab (ACD/Labs 2010-2014), qui permet de déterminer les propriétés physico-chimiques des composés chimique. Ces données permettent de tracer ensuite la volatilité absolue ou relative de chaque composé par rapport à l'eau et comprendre son comportement dans le processus d'extraction employé. Les résultats obtenus dans le cas du bois de santal montrent une volatilité relative dont l'évolution est importante en fonction de la température. Ainsi, dans le domaine de l'hydrodistillation, la température est de 100 °C et la volatilité relative est inférieure à 0,004. Cet aspect de très faible volatilité relative explique la faible cinétique d'extraction par évaporation.

La volatilité relative est définie par rapport à la pression de vapeur d'eau :

$$\text{volatilité relative} = \frac{P_v(\text{composé})}{P_v(\text{eau})} \quad \text{Eq.II-14}$$

où $P_{v(\text{composé})}$ et $P_{v(\text{eau})}$ sont les valeurs de pression de vapeur de substance et de l'eau, respectivement.

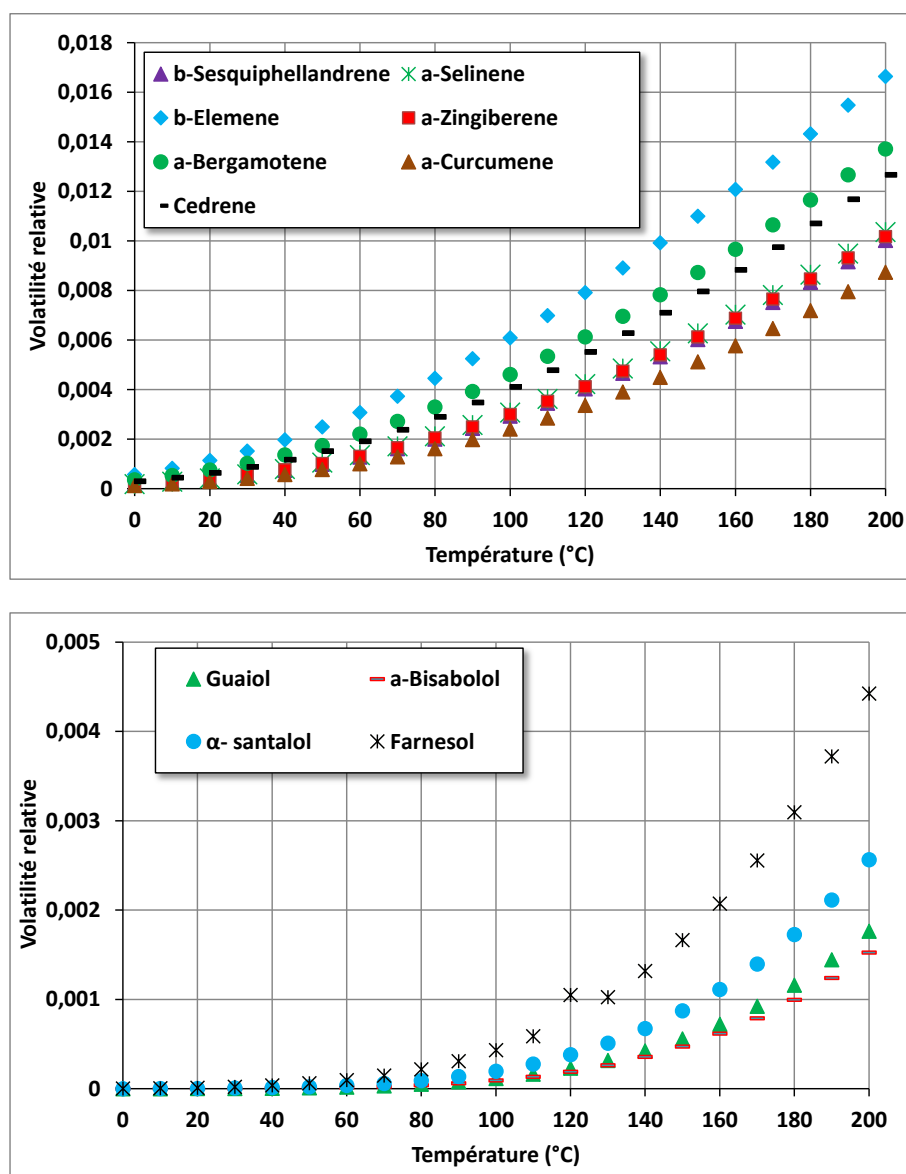


Figure.II. 6. Volatilité relative des composés volatils du bois de santal par rapport à l'eau.

II.3. Présentation générale du phénomène d'extraction des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont généralement extraites par hydrodistillation ou entrainement à la vapeur. Ces techniques fournissent de la chaleur à partir de l'eau bouillante et de la vapeur d'eau respectivement ; par les deux processus de condensation et de convection. L'hydrodistillation implique une interaction solide-liquide suivie d'une interaction liquide-vapeur, tandis que l'entrainement à la vapeur comprend une étape d'interaction gaz-solide. Au niveau opérationnel, dans les deux techniques, les vapeurs (molécules d'eau et molécules volatiles) générées à haute température, doivent être condensé à température adéquate, qui est suivie d'une étape de décantation dans laquelle l'eau est séparée de l'autre, le liquide condensé. La cinétique de l'étape d'évaporation de ces

techniques est connue pour être particulièrement lente (un temps jusqu'à 24 h et parfois plus), impliquant une grande consommation d'énergie et la dégradation de molécules sensibles [59, 79, 161, 162, 249]. Pour faire face à ces problèmes et 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. 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 aboutir à une nouvelle opération d'extraction des diverses molécules volatiles formant l'huile essentielle.

Le mécanisme d'extraction est supposé se faire essentiellement par une diffusion provoquée par un gradient de concentration en soluté [250]. Durant l'extraction, le transfert de matière implique un état non stationnaire, ce qui explique une série de processus successifs traduisant la variation de la concentration du soluté dans le solide végétal et son interaction avec le solvant. L'opération se déroule en quatre étapes successives (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) :

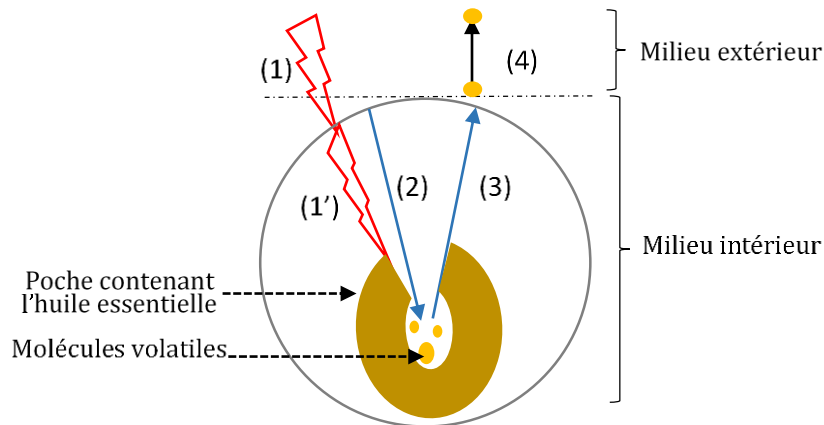


Figure.II. 7. Différentes étapes du processus de transfert de matière lors de l'extraction d'huiles essentielles.

- (1) *Transfert de chaleur* : il intervient par convection ou condensation car la vapeur d'eau utilisée est généralement saturée. Ensuite la température de la surface du solide va s'élever très rapidement ; et progressivement la chaleur va se propager par conduction (1') 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.
- (2) *Diffusion du solvant dans la matrice solide* : sous l'effet de la température le solvant doit pénétrer la couche extérieure avant d'atteindre le soluté situé en profondeur.
- (3) *Diffusion du soluté dissous vers la surface solide* : Les molécules volatiles et de nombreuses autres molécules libérées, migrent au sein de la matière. 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) [250]. Elle doit cependant dépendre principalement de plusieurs facteurs, notamment la température à laquelle se déroule l'opération, le degré de solubilité des constituants volatils dans le solvant, mais également de la structure et l'état morphologique de la matière, la résistance des parois cellulaires et du matériau dans sa diversité et son degré de porosité, sa surface spécifique....

(4) *Transfert du soluté près du solide vers le solvant* : diffusion des composés volatils disponibles à la surface dont la température est voisine de celle de la vapeur, de la surface du grain de matière solide vers le milieu extérieur et la surface du condenseur, avec le gradient de la pression partielle de chacun des composés comme élément moteur.

Ces processus interviennent avec des vitesses et des cinétiques 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. Certains auteurs ont ainsi cherché à faciliter la compréhension de ces processus en les classant en deux catégories : **Transferts externes** entre le milieu avoisinant et la surface d'échange et **transferts internes** entre la surface d'échange et le cœur du produit. L'objectif que nous nous sommes fixés dans l'étude du mécanisme d'extraction des huiles essentielles est la définition d'une intensification du processus limitant.

II.3.1. Processus de transfert externe

II.3.1.1. Identification

Le processus d'extraction de l'huile essentielle doit dépendre de la façon dont la plante stocke l'huile et sa localisation. Quelles que soient les sources de chauffage (eau bouillante, la vapeur saturée,...), tant que les molécules concernées sont situées à la surface de la matière solide, les molécules volatiles ont une pression de vapeur définie par la température du fluide environnant. Le temps d'extraction d'huile essentielle est court et les molécules libérées 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 de la matrice solide et celle de la température de la surface du condenseur.

II.3.1.2. Intensification

L'intensification du processus de transfert externe durant l'extraction d'huiles essentielles par les procédés classiques peut être envisagée par une augmentation de gradient de température entre la surface du solide et le condenseur. La pression partielle de chacun des composés considérés doit également augmenter, étant donné que cette dernière dépend strictement de la température. Cependant, une telle opération pourrait, en raison de sa durée, générer une dégradation thermique de certains composés dans l'extrait [108]. 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 [250].

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 inférieure à 0,7 MPa, avec des durées de traitement de quelques secondes [249]. 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.3.2. Processus de transfert interne

II.3.2.1. Transfert de chaleur dans la matrice solide

Le flux de chaleur est utilisé en partie pour augmenter la température du produit et également pour assurer un changement de phase (liquide-vapeur), qui peut avoir lieu au sein de la matrice solide poreuse. Dans l'opération d'extraction par entraînement à la vapeur, la vapeur externe saturée assure un transfert de chaleur sur la surface externe de la matrice solide, qui se produit principalement par condensation, et très partiellement par convection. La température de la surface de la matière première va s'élever très rapidement, ensuite le transfert interne de chaleur se produit par un phénomène de conduction au sein de la matrice solide. Ainsi la chaleur apportée par le milieu extérieur va gagner la totalité de la matière solide. La présence partielle des molécules volatiles au sein de la structure poreuse devrait entraîner un phénomène de convection-vaporisation/condensation dans les pores [228]. Ceci génère un phénomène de transfert de chaleur dans lequel le gradient de température est la force motrice ce qui permet le transfert de chaleur globale dans la matière poreuse pour être similaire à un modèle de Fourier avec une conductivité effective qui est beaucoup plus élevée que les valeurs de conductivité statique [6, 114, 228]. La température à la surface doit être inévitablement supérieure à celle du cœur de la matière.

II.3.2.2. Diffusion de solvant et transfert interne de matière

Il est généralement admis que le transfert interne de matière est le processus limitant, étant donné que la diffusivité thermique effective est beaucoup plus élevée que la diffusivité de masse effective. La pénétration du solvant au sein de la matière est généralement rapide par rapport aux autres processus. Cette étape peut donc être

négligée dans le modèle cinétique. Alors que, l'étape de diffusion de soluté à travers la matrice solide constitue l'étape la plus lente donc l'étape limitante du processus d'extraction des huiles essentielles dans la plupart des matières végétales solides. Cependant, le passage du soluté vers le solvant ne constitue pas une étape limitante une bonne agitation homogénéise le milieu et assure son transfert dans l'atmosphère [251]. La vitesse globale d'extraction des huiles essentielles devra prendre en compte les diverses vitesses, alors que le processus diffusionnel est l'étape limitante [250, 252-254]. Il s'agit d'une diffusion obéissant à la loi de Fick avec un gradient de pression de vapeur de chaque composé volatil entre le cœur et la surface de la matière comme force motrice.

II.3.2.3. Problématiques du transfert interne de matière

De l'analyse thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur, (Paragraphe II.2.2), nous avons constaté que la pression partielle de chaque composé de l'huile essentielle ou de l'eau ne dépend que de la température.

Les processus de transfert des huiles essentielles qui se produisent généralement sous forme liquide ou vapeur, dépendent de la nature et de la localisation des molécules, de la structure et de l'état de la matrice solide (taux de porosité, distribution des pores, surface spécifique, perméabilité de la paroi cellulaire...) ainsi que de la température. [255]

Dans l'extraction par entrainement à la vapeur, on peut supposer que le transfert des huiles essentielles, sous la forme liquide à l'intérieur de la matrice solide est négligeable. Le phénomène gouvernant le transfert de masse est principalement régi par une diffusion de la phase gazeuse, qui peut être représenté par la loi de Fick liée au gradient de pression de vapeur de chacun des composés volatils au moyen d'un coefficient de diffusion effective (D_{eff}). Dans le cas similaire, Besombes et al. [249], ont supposé que l'extraction d'huile essentielle implique nécessairement une quantité de chaleur capable de transformer le liquide en phase gazeuse à l'intérieur du matériau poreux. Etant donné que la pression de vapeur externe est normalement saturée, la loi de transfert de chaleur doit s'exprimer par l'équation :

$$\nabla \vec{\varphi} + (\rho_{ms}c_{Pms} + \rho_{he}c_{Phe} + \rho_e c_{Pe}) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\Psi}{RT} (P_{he}M_{he}L_{he} + P_eM_eL_e) \right] = 0 \text{ Eq.II-15}$$

Le transfert interne est réalisé par conduction :

$$\nabla(-\lambda_{eff}\vec{\nabla T}) + (\rho_{ms}c_{Pms} + \rho_{he}c_{Phe} + \rho_e c_{Pe}) \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\Psi}{RT} (P_{he}M_{he}L_{he} + P_eM_eL_e) \right] \text{ Eq.II-16}$$

Où :

- φ : flux de chaleur au sein du matériau poreux ($W m^{-2}$) ;
- λ_{eff} : conductivité thermique effective de la matière première ;
- ρ_{ms} , ρ_{he} , ρ_e : masses volumiques apparentes de la matière sèche, de l'huile essentielle et de l'eau respectivement ($kg m^{-3}$) ;

- c_{pms}, c_{phe}, c_{pe} : les chaleurs spécifiques de la matière sèche, de l'huile essentielle et de l'eau respectivement ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$) ;
- T : température (K) ; t : temps (s) ; Ψ : taux de porosité; R : constante des gaz parfait ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) ;
- P_{he}, P_e : pressions de vapeur de l'huile essentielle et de l'eau dans le milieu poreux (Pa) ;
- M_{he} , et M_e : masses molaires de l'huile essentielle et de l'eau respectivement ($kg\ mol^{-1}$) ;
- L_{he}, L_e : chaleurs latentes de vaporisation de l'huile essentielle et de l'eau respectivement ($J\ kg^{-1}$).

La répartition de la température est stationnaire pendant la majeure partie de l'opération, car une grande partie de la chaleur doit seulement être utilisée pour l'évaporation des huiles essentielles et de l'eau [256] :

$$\vec{\nabla}(-\lambda_{eff}\vec{\nabla}T) + \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\Psi}{RT} (P_{he}M_{he}L_{he} + P_eM_eL_e) \right] = 0 \quad \text{Eq.II-17}$$

Comme les transferts de masse de vapeur de différents composés d'huiles essentielles et de l'eau seraient régis par la loi de Fick, les formulations de Allaf [257] peuvent être utilisées séparément :

$$\frac{P_{he}/T}{\rho_s} (\vec{v}_{he} - \vec{v}_s) = -D_{effhe} \vec{\nabla} \left(\frac{P_{he}/T}{\rho_s} \right) \quad \text{Eq.II-18}$$

$$\frac{P_e/T}{\rho_s} (\vec{v}_e - \vec{v}_s) = -D_{effe} \vec{\nabla} \left(\frac{P_e/T}{\rho_s} \right) \quad \text{Eq.II-19}$$

- v_{he}, v_s, v_e : vitesses absolues de l'huile essentielle, du solide et de l'eau au sein du matériau poreux respectivement ($m\ s^{-1}$);
- D_{effhe}, D_{effe} : les diffusivités effectives de l'huile essentielle et l'eau au sein du matériau poreux m^2s^{-1} .

En négligeant les phénomènes de retrait possibles, on peut supposer que $\rho_s = \text{constante}$ et $v_s = 0$ les équations Eq.II.18, Eq.II.19 peuvent être transformé en :

$$\frac{P_{he}}{T} \vec{v}_{he} = -D_{effhe} \vec{\nabla} \frac{P_{he}}{T} \quad \text{Eq.II-20}$$

$$\frac{P_e}{T} \vec{v}_e = -D_{effe} \vec{\nabla} \frac{P_e}{T} \quad \text{Eq.II-21}$$

Comme la pression de vapeur externe est saturée, on peut supposer que la pression de vapeur d'eau interne dans le matériau poreux est sensiblement constante et ainsi Eq. II-17 peut être présenté sous la forme :

$$-\lambda_{eff}\vec{\nabla}(\vec{\nabla}T) + \Psi M_{he}L_{he} \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{P_{he}}{RT} \right] = 0 \quad \text{Eq.II-22}$$

En supposant que chaque particule de la plante est sphérique, homogène et isotrope, les équations Eq.II.20 et Eq.II.22 peuvent être écrites, respectivement :

$$\left(\frac{P_{he}}{T}\right)_{v_{he}} = -D_{effhe} \left(\frac{\partial(P_{he}/T)}{\partial r}\right) \quad \text{Eq.II-23}$$

$$-\lambda_{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \Psi M_{he} L_{he} \frac{\delta}{\delta t} \left[\frac{P_{he}}{RT}\right] = 0 \quad \text{Eq.II-24}$$

Pour réaliser une telle opération de diffusion, la vapeur d'huile essentielle doit être dirigée de $r=0$ à $r=R$ (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

$$v_{he} > 0 \quad \text{Eq.II-25}$$

$$\frac{\partial(P_{he}/T)}{\partial r} < 0 \quad \text{Eq.II-26}$$

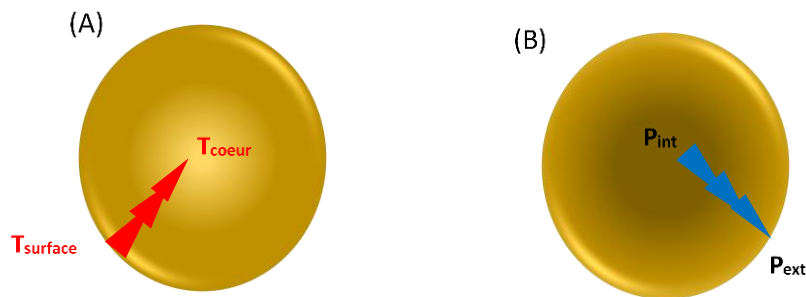


Figure.II. 8. Transferts de chaleur (A) et de l'huile essentielle (B) comme censés être effectués au cours d'une extraction.

Cependant, la surface d'échange définie à $r = R$ est caractérisée par une température la plus élevée, tandis que la valeur de P_{he}/ T dépend de la température ceci implique, que P_{he}/ T a aussi la valeur la plus élevée à $r = R$ (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**)

$$\frac{\partial(P_{he}/T)}{\partial r} > 0 \quad \text{Eq.II-27}$$

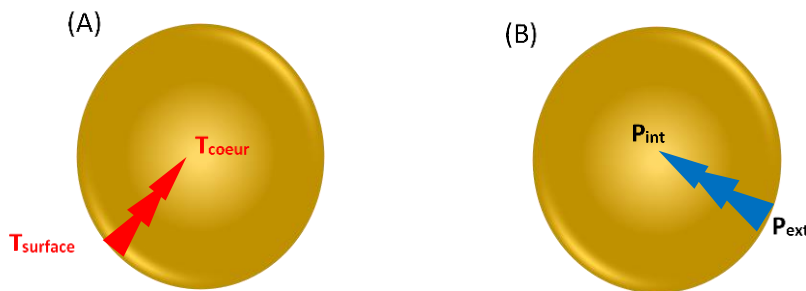


Figure.II. 9. La situation paradoxale de l'extraction des composés volatils au cours de distillation à la vapeur

En effet, la répartition thermique au sein de la matière solide avec une température décroissante de la surface externe vers le cœur induit une situation «paradoxale», dans laquelle les composés volatils ont des pressions de vapeur d'autant plus élevées que la température est plus élevée.

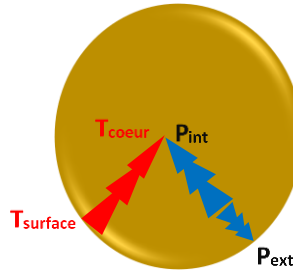


Figure.II. 10. Cinétique de l'extraction des composés volatils au cours de l'entraînement à la vapeur. L'impact en termes de cinétique par front progressif.

Tant que la pression de vapeur d'huile essentielle P_{he} est la plus élevée à la surface d'échange, le transfert de l'huile essentielle se produit à la fois vers le cœur de la matrice solide et le milieu environnant. Ce dernier est tout à fait le contraire à ce qui est nécessaire pour une opération d'extraction, AL HADDAD et al. qualifient cette situation de «situation paradoxale» [258]. Cela signifie également que l'extraction des composés volatils est réalisée à l'aide de couches successives avec une cinétique par "fronts progressifs"[228](**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Cela peut expliquer pourquoi une étape de prétraitement pour réduire la taille des granules par broyage est souvent nécessaire dans l'extraction par entraînement à la vapeur. Cependant, une réelle possibilité de remédier à cette situation et notamment améliorer la cinétique d'extraction est d'adopter d'autres méthodes pour le chauffage et/ou l'extraction telle que les micro-ondes et la DIC.

II.3.2.4. Propositions d'intensification des transferts internes de matière

Le processus d'extraction des huiles essentielle, par entraînement à la vapeur implique un transfert partiel de vapeur vers le cœur de la matière poreuse, qui pourrait être identifié comme la situation paradoxale telle que mentionnée ci-dessus. Dont le but d'améliorer ce processus de transfert interne et de remédier à cette situation, deux propositions principales ont été envisagées : 1/ chauffage par micro-ondes et 2/ autovaporisation instantanée par le procédé de détente instantanée contrôlée (DIC).

II.3.2.4.1. Intensification par micro-ondes

Le chauffage par micro-ondes implique un chauffage quasiment homogène dans le produit étalé sur l'épaisseur de pénétration de l'onde. Cette épaisseur dépend de la fréquence utilisée et de la nature et la composition du produit. L'absence de gradient de température entre le cœur du matériel végétal et la surface en contact avec le milieu environnant, génère l'absence voire l'élimination de la situation paradoxale en question.

Les gradients de pression partielle des composés volatils peuvent ainsi avoir lieu entre le niveau du produit et le milieu extérieur [251, 259, 260].

II.3.2.4.2. La DIC dans l'Intensification de l'extraction de Huile Essentielle

La détente instantanée contrôlée (DIC) induit un transfert de type-Darcy ; géré par le gradient de pression totale des volatils de l'intérieur du matériau vers le milieu sous-vide environnant. [228, 257].

II.3.2.4.2.1. Principe de la détente instantanée contrôlée

Le traitement par Détente Instantanée Contrôlée 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 par passage à l'état de basse pression (environ 5 kPa), l'évaporation d'une quantité plus importante de molécules volatils ; le refroidissement instantané du produit, ce qui empêche la dégradation thermique ; et permet le gonflement ou même la rupture des cellules de la matrice solide. La pression au cours du traitement par DIC est généralement comprise entre 0,1 et 1 MPa, en fonction du produit, qui correspond à des températures comprise entre 100 et 180°C. Par conséquent, la pression de vapeur de chaque composé d'huile essentielle est supérieure à celle de la distillation à la vapeur classique, qui est effectuée à 100 ° C (la température d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique).

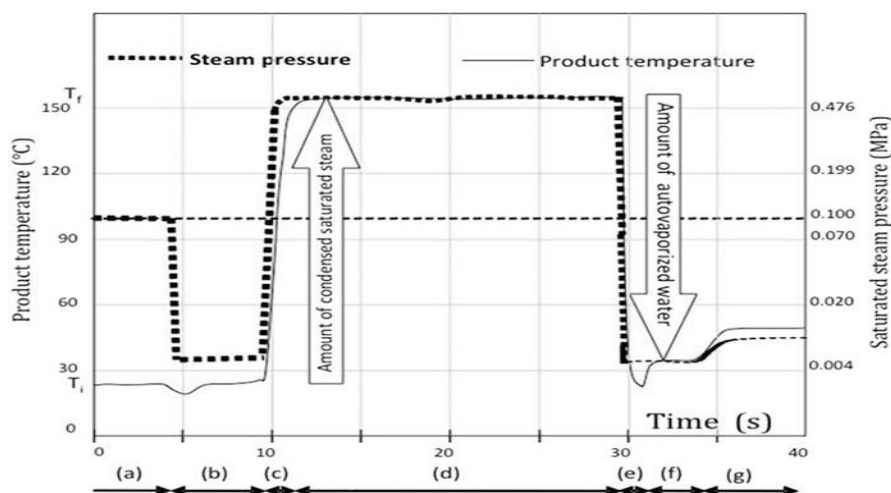


Figure.II. 11. Variation de la température et de la pression au cours de traitement par DIC: (b), (c) et (d) sont les étapes de chauffage et (e) est la phase de chute de pression ; (a) la pression atmosphérique; (b) vide initial; (c) injection de la vapeur d'eau saturée; (d) la pression de vapeur et la température maintenues constantes (e) la chute de pression brusque vers le vide; (f) le maintien du vide; (g) retour à la pression atmosphérique. [228]

La structure poreuse créée suite à l'autovaporisation instantanée favorise le transfert de masse, l'intensification de la diffusivité effective ainsi que la cinétique globale de fonctionnement. Cependant, l'impact majeur de la DIC est de permettre le transfert de l'huile essentielle et de fournir une solution à la situation paradoxale des transferts de

masse/chaueur en permettant un transfert de masse selon un gradient de pression totale, de type Darcy, entre le cœur du matériau et le milieu environnant qui est sous vide.

Les niveaux de température et de pression pendant un cycle DIC sont représentés sur la Figure.II. 11. Après une phase initiale à la pression atmosphérique (a), un vide d'environ 5 kPa, est établi dans la chambre de traitement (autoclave) (b), et juste après, la vapeur saturée est injectée dans l'autoclave (c) et maintenue à une pression fixe pour une durée prédéterminée (d). Le vide initial (a) permet un contact plus étroit entre la vapeur, qui est le fluide de chauffage, et la surface d'échange de la matière première. Le vide se traduit par une plus grande surface d'échange. En effet, à la pression atmosphérique, les pores ouverts sont normalement remplis d'air, qui agit comme un isolant, d'où une faible conductivité thermique et peu de contact avec la vapeur d'eau. Ainsi, l'étape de vide augmente le transfert de chaleur vers la surface d'échange de la matière, ainsi le produit atteint immédiatement la température de la vapeur saturée. Après ce traitement thermique, la vapeur d'eau est coupée et la vanne de détente est ouverte rapidement (en moins de 50 ms), ce qui se traduit par une brusque chute de pression au sein du récipient (e). La période de vide (f) est suivie d'un retour final à la pression atmosphérique (g) ou l'étape (c) d'un nouveau cycle DIC pour un traitement DIC à plusieurs cycles. En effet il est possible de réaliser une DIC multi-cycles par n répétitions des étapes (c), (d), (e) et (f), avec un temps total de chauffage, qui est le temps de chauffage de l'ensemble de ces cycles.

II.3.2.4.2.2. Transferts de chaleur et de masse

Les étapes de chauffage (b, c, et d)

La première étape de la DIC est l'étape de chauffage. Le but est d'établir, à partir de la température initiale du produit T_i , un traitement uniforme de la température T_t qui est pratiquement égale à la température d'ébullition de l'eau à la pression de traitement [228]. Ce chauffage par injection de vapeur saturée sous pression est un processus spécifique qui commence en amenant rapidement la surface du produit (de surface d'échange) à la température de la vapeur T_t , en partie par convection, mais principalement par condensation. Ceci est suivi par un processus de conduction dans le produit. À l'intérieur d'un matériau poreux humide, la possibilité d'avoir un processus d'évaporation/condensation se traduit généralement par une conductivité λ_{eff} beaucoup plus efficace et supérieure à la valeur λ statique calculée ou mesurée.[114]

Pour déterminer la quantité d'eau émise par la condensation de la vapeur d'eau, il faut déterminer l'énergie thermique nécessaire pour modifier la température du niveau T_i au niveau T_t . Lorsque le matériau poreux humide initial est défini en tant que matière sèche m_s avec une teneur en eau initiale W (% en base sèche), il serait possible d'envisager la chaleur spécifique du matériau comme une combinaison linéaire des deux composés [261].

La chaleur spécifique à pression de traitement P_t constante :

$$c_p = \sum_{i=1}^n (C_i c_{pi}) \quad \text{Eq.II-28}$$

$$c_p = \frac{1}{m} \left[\frac{\partial Q}{\partial T} \right]_p \quad \text{Eq.II-29}$$

Dans notre cas, la chaleur sensible à pression constante est donnée par :

$$\Delta H = Q = m_s (c_{p,s} + Wc_{p,e})(T_t - T_i) \quad \text{Eq.II-30}$$

La quantité d'eau obtenue par condensation de la vapeur d'eau à la surface d'échange du produit devient :

$$m_v = m_s \frac{(c_{p,s} + Wc_{p,e})(T_t - T_i)}{L} \quad \text{Eq.II-31}$$

Juste avant la détente, il y a une augmentation de la teneur en eau (% , base sèche) dans le produit :

$$\Delta W = \frac{(c_{p,s} + Wc_{p,e})(T_t - T_i)}{L} \quad \text{Eq.II-32}$$

Le fluide chauffant est une vapeur d'eau saturée, la cinétique de l'opération est strictement liée à la condensation, ce qui est un phénomène très rapide. La cinétique de condensation est donnée par :

$$\frac{dm_v}{dt} = k S (T_t - T_s) \quad \text{Eq.II-33}$$

En supposant que la convection est négligeable dans le processus de chauffage, le flux de chaleur provenant de la vapeur saturée vers la surface est considéré comme étant :

$$\frac{dQ}{dt} = Q = \dot{\varphi} S = k L S (T_t - T_s) \quad \text{Eq.II-34}$$

Où: k : coefficient de condensation ; S : surface d'échange, L : chaleur latente de vaporisation ; T_s température de la surface d'échange allant de T_i à T_t .

Lorsque la vapeur est injectée à partir d'une pression atmosphérique initiale de l'air, les pores ouverts sont normalement remplis d'air agissant comme un milieu isolé. Ainsi, la surface d'échange effective entre la vapeur d'eau condensée et le produit doit être seulement limitée à la surface géométrique. A l'opposé, après une étape de vide initial, la vapeur injectée remplit presque complètement les pores superficiels, ce qui implique un contact intime entre les deux milieux. Ainsi, la surface d'échange effective entre la vapeur d'eau condensée et le produit devient beaucoup plus élevée que la surface S_{eff} . Après l'étape de vide la cinétique de condensation est déterminée par :

$$\frac{dm_v}{dt} = k S_{eff} (T_t - T_s) \quad \text{Eq.II-35}$$

La cinétique de condensation est beaucoup plus rapide lorsque ce type de mise sous vide initiale est utilisé avant l'étape de chauffage réelle. Cependant, comme la chaleur spécifique (c_p) de l'air est négligeable, la quantité de vapeur condensée m_v a la même valeur dans les deux cas. [114]

La première étape d'interaction superficielle entre la vapeur d'eau condensée et la surface qui est strictement corrélée avec la température T_t . Le transfert de l'eau et la diffusion de chaleur au sein du matériau sont réalisées à partir de la surface à plus haute température vers le cœur.

Puisque la température superficielle est établie rapidement au niveau de la pression de vapeur P_t , principalement grâce à la condensation de la vapeur saturée, le transfert de chaleur dans le produit commence immédiatement. L'étape de vide initial permet un contact plus intime entre la surface externe du produit et la vapeur, avec une surface d'échange S_{eff} beaucoup plus grande que la surface lisse S , l'intensification est strictement située au niveau de ce processus superficiel [161]. Les transferts de chaleur et de masse se produisent séparément dans le produit. Le premier se produit par conduction selon la loi de Fourier :

$$\vec{\varphi} = -\lambda_{eff} \vec{\nabla} T \quad \text{Eq.II-36}$$

Le second est un transfert de masse selon la 1ere loi de Fick [255]:

$$\frac{\rho_e}{\rho_s} (\vec{v}_e - \vec{v}_s) = -D_{eff} \vec{\nabla} \left(\frac{\rho_e}{\rho_s} \right) \quad \text{Eq.II-37}$$

Absence d'expansion ($\vec{v}_s = 0$, et $\rho_s = \text{constante}$)

$$\rho_e \vec{v}_e = -D_{eff} \vec{\nabla} \rho_e \quad \text{Eq.II-38}$$

En ajoutant de la continuité :

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} \vec{v}_e = -\vec{\nabla} (D_{eff} \vec{\nabla} \rho_e) \quad \text{Eq.II-39}$$

Une analyse générale des processus physiques et des expériences adéquates confirment cette hypothèse, ce qui permet à l'équation. Eq .II-39 de devenir la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} \vec{v}_e = D_{eff} \vec{\nabla} [\vec{\nabla} \rho_e] = D_{eff} \nabla^2 \rho_e \quad \text{Eq.II-40}$$

En supposant un flux unidirectionnel, Eq. II-40 devient

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} \vec{v}_e = D_{eff} \frac{\partial^2 \rho_e}{\partial r^2} \quad \text{Eq.II-41}$$

La durée (t_c) de l'étape à haute température de DIC doit généralement être définie de telle sorte qu'à la fois la température (T) et la teneur en humidité (W) sont répartis uniformément dans le produit. Puisque le premier paramètre est atteint beaucoup plus rapidement ; la durée de la phase à haute température est calculée pour obtenir une répartition homogène de l'humidité condensée sur la surface d'échange dans le produit.

Phase de chute de pression (e)

La phase de chute de pression est définie et étudiée à plusieurs niveaux : l'autovaporisation, l'expansion, le refroidissement et les processus de transition vitreuse. Suite à la chute de pression instantanée une autovaporisation adiabatique de l'eau surchauffée et des composés volatils se produit, induisant un refroidissement instantané de la matière résiduelle.

La vapeur générée par conséquent engendre des contraintes mécaniques au sein de la matière. Le comportement général et l'évolution de la structure dépendent fortement des caractéristiques viscoélastiques de la matière, qui est fonction de la température et de la teneur en eau. Cependant, la conservation de la nouvelle structure gonflée/alvéolée dépend fortement de la transition vitreuse, qui en dehors de quelques rares produits tels que l'amidon, est réalisée à des températures relativement basses. Cet aspect est très important et explique pourquoi la pression doit descendre vers un vide permettant à la température d'équilibre d'atteindre le niveau T_g [228]. La quantité d'eau éliminée du produit par autovaporisation à travers la surface d'échange devient :

$$m_v = m_s \frac{(c_{p,s} + W' c_{p,e})(T_p - T_i)}{L} \quad \text{Eq.II-42}$$

où T_p est la température atteinte par le produit juste après la détente vers le vide. En fonction de la durée de la chute de pression, T_p peut être le niveau d'équilibre (transformation quasi-statique).

Pour une décompression quasi-statique :

$$T_p = T_e \quad \text{Eq.II-43}$$

T_p peut également être beaucoup plus faible que la température d'équilibre, lorsque la chute de pression est instantanée.

Pour une détente instantanée :

$$T_p \leq T_e \quad \text{Eq.II-44}$$

Après la chute de pression, la teneur en eau (% , base sèche) du produit diminue :

$$\Delta W = \frac{(c_{p,s} + W' c_{p,e})(T_p - T_t)}{L} < 0 \quad \text{Eq.II-45}$$

Après l'étape de chute de pression instantanée (e) et pendant l'étape d'aspiration (f), la pression interne totale est due principalement à la vapeur d'eau (et d'autres molécules volatiles) dans le milieu poreux. Dans des conditions DIC, la pression totale de la vapeur d'un mélange volatil dans le matériau poreux juste après la chute de pression est supposée être beaucoup plus élevée que la pression externe. [255]

Transfert de matière par perméabilité

Dans divers cas où il y a une zone de gradient de pression totale (transfert de la membrane, la perméabilité du matériau poreux ...), un transfert de matière a lieu par perméabilité de type Darcy ; le gradient de pression totale en est la « force motrice ».

Loi générale de Darcy :

$$\rho_v(\vec{v}_v - \vec{v}_s) = -\frac{K}{\nu_v} \vec{\nabla}P \quad \text{Eq.II-46}$$

Le coefficient de perméabilité K (m^2) dépend principalement de la structure, de la porosité, la tortuosité de la matrice solide mais également de la nature de la matière transférée (densité, taille moléculaire...). Cependant, c'est singulièrement la viscosité cinématique de la matière qui intervient (ν_v est la viscosité cinématique exprimée en $m^2 s^{-1}$). ALLAF [255] suppose qu'une expansion instantanée se produit, probablement en raison de l'autovaporisation juste après les chutes de pression. En supposant que, ($\vec{v}_s = 0$) et le transfert soit en une dimension radiale à l'intérieur d'un matériau de forme sphérique, l'équation. Eq .II-46 devient :

$$\rho_v \vec{v}_v = -\frac{K}{\nu_v} \frac{\partial P}{\partial r} \quad \text{Eq.II-47}$$

Par conséquent, le transfert de la vapeur de molécules volatiles telles que l'eau et des huiles essentielles à l'intérieur du granulé expansé est supposé s'effectuer depuis le noyau vers le milieu environnant le long du gradient de pression totale.

II.4. Conclusion

Nous venons de voir que l'utilisation de la DIC fournit une solution pertinente aux inconvénients du phénomène paradoxal et intensifie grandement l'extraction de l'huile essentielle. Elle utilise l'autovaporisation au lieu du processus d'évaporation et un gradient de pression totale (perméabilité de Darcy) au lieu du phénomène de diffusion normale (diffusion de Fick).

CHAPITRE III.

Matériel et méthodes

III.1. Protocole expérimental

Dans notre étude, nous avons mis en avant non seulement l'étape d'extraction des huiles essentielles, mais également les résultats de l'extraction par hydrodistillation post DIC. Nous avons donc procédé à une comparaison entre une méthode d'extraction conventionnelle (hydrodistillation), et une méthode innovante (DIC) en termes, de rendement, de cinétique et de la composition chimique des extraits (Figure. III. 1.).

Les critères d'efficacité de la DIC et les principaux paramètres opératoires sont définis en vue d'une optimisation de la production d'huile essentielle du bois de santal. Par conséquent, nous avons analysé les effets thermo-mécaniques de la DIC par une étude statistique en utilisant le logiciel statgraphics. Cette dernière nous permettra de déterminer les prédominances des paramètres de temps de traitement à haute température et du nombre de chutes de pression vers le vide, de façon à mettre en évidence les impacts relatifs de l'autovaporisation face à l'évaporation. Dans le but de perfectionner l'optimisation des paramètres opératoires et de maîtriser le mécanisme d'extraction par DIC, l'analyse d'extraits volatils de DIC est complétée par l'analyse de la matière résiduelle. La disponibilité des composés volatils résiduels est quantifiée par une étude comparative d'extraction par hydrodistillation et par micro extraction en phase solide couplée au chromatographie en phase gazeuse /spectromètre de masse (SPME/GC-MS) entre des copeaux non traités et traités par DIC. Les extraits obtenus après extraction par DIC sont sous forme d'émulsion stable générée par condensation des vapeurs lors de la chute brusque de la pression. Afin de déstabiliser et séparer les composés volatils et l'eau, nous avons employé l'extraction par distillation une méthode de séparation par solvant (cyclohexane). Les fractions volatiles des extraits ont été analysées de façon qualitative par SPME/GC-MS.

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des copeaux non traités et traités par DIC a pour objectif d'évaluer l'effet structurel du traitement de DIC. De plus, nous avons déterminé les différentes constantes physiques telles que la masse volumique (ρ), la conductivité thermique (λ), la chaleur spécifique ainsi que les isothermes de sorption de la matière première, et la matière résiduelle traitée par DIC dans les conditions optimales.

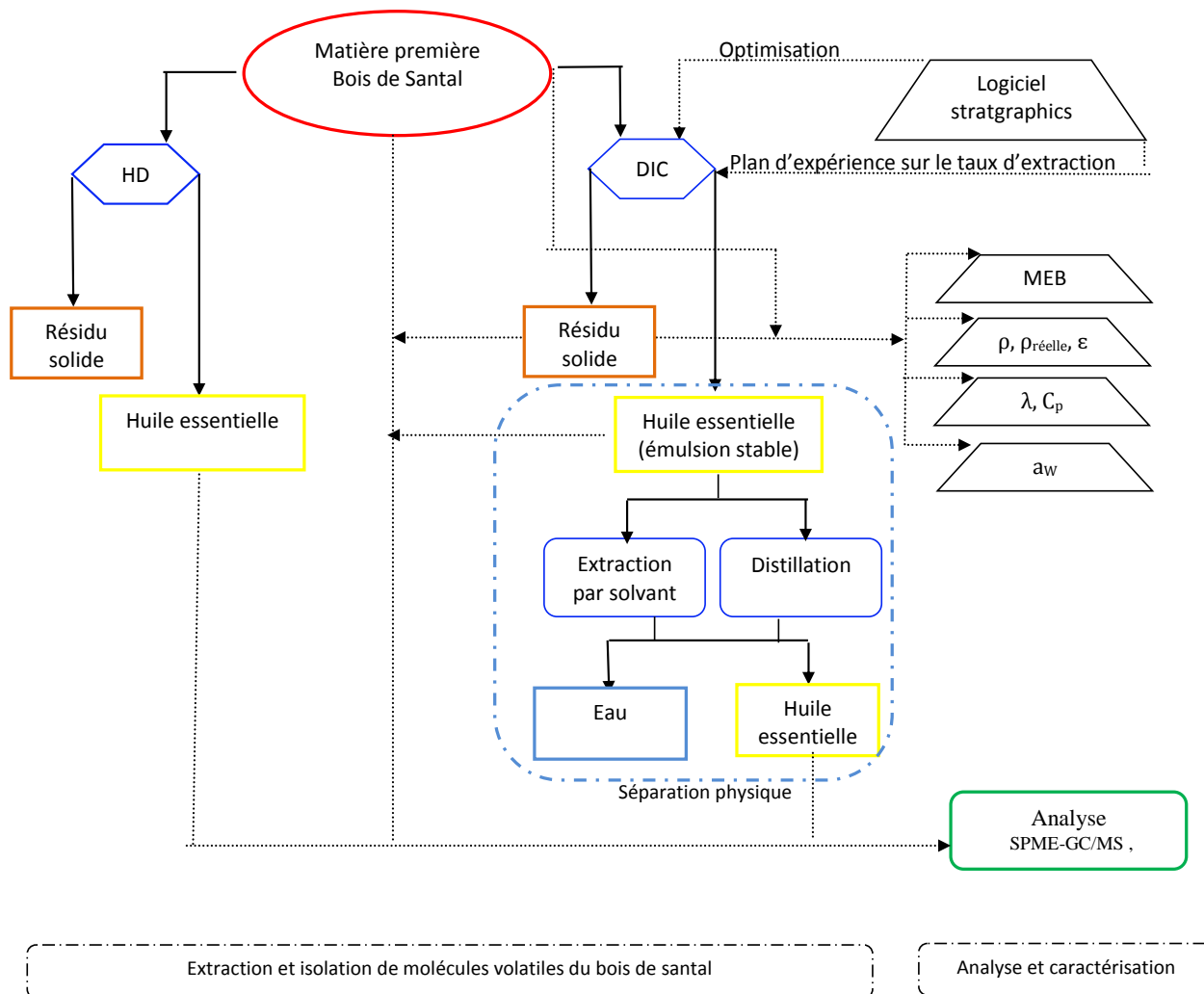


Figure. III. 1. Protocole expérimental.

III.2. Matière première de l'étude

Le bois de santal de l'étude nous a été fourni par la société BAHAVE située à Nantes, récolté en Australie en avril 2013. Le fournisseur ne nous a pas indiqué la nature précise de cette matière première. Nous nous sommes intéressés dans notre étude aux copeaux de l'arbre de santal de taille hétérogène. Les copeaux de bois ont été utilisés à leur teneur en eau résiduelle ($W_i = 11,8 \%$ bs).



Figure. III. 2. Photographie des copeaux de bois de santal brute.

III.3. Protocoles de traitement

III.3.1. Détermination de l'humidité initiale

Tout produit quelle que soit son origine, contient de l'eau de masse m_e et une masse m_s appelée masse sèche. On définit donc l'humidité ou teneur en eau du produit par le rapport de la masse d'eau contenu dans ce matériau à la masse du même matériau sec :

$$W_s = \frac{m_e}{m_s} \quad \text{Eq.III- 1}$$

La teneur en eau des copeaux de bois de santal a été déterminée sur plusieurs échantillons de 2 g après séchage à 105 °C pendant 24 heures dans une étuve, selon la méthode standard A.F.N.O.R (NF V04-383, 2007). Elle est exprimée en pourcentage par rapport à la matière sèche. Elle est calculée par l'équation III.1, la valeur obtenue est de 11,82g H₂O/100g ms avec un écart-type de 0,0004%.

III.3.2. Distribution granulométrique des copeaux de bois de santal

Les copeaux de bois utilisés pour les différentes expériences, de taille très hétérogène, ont été triés à l'aide des tamis de différentes dimensions des mailles afin de déterminer le diamètre moyens des copeaux et d'étudier ensuite l'influence de la taille des particules sur l'extraction de l'huile essentielle du bois de santal.

Le principe de l'analyse granulométrique consiste à classer les différents particules constituant l'échantillon en utilisant une série de tamis, emboîtées les uns dans les autres, dont les dimensions des mailles sont décroissantes du haut vers le bas. Le matériau étudié est placé en partie supérieure des tamis et le classement des particules s'obtient par vibration de la colonne de tamis. Pour déterminer la granulométrie des copeaux de bois de santal, nous avons fait passer un échantillon d'environ 250 g de matière au travers d'une série de 8 tamis calibrés selon la norme AFNOR (0.1,0.6,1,1.4,1.7,2,3.14,4mm), d'une tamiseuse électrique (FRITSCH –Analysette 3PRO) d'amplitude 2 mm pendant 20 min. Les fractions retenues par les tamis ont, par la suite, été récupérées et pesées séparément. Les copeaux de bois ont été utilisés à leur teneur en eau ($W_i = 11,8 \text{ %bs.}$). Les essais ont été répétés trois fois afin de vérifier la répétabilité. Le diamètre moyen a, finalement, été calculé en appliquant l'équation suivante :

$$D_{moy} = \frac{\sum_{i=1}^8 M_{tamisat i} \times d_i}{\sum_{i=1}^8 M_{tamisat i}} \quad \text{Eq.III- 2}$$

Où

$M_{tamisat}$: la masse des copeaux qui traverse le tamis ;

d_i : diamètre des mailles du tamis (mm) ;

Diamètre moyen des copeaux de bois de santal obtenu est : $D_{moy} = 2,34 \text{ mm}$

III.4. Méthodes d'extraction

III.4.1. Protocole d'extraction par hydrodistillation

Le schéma du montage utilisé pour l'hydrodistillation est présenté dans la Figure. III. 3. Afin de mettre en place un protocole applicable aux copeaux de bois de santal, plusieurs expériences préliminaires ont été menées. La charge de matière traitée, la durée de l'hydrodistillation, ainsi que la quantité d'eau à utiliser sont les paramètres qui ont été modifiés au fil des expériences dans le but de trouver le meilleur compromis entre chacun d'eux.

Pour chaque expérience réalisée, 50 grammes de copeaux de bois de santal de diamètre moyen de 2 mm, d'humidité initiale de 11,8% bs ont été introduits dans un ballon de 1 l accompagné de 500 ml d'eau distillée, l'ensemble a été porté à ébullition. Le temps d'extraction est compté après obtention de la première goutte d'huile essentielle. La distillation débute après un temps de chauffe de 45 min et la condensation est assurée en continu par de l'eau réfrigérée à 5 °C. Grâce au système de cohobation la quantité d'eau au sein du ballon est quasiment la même tout au long de la distillation. L'huile essentielle obtenue est séparée de l'eau par simple décantation, puis pesée afin de calculer le rendement de l'extraction par rapport à la masse de bois sec. Les huiles essentielles sont conservées au réfrigérateur à l'abri de la lumière et à une température de 4°C. Aucun solvant organique n'est utilisé au cours de ce protocole.

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 volatils extractibles.

Le rendement (R) d'extraction des huiles essentielles est estimé par le rapport des masses de l'huile essentielle et de la matière végétale sèche. Il est exprimé en pourcent (%) et calculé à partir de la formule suivante :

$$R (\% ms) = \frac{M_{HE}}{M_{mp} \times (1 - W_i)} \times 100 \quad \text{Eq.III- 3}$$

Où

M_{HE} : est la masse d'huile essentielle obtenue après distillation (g) ;

M_{mp} : la masse de la matière première sèche distillée (g) ;

W_i : la teneur en eau initiale de la matière première (g H₂O/100 g ms)

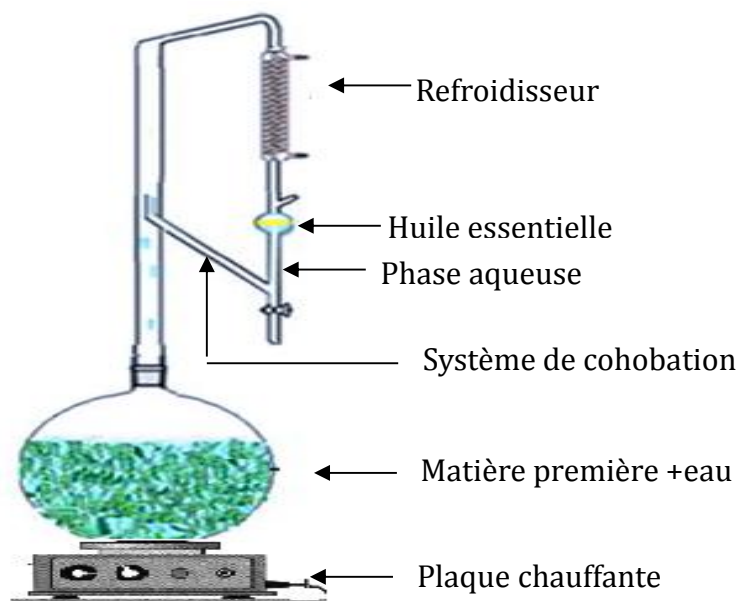


Figure. III. 3. Schéma du montage d'hydrodistillation

III.4.2. Procédure et appareillage d'extraction par DIC

Afin d'étudier et d'optimiser le procédé de détente instantanée contrôlée dans l'extraction de l'huile essentielle du bois de santal, nous avons employé deux équipements à l'échelle laboratoire : Micro-DIC et DIC-MP (DIC). Tout les équipements DIC sont composés de trois éléments principaux :

- une chambre de traitement où la matière première est placée ;
- un système de vide composé d'un réacteur et d'une pompe à vide ;
- une vanne de détente, connectée à la chambre de traitement et au réservoir à vide.

III.4.2.1. Appareillage Micro-DIC

Le réacteur Micro-DIC employé (Figure. III. 4), est composé d'un réacteur à double enveloppe **(1)**. Il s'agit d'une cellule de traitement en inox de forme cylindrique de 30 cm³ de volume. Les échantillons peuvent y être disposés et traités sous une pression pouvant aller jusqu'à 6 bar (0,6 MPa). L'alimentation de la cellule de traitement par la vapeur d'eau sous pression est assurée par l'intermédiaire d'une chaudière **(2)** (Maxi60, pression absolue de service 7 bar, Aura Industrie). Des systèmes de purge sont installés pour évacuer les condensats. La détente vers les pressions réduites est obtenue à travers une connexion normalement très abrupte de la chambre de traitement à un réservoir à vide de 30 Litres en verre **(4)**, par intermédiaire de vanne de détente **(3)**. Un vide de 50 mbar à l'intérieur du réservoir est instauré à l'aide d'une pompe à anneau liquide **(5)** (LEM. 91/126/161 AZ, STERLING SIHI).

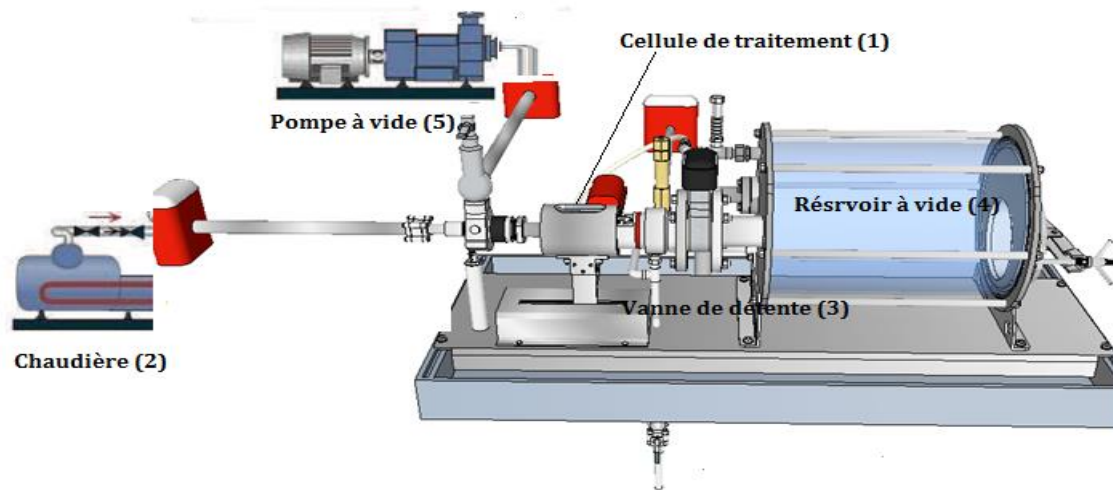


Figure. III. 4. Schéma de l'équipement Micro-DIC utilisé lors de l'extraction de l'huile essentielle du bois de santal.

III.4.2.2. Appareillage DIC-MP

Le réacteur DIC-MP employé (Figure. III. 5) est composé d'un réacteur ou cellule de traitement à double enveloppe **(1)**. Il s'agit d'une chambre de traitement en inox de forme cylindrique de 22 cm de diamètre et de 12 litres de volume. Muni d'une double enveloppe extérieure permettant de maîtriser la température des parois, en surchauffe par l'utilisation de la vapeur d'eau. La cellule de traitement permet une réduction importante des échanges entre le milieu extérieur et la vapeur de traitement ce qui réduit considérablement la condensation. Les échantillons peuvent y être disposés sur un plateau perforés et traités sous une pression pouvant aller jusqu'à 6 bar (0,6 MPa). L'enceinte de traitement est munie d'un manomètre mécanique permettant de visualiser la pression. (0 - 1,0 MPa) avec une précision de 1/20 bars et un système d'injection de vapeur sous pression.

L'alimentation de l'autoclave par la vapeur d'eau sous pression est assurée par l'intermédiaire d'une chaudière **(2)**. L'injection de la vapeur se fait par le côté à travers une vanne adéquate. Une porte à fermeture étanche à l'aide d'un double joint, gonflable par de l'air comprimé permet d'assurer les deux niveaux de vide et de pression. Cette porte est munie d'une soupape de sécurité, d'un vérin de blocage en cas de marche et d'une poignée d'ouverture. Le dispositif expérimental comporte des électrovannes permettant d'assurer manuellement, l'ouverture et la fermeture du couvercle et l'injection de la vapeur dans la cellule de traitement et la double enveloppe. Des systèmes de purge sont installés pour évacuer les condensats. La détente vers les pressions réduites est obtenue par la connexion de la chambre de traitement à un réservoir à vide de 1600 litres en inox **(4)**, par l'intermédiaire d'une grosse vanne papillon **(3)** électropneumatique de $\frac{1}{4}$ de tour, de 200 mm de diamètre à grande vitesse de rotation appelée vanne de détente. Dont l'ouverture permet d'obtenir la détente vers le vide en un temps allant de 30 à 75 ms. Ce qui induit une chute de pression abrupte (la performance de ce

mode d'extraction y est étroitement liée) $\Delta P/\Delta t$ supérieur à 10^4 Pa.s^{-1} [262]. Un vide de 50 mbar à l'intérieur du réservoir est instauré à l'aide d'une pompe à anneau liquide (5) (LPH. 45008, STERLING SIHI). Le réservoir à vide est muni d'une double enveloppe de 100 litres, pouvant être parcourue par un courant de fluide de refroidissement ou éventuellement d'eau chaude afin de faciliter la condensation ou l'évaporation sur la paroi du réservoir à vide. La cuve à vide agit souvent en tant que condenseur. Un manomètre mécanique permet de mesurer et contrôler la pression à l'intérieur du réservoir à vide avec 40 mbar de précision.

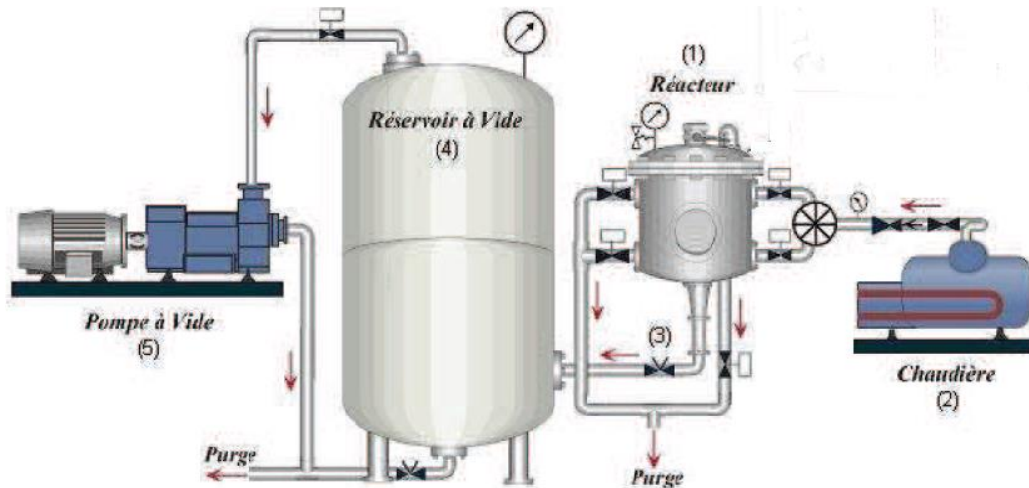


Figure. III. 5. Schéma de l'équipement DIC utilisé lors de l'extraction de l'huile essentielle du bois de santal.

III.4.2.3. Procédure d'extraction par DIC

Le protocole d'extraction des huiles essentielles du bois de santal par DIC (Micro-DIC et DIC-MP) se déroule essentiellement en quatre étapes distinctes et successives :

A. Instauration du vide initial

Dans un premier temps, on instaure un vide « primaire » à un niveau de pression voisin de 5 kPa dans la cuve à vide et la cellule de traitement où une certaine quantité des copeaux de bois de santal est placée dans un filet au maillage très fin lui-même positionné dans la porte échantillon métallique. Le but de cette opération est d'extraire tout l'air l'intérieur des pores de la matière végétale qui risque d'être un facteur limitant, dans la mesure où il peut constituer une barrière thermiquement isolante s'interposant entre la vapeur d'eau injectée et la matière à traiter.

B. Instauration de la haute pression/ la haute température (HP/HT)

Après fermeture de la vanne de connexion, On procède à l'injection par le biais d'une vanne manuelle de la vapeur d'eau à haute pression qui imprègne la matière première placée dans le réacteur. Le temps de traitement est comptabilisé à partir du moment où la pression fixée est atteinte. Celle-ci est maintenue constante durant tout le traitement.

C. Instauration du vide

Une fois le temps de traitement thermique est atteint, les vannes manuelles et automatiques d'injection sont fermées et, en même temps, la vanne de détente dont l'ouverture est quasi instantanée, est déclenchée, provoquant ainsi une chute brutale de la pression à un niveau voisin du niveau du réservoir à vide (5kPa) en un temps extrêmement court (de l'ordre de 50 ms). Cette chute brutale de pression provoque simultanément l'autovaporisation des composés volatils (huiles essentielles et eau résiduelle de constitution) et le refroidissement de la matière traitée stoppant ainsi toute dégradation thermique. L'ensemble est entraîné vers la cuve (munie d'une double enveloppe où circule de l'eau froide) où il sera condensé sous forme d'émulsion.

Le premier cycle de traitement comporte donc une mise sous vide, une injection de vapeur, le maintien de l'état HP/HT pendant la durée de traitement et prend fin avec la détente vers le vide. Ce cycle est illustré par la Figure. III. 6.

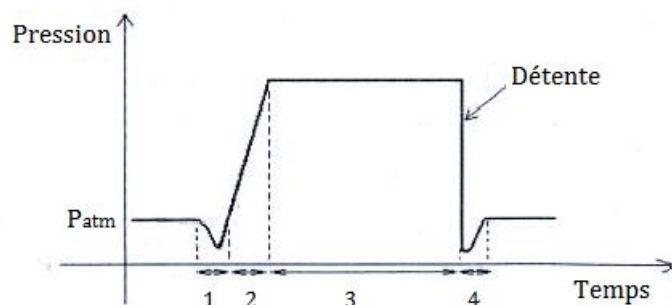


Figure. III. 6. Evolution du niveau de pression lors d'un cycle de traitement par DIC : (1) vide initial ; (2) montée de la pression au niveau souhaité ; (3) maintien de la pression pendant un certain temps de traitement ; (4) détente instantanée vers le vide.

Pour extraire le maximum d'huile essentielle, on fait subir au produit plusieurs cycles de traitement (étapes 2+3) de même périodicité (Figure. III. 7). Les cycles ultérieurs de traitement débutent, chacun, à l'instant où la vapeur est envoyée dans l'enceinte déjà sous vide, et finit à l'instant où la chute de pression vers le vide a lieu. L'ensemble des cycles constitue un traitement.

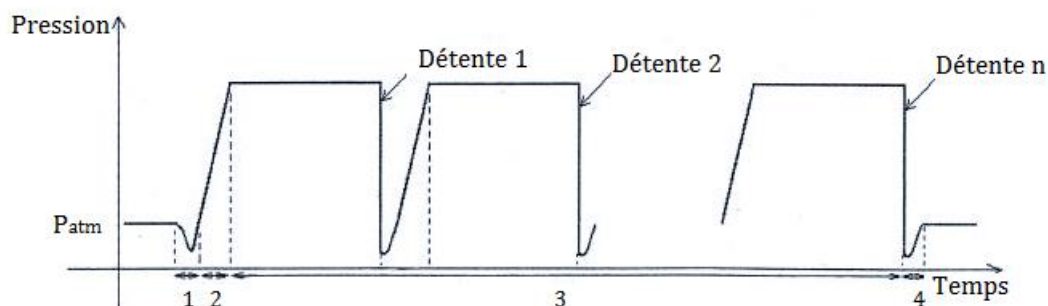


Figure. III. 7. Evolution du niveau de pression lors d'un cycle de traitement par DIC : (1) vide initial ; (2) montée de la pression au niveau souhaité ; (3) maintien de la pression

pendant un certain de temps, avec des détentes 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.

D. Restauration de la pression atmosphérique

Une fois le traitement terminé, on réinstaura la pression atmosphérique. La matière résiduelle solide ainsi que l'émulsion condensée (eau+ huile essentielle) sont récupérées puis stockés à 4 °C à l'abri de toute source de dégradation, avant de subir une distillation et/ou une séparation par solvant en vue de procéder à une analyse par micro-extraction en phase solide couplée au GC/MS.

Pour chaque condition, la quantité totale de bois soumise à l'extraction est de 10g pour la Micro-DIC et de 400g pour la DIC-MP.

III.5. Méthodologie des plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences est un outil indispensable dans l'industrie. En recherche et développement, elle intervient chaque fois que des phénomènes complexes uniquement abordables par voie expérimentale sont étudiés. Ces ressources sont ainsi utilisées pour résoudre des problèmes d'optimisation. L'objectif principal de cette méthode est d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. En bref, un plan d'expérience consiste à sélectionner et ordonner les essais afin d'identifier les effets des paramètres impliqués sur la réponse du produit, dans le but d'une certaine généralisation des résultats à l'aide d'une interpolation dans le champ d'étude pour aboutir à des lois empiriques.

III.5.1. Les différents types de plan d'expériences

Il existe plusieurs types de plans d'expériences qui permettent de s'adapter à la plupart des situations [263, 264] :

- une stratégie d'expériences paramétrique simple : Il s'agit de la méthodologie la plus intuitive mais dont la lourdeur en termes du nombre très élevé de points d'expériences et de la difficulté d'extension et d'interpolation rend l'adoption de ce système particulièrement pénalisante.
- Les plans d'expériences factoriels complets : il s'agit de choisir, pour chacun de k paramètres, deux niveaux de variation. Le nombre de points d'expérimentation est 2^k . Les réponses sont de type linéaire. Ce plan est utilisé quand l'objectif se limite à l'identification de la tendance de chaque paramètre.
- Les plans d'expériences factoriels complets, centraux composites avec des points en étoile; il s'agit donc de paramètres à cinq niveaux de variation aboutissant à des modèles de réponse de second degré, utilisés pour identifier les facteurs influents et modéliser leur relation avec la réponse étudiée (qualité du produit, performance du procédé, fiabilité de l'équipement).

III.5.2. Plans d'expériences centraux composites

Les plans centraux composites se fondent sur un modèle quadratique. Ils testent les relations de premier ordre (linéaire) et de deuxième ordre (quadratique) entre les variables et les réponses. Les variables correspondent aux paramètres opératoires et les niveaux aux domaines de variation des paramètres choisis. Un plan central composite [265, 266] est composé d'un plan factoriel complet, de points en étoile et de points centraux.

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 ».[267]

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de travailler sur la méthode des surfaces de réponses (RSM) à partir d'un plan central composite. Cette méthode repose sur l'interaction entre les variables de commandes et les réponses impliquées, dans le but d'optimiser mathématiquement les paramètres. Cette dernière a déjà été employée pour l'étude et l'optimisation de l'extraction des huiles essentielles [268-270]. Dans un plan central composite, chaque facteur possède 5 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 2nd degré :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i \neq j} \beta_{ij} X_i X_j \quad \text{II. 48}$$

Où 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 variables opératoires. A partir de ces équations, il est possible de tracer les surfaces de réponses et les courbes iso-réponses. Les plans composites centraux sont formés de trois parties distinctes : un plan factoriel simple 2^k (k : nombre de variables) pour lequel les expériences se déroulent soit au niveau inférieur (-1) soit au niveau supérieur (+1). Des répétitions au point central (niveau 0), pour évaluer la répétabilité des essais ; et des unités expérimentales à l'intérieur du domaine (niveaux $+\alpha$ et $-\alpha$), appelés points axiaux (points en étoiles) situés à une distance axiale α pour un ajustement du comportement de la réponse (linéaire, quadratique,...) à l'intérieur du domaine (-1 ; +1). La distance axiale est déterminée par l'expression :

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad \text{II. 49}$$

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

Notre étude porte sur les surface de réponse sur un plan composite central à 2 variables et 5 niveaux (Figure. III. 8). Le nombre d'expériences à mener est donné par la formule suivante : $2^k + 2k + N_0$, k étant le nombre de variables. Le plan factoriel comporte donc 4 essais et le nombre de points axiaux est de 4. Le nombre de points au centre N_0 est généralement fixé par l'expérimentateur. En ce qui nous concerne nous avons opté pour 5 répétitions. Ainsi le nombre total est de $2^2 + 2 \times 4 + 5 = 13$ expériences qui seront réalisées de façon à pouvoir optimiser les réponses et estimer le modèle mathématique. Nous avons utilisé le logiciel Statgraphics pour Windows (1994, version 4.1, Levallois-Perret, France) 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 sera alors en mesure de calculer l'influence des facteurs et identifier leurs interactions éventuelles ainsi que les effets quadratiques puis les traduire en termes de modèle dont il évalue la pertinence et avec lequel il construit les surfaces de réponses.

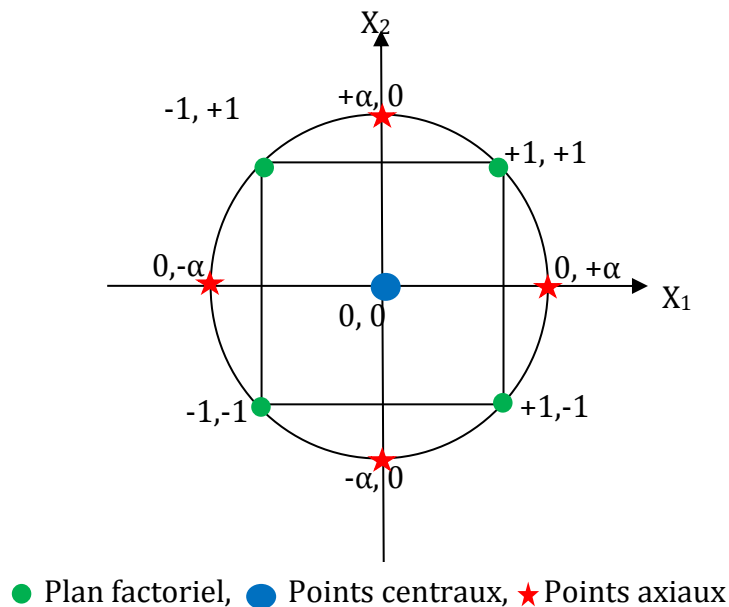


Figure. III. 8. Plan central composite à deux paramètres.

III.5.3. Méthodologie

Afin de réaliser un plan d'expériences dans le cas de traitement par DIC, nous avons adopté une planification expérimentale qui comporte plusieurs étapes :

La première consiste à établir la liste la plus exhaustive possible des paramètres opératoires ainsi que les réponses retenues du système (liste 1). Il s'agit de procéder à la sélection des facteurs influents sur la réponse. Dans cette étape appelée aussi "screening" (ou criblage) de facteurs [264], on cherche à déterminer parmi un nombre assez grand de facteurs, ceux qui ont une influence significative sur la réponse.

Nous procédons ensuite à une réduction de ces paramètres sur la base d'une élimination complète de toutes les redondances physiques possibles (liste 2).

La troisième étape vise éventuellement l'élimination de toute redondance dimensionnelle. Le théorème de Buckingham [271] nous permet souvent d'établir un nombre d'équations indépendantes ce qui permettrait de réduire le nombre des paramètres de la liste 2. Un certain nombre de paramètres adimensionnels sera établi ; les essais seront ainsi plus facilement comparés, indépendamment du système d'unité adopté et la modification du niveau d'un nombre adimensionnel pourrait plus facilement être réalisée en changeant l'un ou l'autre des paramètres constitutifs de ce nombre.

L'étape suivante consiste à adopter l'une des techniques connues au plan statistique, destinées à analyser le comportement d'un système expérimental dans le but d'en comprendre et améliorer le fonctionnement. En fait, le choix du nombre et de la valeur des niveaux de chaque paramètre opératoire (réel ou adimensionnel) dépend de l'approche que l'on a des phénomènes et a une influence directe sur le type de plan construit (factoriel complet, central composite, etc.).

La dernière étape concerne la modélisation "empirique" proprement dite. La description des variations de la réponse en fonction des fluctuations des facteurs est une suite naturelle de la phase de "screening" lorsque l'objectif de l'étude est la compréhension des liens entre réponses et variables. Selon que la relation entre les variables et la réponse est linéaire ou non-linéaire, nous pourrions privilégier la construction d'un plan factoriel complet (modélisation linéaire de premier ordre) ou d'un plan factoriel complet central composite (modélisation de second ordre, etc.).

Dans le domaine ainsi considéré, le but de la modélisation "empirique" ainsi définie ne se limite donc plus à une simple mise en forme des résultats expérimentaux obtenus au laboratoire, mais surtout à en généraliser la portée en vue d'aboutir, à l'échelle industrielle, à une optimisation des procédés de fabrication, à un changement d'échelle et à une maîtrise de la qualité des produits finis [264].

III.5.4. Plan d'expériences dans le traitement DIC

Pour l'élaboration d'un plan d'expérience, plusieurs paramètres opératoires peuvent contribuer. Dans le cas du traitement par DIC plusieurs paramètres sont envisageables : la pression de vapeur d'eau, l'humidité de l'échantillon, le temps de traitement, le nombre de cycles, la taille des particules, etc. Afin de choisir les paramètres jouant un rôle sur l'efficacité d'extraction de l'huile essentielle du bois de santal par DIC et de les optimiser, nous avons procédé à une synthèse des travaux antérieurs réalisés au sein de notre laboratoire. En effet plusieurs études ont concerné la possibilité d'extraire les huiles essentielles par DIC, à partir de matrices solides différentes.

III.5.4.1. Influence de l'humidité initiale de la matière première

Plusieurs chercheurs ont étudié l'influence de l'humidité initiale de la matière première, dans le cas du bois de chêne et de cèdre rouge Mellouk et al. [158] ont constaté qu'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. Cette constatation a également été faite par Meullemiestre et al. [115], lors d'une étude de l'extraction par DIC de volatils issus des pins maritime. Dans le cas des fleurs de l'Ylang-ylang, Kristiawan et al. [49] ont démontré que ce paramètre n'était pas significatif par rapport aux deux autres, pression et temps de traitement. Une humidité initiale élevée semble donc avoir un effet plutôt négatif sur l'efficacité de l'extraction par DIC. Ainsi une humidité initiale relativement faible (inférieure à 15%) favorise l'extraction directe des composés. Etant donné que l'humidité initiale des copeaux du bois est voisine de 11% nous avons décidé de les utiliser sans aucune étape de déshydratation ou de réhydratation préliminaire.

III.5.4.2. Influence de la pression

Pour l'ensemble des matières premières déjà étudié dans l'extraction par DIC, la pression a été constatée comme le paramètre le plus significatif. Plus la pression est élevée, plus l'extraction par DIC est efficace, et, à durée de traitement équivalente, la disponibilité des sesquiterpènes et composés oxygénés lourds est importante [49, 115, 158, 250]. Pour confirmer ces conclusions, nous avons cherché à déterminer les propriétés thermodynamiques d'équilibre liquide-vapeur de chaque composé des différentes matières étudiées et du bois de santal. La pression partielle à différentes températures des divers composés a été déterminée à l'aide du logiciel ACD/I-Lab [272]. Ces données nous ont permis de tracer ensuite la volatilité relative de chaque composé par rapport à l'eau (Figure.II. 6), et (annexes). Les résultats obtenus montrent une volatilité relative dont l'évolution est importante en fonction de la température,

III.5.4.3. 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'Autovaporisation qui est, par définition, indépendant du temps de traitement [273]. Au contraire, ce paramètre n'est significatif que lors d'une phase d'évaporation qui est un phénomène dépendant du temps de traitement.

Pour le lavandin, l'origan et le romarin, pour un seul cycle de détente, Besombes et al. [250], ont constaté 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 on remarque une chute du taux d'extraction, certainement consécutive à la dégradation des composés concernés. L'extraction des volatils de ces espèces se fait par évaporation et non pas par autovaporisation. Ceci tendrait à confirmer que ces derniers ne sont que superficiels.

Les travaux de Mellouk et al. [158] sur le bois de chêne et le bois de cèdre et Meullemiestre et al. [115], sur le bois du pin maritime, ont montré que le temps de traitement n'a pas d'influence sur la réponse choisie. Pour une pression de 6.10^5 Pa et une seule détente, le temps de traitement a été optimisé pour les trois espèces à 8 minutes pour le cèdre rouge, 12 minutes pour le chêne et 18 min pour le pin maritime. Pour ces matières premières, l'extraction est un couplage entre évaporation lors du traitement thermique et

l'autovaporisation lors de la chute instantanée de pression. Aopposé, l'adoption de cycles de détente successives on permis de mettre en évidence la primauté de (Allaf et al. [273] à partir du romarin et de l'écorces d'orange, et Berka-Zougali et al. [29], à partir de myrte).

En ce qui concerne la technologie DIC comme prétraitement des fleurs l'Ylang-ylang, Kristiawan et al. [49] ont constaté 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 existe mais n'est pas 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'autovaporisation. 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 [262].

III.5.4.4. Influence du nombre de cycles

Le procédé DIC possède un effet thermique mis en évidence par l'importance du niveau de pression de la vapeur saturée lors du traitement, mais aussi 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). Dans tous les cas d'études réalisés au sein de notre laboratoire sur l'extraction des huiles essentielles de différentes matières premières, il a été constaté que le taux d'extraction est d'autant plus important que le nombre de cycles est élevé [29, 49, 158, 250, 273]. Il semble que sous l'effet de la décompression vers le vide d'une manière quasi instantanée, la vapeur d'eau et des huiles essentielles va être déplacée dans une proportion voisine du rapport Pression initiale de traitement/ pression finale après détente.

III.5.4.1. Plan d'expériences dans le traitement et l'extraction d'huile du bois de santal par DIC

III.5.4.1.1. Choix des paramètres opératoires

Le nombre de paramètres opératoires de l'opération de DIC est très important. A la lumière des études antérieures au sein de l'équipe de recherche et des données bibliographiques analysées la partie précédente, nous avons pu conclure que la pression et le nombre de cycles ont un grand impact sur l'extraction directe par DIC des huiles essentielles. Le temps de traitement sera également important à étudier afin d'explorer le procédé DIC et évaluer sa répétabilité dans le cas du bois de santal. D'autre part, nous avons réalisé des essais préliminaires en vue de confirmer les principaux paramètres opératoires à étudier. Le choix du temps de traitement (t) et du nombre de détente (C) comme variables indépendantes a donc pu être établi. Les résultats des calculs

thermodynamiques justifient le choix de la pression de vapeur d'eau à un niveau de 0,6 MPa, maintenu constant dans le cadre de la présente étude.

III.5.4.1.2. Choix des domaines

Pour le choix des domaines de variation de ces deux paramètres que sont la durée du traitement et le nombre de cycles, quelques essais préliminaires ont été réalisés visant à aborder le cas spécifique des copeaux du bois de santal. Ces essais préliminaires inspirés des travaux antérieurs [158, 250, 273] ont permis d'élaborer un plan d'expériences ciblant au mieux les conditions optimales d'extraction et d'éviter des tâtonnements inutiles. Le domaine du temps (t) se situe entre 2 et 18 min, et celui du nombre de cycles (C) entre 2 et 22 cycles. Pour effectuer ces expériences, nous avons adopté un plan factoriel à 5 niveaux avec deux paramètres. Le tableau ci-dessous indique les domaines de variation de ces deux facteurs (Tableau. III. 1.).

Tableau. III. 1. Domaines de variation dans le plan d'expérience

Paramètres	Niveaux				
	- α	-1	0	+1	+ α
Nombres de détente (C)	2	5	12	19	22
Temps de traitement (t)/min	2	4	10	16	18

Nous avons adopté la méthode de plan d'expériences dans la gestion de l'étude expérimentale en question. Ce choix de paramètres a conduit à un plan d'expériences à 2 variables et 13 expériences réalisées aléatoirement avec 5 répétitions pour le point central (Tableau. III. 2).

Tableau. III. 2. Points de traitement dans le plan d'expériences

N°	Variables		Temps par cycle (s)
	Temps de traitement t (min)	Nombre de cycles C	
1, 4, 7, 10,13	10	12	50
2	18	12	90
3	10	22	27
5	16	19	51
6	16	5	192
8	4	5	48
9	4	19	13
11	2	12	10
12	10	2	300

III.5.4.1.3. Choix des paramètres de réponses

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. Pour

chaque essai, nous avons récupéré la matière première résiduelle après le traitement DIC, et un extrait sous forme d'émulsion 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, nous avons opté pour une analyse directe, par SPME couplée au GC/MS, des émulsions obtenue et de la matière résiduelle. L'aire des pics des composés identifiés, a été évaluée par comparaison avec l'aire des pics relevée pour la matière première non traitée, nous avons établi l'efficacité de l'extraction par DIC à travers « le taux d'extraction ».

$$\text{Taux d'extraction (\%)} = \frac{(\text{aire pour la matière} - \text{aire pour l'échantillon})}{(\text{aire pour la matière})} \quad \text{Eq.III- 4}$$

En ce qui concerne l'extrait, la présence relative de chaque composé a été déterminée par rapport à l'ensemble des composés volatils. Les réponses de notre plan d'expérience sont donc le taux d'extraction pour le résidu solide, et la teneur relative pour l'extrait, pour chacun des composés. L'analyse statistique nous a permis d'identifier l'effet respectif du temps de traitement et le nombre de cycles.

$$\text{Teneur relative (\%)} = \frac{\text{aire pour l'échantillon } i}{\sum_{i=1}^{27} \text{aire pour l'échantillon } i} \quad \text{Eq.III- 5}$$

III.6. Méthodes d'analyse

Actuellement une parfaite connaissance de la composition chimique des huiles essentielles est nécessaire en étroite corrélation avec la qualité. Leur importance dans le marché des cosmétiques, de l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique, justifie le nombre important des techniques analytiques disponibles. Cependant, la démarche adoptée diffère selon qu'il s'agit d'identifier des composés à caractéristiques spectrales disponibles ou lorsque l'objectif est l'élucidation d'une structure non décrite dans la littérature. En effet, la Chromatographie en phase gazeuse (GC) est la méthode de référence dans l'analyse des huiles essentielles et des COVs [274].

III.6.1. Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La Chromatographie en Phase Gazeuse (GC), a été découverte par Archer John Porter MARTIN et Richard Laurence Millington SYNGE, qui publient dès 1941 la théorie de la chromatographie de partage. Ils reçoivent en 1950 le prix Nobel de chimie pour cette découverte qui bouleversera le monde de l'analyse [275]. La GC est une méthode de séparation mais aussi d'analyse ; elle permet l'analyse de mélanges, qui peuvent être très complexes, de nature et de volatilité très variées [276]. Comme pour toutes les méthodes chromatographiques, la GC repose sur le principe de migration différentielle des constituants d'un mélange à travers une phase stationnaire [277, 278]. L'échantillon à analyser est converti sous forme gazeuse au niveau de l'injecteur par chauffage. Il est ensuite pris en charge par un vecteur gazeux inerte (phase mobile) qui l'entraîne et le

fait pénétrer dans une colonne (phase stationnaire), elle-même enfermée dans un four à température programmable (Figure. III. 9) .

Cette colonne peut être de deux types : colonne remplie ou colonne capillaire. Dans le cas des huiles essentielles, les colonnes capillaires semblent plus adaptées [279]. 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 constituée par des liquides lourds ou solide (polymères). La nature chimique de la phase stationnaire détermine le type de colonne : polaire ou apolaire. Les composés injectés sont répartis entre la phase stationnaire et la phase mobile gazeuse suivant les règles physico-chimiques de partition gaz-liquide ou d'adsorption gaz-solide.

Chaque constituant du mélange analysé par GC après avoir traversé la colonne chromatographique sort à un temps (temps de rétention) qui diffère de celui des autres constituants. Ce temps est lié aux propriétés physico-chimiques propres au composé élué, à la nature et aux dimensions de la phase stationnaire mais également à la programmation de température du four et du débit du gaz vecteur. 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 [280].

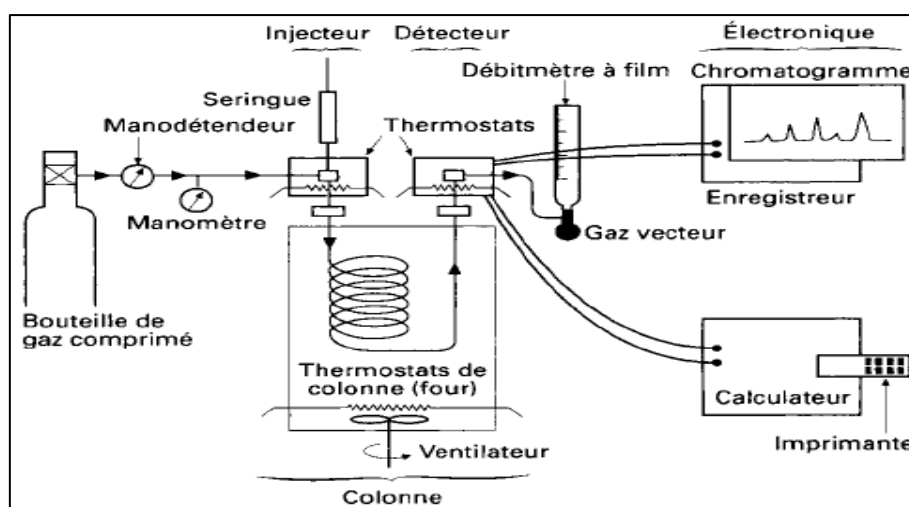


Figure. III. 9. Principe de la chromatographie en phase gazeuse [280].

Cependant, même si la chromatographie permet de séparer à elle seule correctement les différents constituants d'un mélange, il reste dans certains cas de mélanges complexes où il serait alors prétentieux et délicat de se livrer à une interprétation structurale permettant une identification certaine. En effet, les paramètres déduits de la rétention sélective des composés au travers de la colonne sont parfois difficiles à manier et souvent peu reliés aux édifices moléculaires organiques [281]. Le profil chromatographique et la comparaison à elle seule des indices de rétention auxquels cette technique donne accès, restent dans ce cas insuffisants. Les données obtenues ne permettent pas alors

l'identification formelle des composés en question surtout dans le cas des sesquiterpènes dont le nombre dépassent les 230 et se répartissent sur une plage de 300 unités Kovats [282]. Dans un souci d'identification, il serait judicieux de coupler à la chromatographie en phase gazeuse d'autres méthodes complémentaires d'analyse et de détection. Plusieurs types de détecteurs peuvent être utilisés en parallèle ; dans notre étude nous avons utilisé la spectrométrie de masse (MS).

III.6.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/MS)

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse (GC) avec la spectrométrie de masse comme méthode d'identification spectrale (GC-SM) (Figure. III. 10) est aujourd'hui une technique de référence [283, 284]. En effet, il reste parmi les plus répandus en chimie analytique car il réunit deux avantages considérables qui sont la sensibilité et la spécificité. Cette complémentarité permet d'avoir une meilleure approche de la composition chimique de l'huile essentielle. L'identification se fait conjointement sur la base des comparaisons des indices de retentions et les données spectrales des composés.

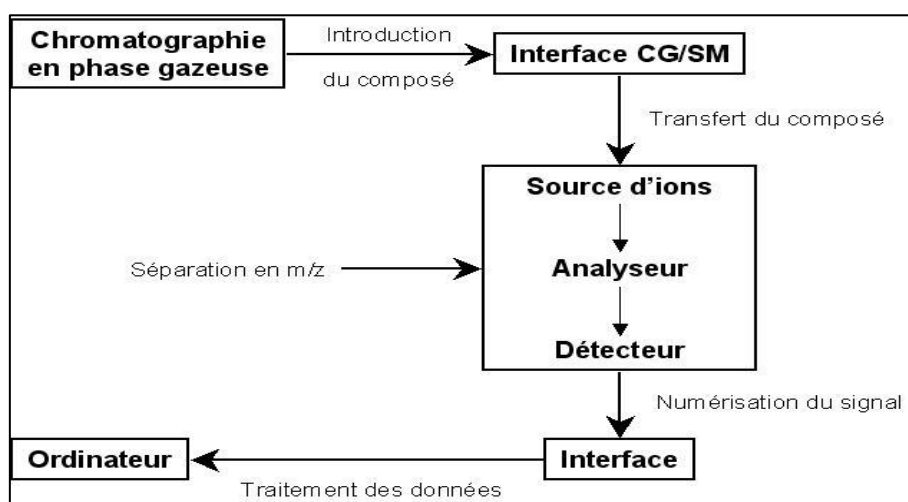


Figure. III. 10. Principe de la spectrométrie de masse

Il existe plusieurs analyseurs de masse, mais dans le cas de l'analyse des huiles essentielles, la trappe ionique et le quadripôle sont les plus communément employés (Figure. III.10). Les deux analyseurs utilisent la stabilité de la trajectoire ionique pour séparer les ions produits par la source d'ionisation en fonction de leur rapport « masse /charge » (m/z) à l'aide d'un champ magnétique et /ou électrique[285, 286]. Le système utilisé est équipé d'une trappe à ions (Figure. III.11), et utilise l'ionisation par impact d'électrons. Cette technique consiste à ioniser les molécules neutres éluées par GC, à l'aide d'un faisceau d'électrons de haute énergie obtenu par chauffage d'un filament métallique. Cette énergie de l'ordre de 70 eV, est instaurée pour pouvoir comparer universellement les spectres de masse dans les banques de données. Lors de cette ionisation, le cation radicalaire ainsi formé a reçu une quantité d'énergie si grande, qu'il se fragmente en ions de masses plus petites. Ces ions, chargés positivement, sont focalisés par une lentille

électronique (trappe), puis accélérés par un champ électrique vers le détecteur. Leur rapport m/z étant différent, ils auront une trajectoire différente, ce qui permet de les séparer aisément dans la majorité des cas. Lors de leur passage au niveau du détecteur, celui-ci transformera leur signal en une information directement exploitable permettant ainsi de réaliser leur spectre de masse caractéristique de chaque composé [287-289]. L'identification des composés obtenus est effectuée grâce à la comparaison de leur spectre avec ceux de références contenus dans les bibliothèques de spectres commerciales (NIST, Wiley).

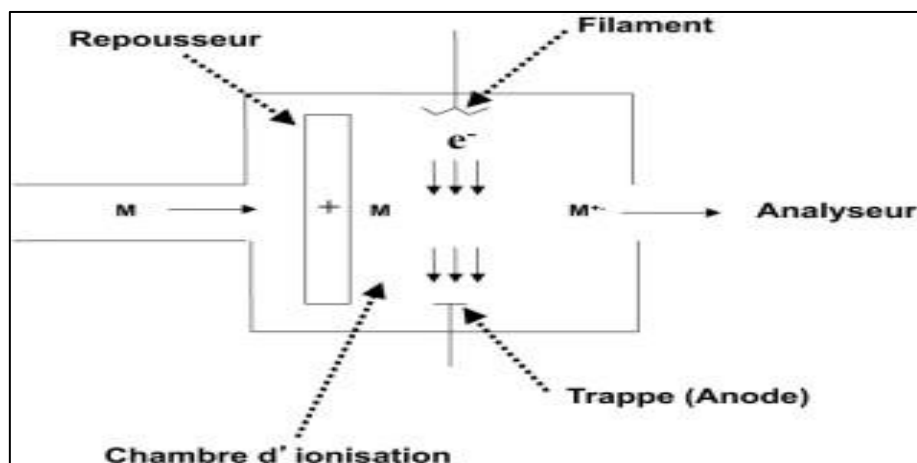


Figure. III. 11. Principe d'une source d'ionisation par impact d'électrons [289].

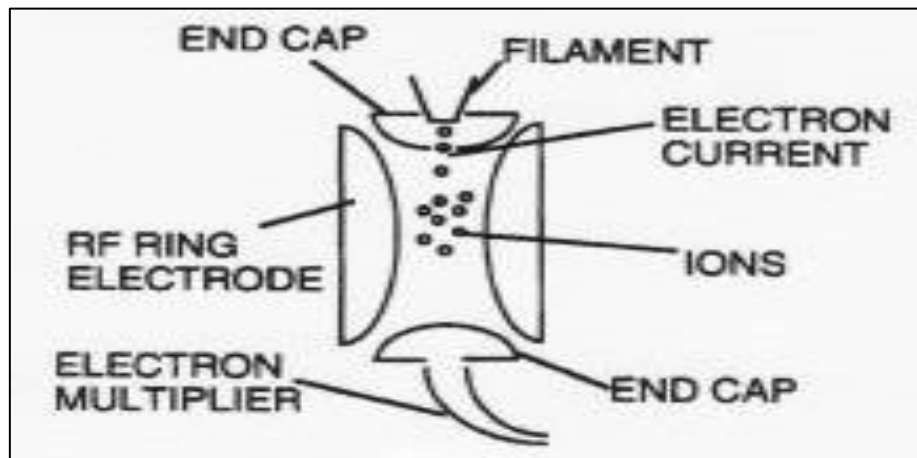


Figure. III. 12. Schéma de principe d'une trappe à ions [290].

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse (Figure. III.12), 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^{-2} à 10^{-3} Pa, 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 [249]. Notre appareil possède une interface directe (nous devons fixer la température de ligne de transfert).

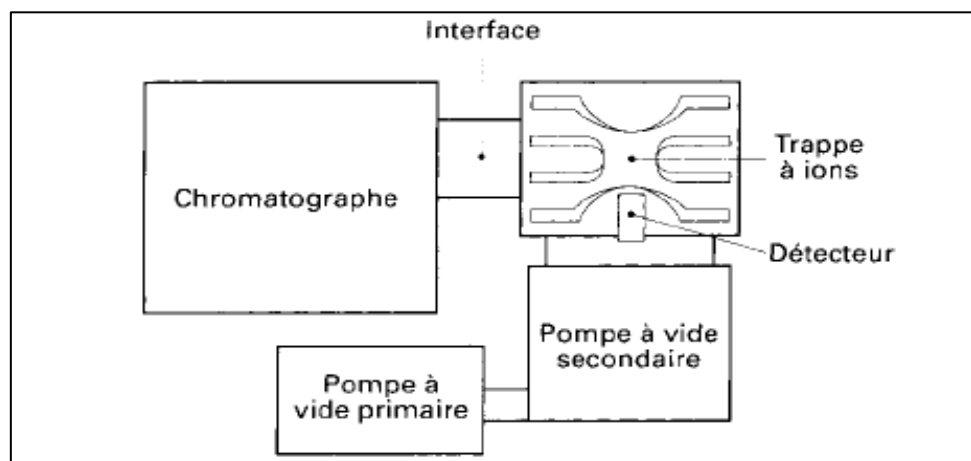


Figure. III. 13. Principe du couplage GC/SM[280].

III.6.3. Micro-extraction sur phase solide (SPME)

La Micro-Extraction sur Phase Solide (SPME) est une miniaturisation du procédé d'extraction sur phase solide. Elle a l'avantage de regrouper toutes les étapes de la préparation d'un échantillon (extraction, concentration, dérivation et transfert au chromatographe) en un seul procédé. En particulier, elle peut se révéler une meilleure méthode pour les analyses qui requièrent des extractions longues et coûteuses et nécessitent une grande consommation de solvants [291]. Son émergence est particulièrement liée aux réglementations sur les solvants organiques mais aussi au fait que l'extraction liquide-liquide, longtemps utilisée, ne peut être appliquée à l'extraction de composés polaires qui ont peu d'affinité pour ces solvants [292, 293]. Cette technique développée en 1990 par Arthur et Pawliszyn [294, 295] est le plus souvent, couplée à la chromatographie en phase gazeuse (GC). Elle permet à la fois d'extraire de façon beaucoup plus ciblée quelques composés d'intérêt pour des dosages spécifiques ou d'extraire de façon très large un grand nombre de substances dans le cadre de recherche non ciblée de substances [296]. La SPME trouve de très nombreuses applications dans des domaines variés tels qu'en aromathérapie [297], environnement, pharmacie ou agroalimentaire. Ainsi, elle est utilisée pour l'analyse de nombreuses matrices alimentaires comme les produits laitiers [298] ou les fruits et légumes [299]. Cette méthode ne nécessite qu'un très faible volume d'échantillon. Elle comporte deux étapes. La première, l'extraction, consiste en un équilibre de partage entre une phase solide ou liquide et une phase gazeuse. La phase solide est un film polymère (longueur 1 cm, épaisseur 7 à 100 μm) enrobant une fibre en verre de silice, l'ensemble étant protégé dans une aiguille creuse amovible. L'aiguille amovible a pour rôle de percer le septum du flacon contenant l'échantillon à analyser ; la fibre est alors déployée hors de l'aiguille et plongée, soit directement dans l'échantillon, ou au-dessus de l'échantillon (espace de tête) à l'état

liquide ou solide. Les solutés se concentrent alors dans la phase solide polymère. La seconde étape consiste en la désorption thermique des solutés adsorbés. Pour ce faire, la fibre de silice, recouverte du film polymère et protégée dans l'aiguille creuse, est plongée dans un injecteur GC chauffé. Une fois dans l'injecteur, la fibre est à nouveau déployée hors de l'aiguille creuse protectrice et les solutés sont alors rapidement désorbés et transférés vers la colonne de GC pour analyse. L'exploitation quantitative et qualitative du procédé a été réalisée grâce au couplage de la SPME à des techniques chromatographiques GC-MS (Figure. III. 14).

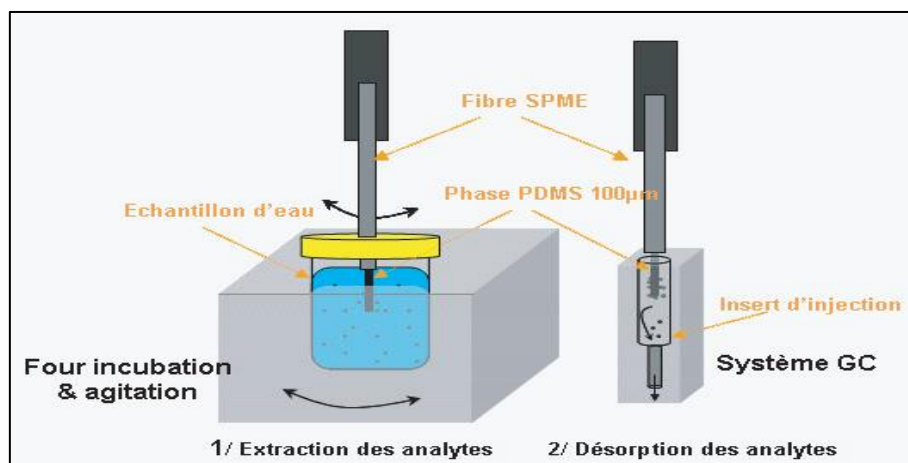


Figure. III. 14. Schéma des différentes techniques d'extraction par SPME.

Néanmoins, l'extraction par SPME nécessite certaines mises au point obtenues à la suite d'une optimisation de certains facteurs les plus influents tels que : la durée de l'extraction, l'agitation, la température, la masse de l'échantillon dans le cas d'un solide ou le volume de l'échantillon dans le cas d'un liquide et les conditions de désorptions.

Analyse qualitative et quantitative de la matière première et l'huile essentielle par SPME couplée au GC/MS

Les molécules volatiles présentes dans les copeaux de bois de santal brute la matière résiduelle et l'extrait obtenu par DIC et l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation ont été analysées à l'aide du système SPME (modèle CombiPAL, CTC Analytics AG, Zwingen, Suisse) relié à un système GC-MS. Le système est composé d'un GC Varian 3800, équipé d'une colonne capillaire VARIAN, avec une phase apolaire (polydiméthylsiloxane) modèle VF-5ms (30m x 0,25 mm x 0,25 mm), et reliée à un spectromètre de masse Saturn 2100T, équipé d'un plateau d'échantillon de CombiPAL (Cie Varian, les Ulis, France). Dans cette étude, une fibre en silice (75 μm CAR/ PDMS Fused Silica) est utilisée. Les mesures ont été effectuées avec deux méthodes différentes :

Matière solide et extrait DIC : La masse de l'échantillon (solide), volume de l'échantillon (Extrait), la température d'extraction, le temps d'extraction, et le temps de désorption ont été respectivement : 1 g, 1 ml, 70 °C, 30 min et 10 min. Les conditions d'analyse de CG ont été optimisées, avec de l'hélium utilisé comme gaz porteur, à une vitesse constante de 1

ml / min. La température du four est maintenue à 70 °C pendant 6 min, augmente par la suite de 15 °C / min jusqu'à 120 °C, de 3 °C / min jusqu'à 200°C, et enfin de 25 °C / min, pour atteindre une température finale de 250 °C. Les températures de détection et de transfert sont de 230 °C et 250 °C, respectivement.

Huile essentielles : Le volume de l'échantillon, la température d'extraction, le temps d'extraction et de désorption ont respectivement été : 0,1 µl, 40 °C, 30 min. Les conditions d'analyse de CG ont été optimisées, avec de l'hélium utilisé comme gaz porteur, à une vitesse constante de 1 ml / min. La température du four est maintenue à 40 °C pendant 3 min, augmente par la suite de 3 °C/min jusqu'à 190 °C, et de 25 °C / min, pour atteindre une température finale de 250 °C. La température de détection et de transfert est de 230 °C et 250 °C, respectivement.

III.6.4. Séparation d'émulsion

Lors du traitement DIC nous obtenons une émulsion très stable entre l'eau et l'huile essentielle. Afin de mesurer le rendement de notre système d'extraction, et analyser la composition, nous avons réalisé plusieurs essais dans les conditions optimales afin de saturer la cuve à vide. Puis nous avons effectué plusieurs essais dans ces mêmes conditions, en récupérant l'émulsion. Pour éliminer la phase aqueuse, nous avons utilisé deux méthodes d'extraction liquide-liquide.

III.6.4.1. Distillation

La séparation d'émulsion par traitement thermique est réalisée par distillation en utilisant un montage de type Clevenger (Figure. III. 15). Un volume de 3L d'émulsion a été introduit puis porté à ébullition pendant 180 min après obtention de la première goutte de distillat. Grâce au système de cohobation, la quantité d'eau au sein du système reste constante durant tout le processus de distillation. Par simple décantation, l'huile essentielle est récupérée puis pesée pour déterminer le rendement en huile essentielle, ensuite analyser en SPME/GC-MS.



Figure. III. 15. Photographie du montage d'hydrodistillation.

III.6.4.2. Extraction par solvant

Dans une ampoule à décanter, nous avons mélangé 50 ml d'émulsion avec 50 ml de cyclohexane. Après agitation, nous avons laissé reposer 20min. Une fois la phase aqueuse récupérée, le mélange cyclohexane/huile essentielle subit une évaporation dans un évaporateur rotatif sous un vide de l'ordre de 200 mbar à une température inférieure à 40°C. Chaque extraction a été répétée au minimum trois fois sur le même échantillon afin de séparer maximum de molécules volatiles de la phase aqueuse. Ils sont ensuite pesés afin de déterminer le rendement en huile essentielle par rapport à la matière sèche.

III.7. Méthodes de caractérisation

III.7.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les copeaux de bois de santal brut et après extraction par DIC (conditions optimales) ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB-FEI Quanta 200 FEG) en mode ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) appartenant au Centre Commun d'Analyse de l'Université de La Rochelle, afin d'évaluer l'effet des traitements sur la modification structurale. Les échantillons ont été placés sur un plot en utilisant un adhésif recouvert de carbone. Les échantillons ont été analysés sous un vide partiel avec une tension d'accélération du faisceau primaire d'électrons de 20 kV selon des grossissements adaptés.

III.7.2. Masse volumique et porosité

La masse volumique est une grandeur physique qui caractérise la masse d'un matériau par unité de volume. **La masse volumique apparente** est le rapport entre la masse de l'échantillon et son volume global, et **la masse volumique intrinsèque** est le rapport entre la masse de l'échantillon et le volume non accessible par le gaz utilisé pendant la durée de l'analyse [231].

III.7.2.1. Masse volumique apparente

La masse volumique apparente (ρ) des copeaux de bois traité et non traités par DIC, a été mesurée en versant les échantillons lentement dans une éprouvette graduée de 25 ml, en rajoutant autant de sable (qui ne diffuse pas dans l'échantillon) afin d'obtenir, au terme d'une série de tapotages, un volume constant de 25 ml. Ce volume est déterminé par mesure de la différence de masse d'un système à volume constant. Le tapotement mécanique régulier de l'ensemble est assuré par un dispositif spécifique (AutoTap, Quantachrome Instruments, Boynton Beach, États-Unis), avec une vitesse de 600 tap/min en vue de l'homogénéisation de l'échantillon de bois et du sable. La différence de masse du système et la connaissance de la masse volumique du sable permettent de calculer le volume occupé par les échantillons et d'en déduire la masse volumique de la matière. La masse volumique du produit est donnée donc par la formule :

$$\rho_{\text{echantillon}} = \rho_{\text{sable}} \left[\frac{m_{\text{echantillon}}}{\Delta m} \right] \quad \text{Eq.III- 6}$$

Où : $\Delta m = m_1 - m_2$,

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

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

Avant chaque mesure, les échantillons sont préalablement séchés en étuve ventilée à 40 °C pendant 24 h.

III.7.2.2. Masse volumique intrinsèque

La masse volumique intrinsèque ou réelle ($\rho_{\text{intrinsèque}}$) est déterminée par mesure du volume occupé par une masse connue de copeaux de bois, par équivalence avec le volume de gaz déplacé par ce même échantillon dans le pycnomètre. Dans cette mesure, le volume déterminé comprend le volume occupé par les pores ouverts mais éventuellement exclut le volume occupé par les pores fermés s'ils ne sont pas accessibles au gaz.

Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un pycnomètre à gaz (Hélium), modèle ACCUPYC 1330, de Micromeritics (Figure. III. 16). Le porte-échantillon, rempli de bois à environ $\frac{3}{4}$ de sa capacité et pesé au préalable, est introduit dans la cellule du pycnomètre à gaz. Le gaz est confiné à la pression P_1 , dans une cellule de volume connu (V_c). Il est ensuite libéré dans un volume de détente (V_2). On obtient une pression P_2 . Le volume (V_e) de la masse connue d'échantillon (m) est déterminé selon la loi de Mariotte :

$$(P_1 - P_a)V_1 = (P_2 - P_a)V_2 \quad \text{Eq.III- 7}$$

Sachant que $V_1 = V_c - V_e$, on en déduit :

$$V_e = V_c - \frac{(P_2 - P_a)V_2}{P_1 - P_a} \quad \text{Eq.III- 8}$$

La masse volumique se déduit ensuite par la relation :

$$\rho = \frac{m}{V_e} \quad \text{Eq.III- 9}$$

Avec :

P_1 : pression de gaz dans le volume V_c de la cellule (Pa),

P_2 : pression de gaz dans le volume V_e de la cellule et le volume d'expansion (Pa),

P_a : pression atmosphérique (Pa),

V_2 : volume d'expansion (cm^3),

V_c : volume de la cellule (cm^3),

m : masse de l'échantillon (g),

V_e : volume d'échantillon de masse m (cm^3),

$\rho_{\text{intrinsèque}}$: masse volumique intrinsèque (kg/cm^3).



Figure. III. 16. Photographie du pycnomètre à Hélium.

Avant chaque mesure, les échantillons sont séchés dans l'étuve ventilée à 40°C. La cellule utilisée a un volume de 3,5 cm³. L'appareil a été calibré, à 20 °C, à l'aide d'une sphère de 2,425055 cm³. A la fin de l'analyse, la densité particulaire est calculée directement par la machine. Chaque mesure est répétée systématiquement cinq fois.

III.7.2.3. Taux d'expansion et porosité

III.7.2.3.1. Taux d'expansion absolu

Taux absolu d'expansion (ξ_{abs}) est défini comme étant le rapport entre le volume spécifique des morceaux du produit et le volume intrinsèque de la matière.

$$\xi_{abs} = \frac{\rho_{intrinsèque}}{\rho} \quad \text{Eq.III- 10}$$

III.7.2.3.2. Taux d'expansion relatif

L'effet de traitement par DIC en vue d'aboutir à une expansion pourrait cependant être mieux appréhendé à travers l'expansion relative. Le taux d'expansion relatif (ξ_{rel}) doit donc être défini comme étant le rapport du taux absolu d'expansion du produit fini comparé à celui du produit juste avant son expansion :

$$\xi_{rel} = \frac{\xi_{abs}(\text{produit expansé})}{\xi_{abs}(\text{produit initial})} = \frac{\rho(\text{produit expansé})}{\rho(\text{produit initial})} \quad \text{Eq.III- 11}$$

III.7.2.3.3. Porosité

La porosité (ε) dépend des masses volumiques intrinsèque ($\rho_{intrinsèque}$) et apparente (ρ). Elle est définie par le rapport entre le volume des vides et le volume apparent de l'échantillon (IUPAC, 1994).

$$\varepsilon = \frac{\xi_{abs} - 1}{\xi_{abs}} = 1 - \frac{\rho}{\rho_{intrinsèque}} \quad \text{Eq.III- 12}$$

III.7.3. Caractérisation thermique

III.7.3.1. Mesure de la conductivité thermique

L'étude de la conductivité thermique des milieux poreux est rendue compliquée car selon le gradient d'humidité relative, de la température et du squelette du milieu poreux (la structure n'est connue que d'une façon grossière), les contributions de chaque phase (solide, liquide et gazeuse) aux transferts de chaleur varient.

Il existe plusieurs techniques de mesure de la conductivité thermique ; elles peuvent être classées en deux catégories ; en régime permanent telle que la méthode de la plaque chaude gardée et en régime transitoire telles que la méthode "flash" et "sondes à chocs".

Dans ce travail, la conductivité thermique est mesurée en utilisant la méthode normalisée de la plaque chaude gardée selon les normes EN 12667 et EN 12664. C'est la méthode la plus utilisée pour les faibles conductivités thermiques ($\lambda < 1 \text{ W/m K}$) c'est-à-dire, pour les matériaux solides isolants. Le principe de l'appareillage (λ -Meter EP 500, Allemagne) (Figure. III. 17) utilisé pour la mesure est de reproduire les conditions de transfert de chaleur à travers une plaque de surface infinie et d'épaisseur limitée par deux plans parallèles et isothermes. L'échantillon est placé entre une plaque froide et une plaque chaude et est soumise à un gradient de température fixé. Un anneau de garde autour de la zone de mesure empêche les dissipations de chaleur transversales et permet de diriger le flux de chaleur au travers de l'épaisseur de l'échantillon. La conductivité thermique du matériau est alors directement calculée à partir de la puissance électrique dispensée par l'appareil. Le principe de la mesure de la conductivité thermique λ repose sur le rapport entre le flux de chaleur qui traverse le matériau et le gradient de température qu'il génère selon la relation suivante :

$$\lambda = \frac{U \times I \times d}{S \times \Delta T} \text{ (W/m K)} \quad \text{Eq.III- 13}$$

Avec :

$U \cdot I$: La puissance électrique (VA) ;

d : L'épaisseur de l'échantillon testé (m) ;

S : La surface d'échange (m^2) ;

ΔT : Le gradient de température (K).

La taille de l'échantillon est au minimum de $15 \times 15 \text{ cm}^2$ et au maximum $50 \times 50 \text{ cm}^2$ avec une épaisseur qui peut varier (8 cm d'épaisseur dans notre cas). Le matériau doit être homogène et bien plan en surface.

La conductivité thermique est obtenue pour trois températures différentes (10 °C, 20 °C et 30 °C) de la matière première brute et celle traitée par DIC dans des conditions optimales, avec une différence de température entre les deux plaques de 15 °C. Les échantillons sont préalablement séchés dans l'étuve ventilée à 40 °C pendant 24 h avant d'être analysés. Un même échantillon est utilisé pour la mesure des trois températures.

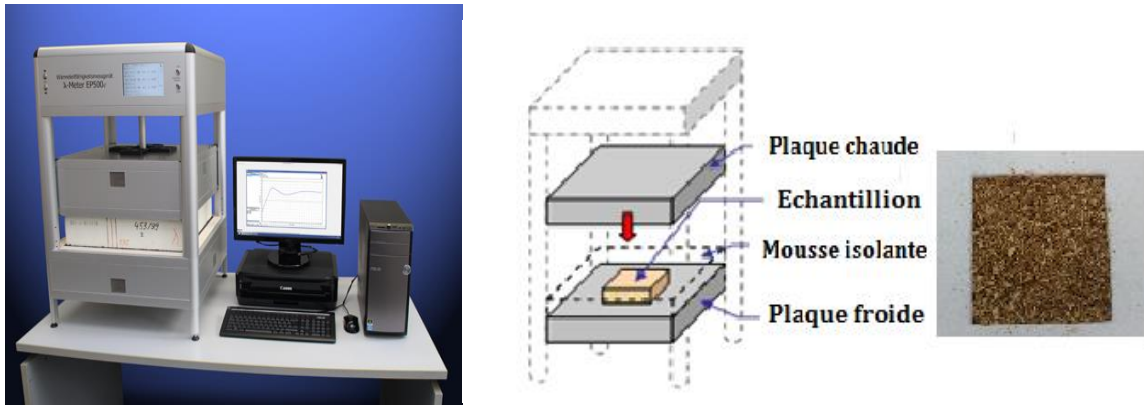


Figure. III. 17. Dispositif de mesure de la conductivité thermique en régime permanent (λ -Meter EP 500).

III.7.3.2. Mesure de la chaleur spécifique par calorimètre CALVET

L'une des grandeurs thermodynamiques les plus importantes, intervenant lors des phénomènes de chauffage est la chaleur spécifique c_p ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La mesure de chaleur spécifique de la matière première brute, et traitée par DIC dans les conditions optimales, a été menée en utilisant un calorimètre BT 2.15 de type "Calvet". Il est composé d'une enceinte calorimétrique et de périphériques électriques ou pneumatiques. Le bloc calorimétrique est renfermé dans une enceinte cylindrique étanche de 1000 mm de hauteur et de 360 mm de diamètre Figure. III. 18. La partie gauche de la Figure. III. 18. Dispositif de mesure de la chaleur spécifique : calorimètre Calvet BT 2.15 représente une vue en coupe de l'appareil : le cœur est constitué du bloc calorimétrique où l'on reconnaît les deux cavités cylindriques qui renferment, chacune un élément calorimétrique : douille et fluxmètre. Le bloc et son thermostat forment un assemblage compact, chauffé par un enroulement résistant périphérique. La sonde de régulation, noyée dans la paroi du thermostat permet de le piloter. Une cuve composite, fixée elle aussi à la partie supérieure de l'appareil de façon étanche, définit l'enceinte calorimétrique. Cette enceinte est maintenue sous atmosphère contrôlée. Une circulation de fluide de refroidissement est assurée en permanence dans la double paroi de la cuve centrale. Cet ensemble est contenu dans une seconde cuve étanche maintenue sous un vide permanent.

La capacité thermique est déterminée par la différence de flux de chaleur entre la cellule vide et l'échantillon :

$$c_p = \frac{Q_s - Q_{cel}}{m_s \times \frac{dT}{dt}} \quad \text{Eq.III- 14}$$

Où :

c_p : chaleur spécifique de l'échantillon ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

Q_s : flux de chaleur mesuré pour la cellule et l'échantillon (J.s^{-1}),

Q_{cel} : flux de chaleur mesuré pour la cellule vide (J.s^{-1}),

m_s : masse de l'échantillon (kg),

dT/dt : vitesse de chauffe ($^{\circ}\text{C.s}^{-1}$).



Figure. III. 19. Belsorp Aqua 3.

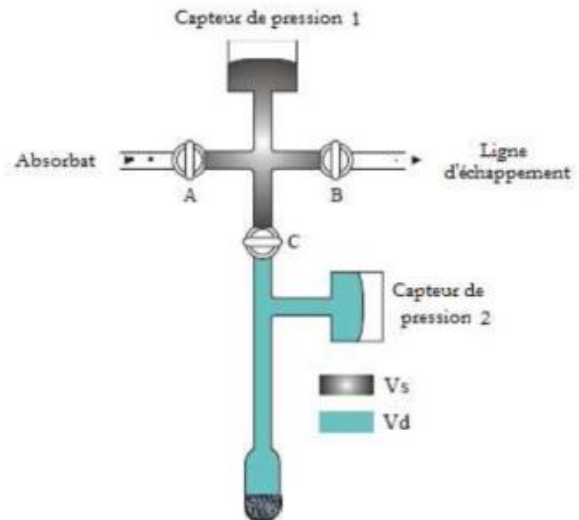


Figure. III. 20. Représentation schématique d'un porte échantillon [300].

Les échantillons ont été préalablement séchés en étuve à 40 °C durant 24 h puis placés dans des tubes porte-échantillons pour être dégazés sous vide afin de finaliser leur séchage. L'ensemble a été pesé pour déterminer les masses sèches. Le dispositif est ensuite immergé dans un bain thermostaté contrôlé en température. La méthode utilisée est manométrique, basée sur le calcul de la quantité d'eau adsorbée à partir de l'acquisition de pressions de vapeur et de l'utilisation de la loi des gaz parfaits.

Le processus de mesure consiste à définir une quantité de gaz adsorbée par l'échantillon moyennant l'utilisation du nombre de moles du gaz. Le volume initial est rempli d'un nombre de mole initial donné par la loi des gaz parfaits. Après la détente du gaz dans la cellule contenant l'échantillon, ce dernier se met à absorber une partie du gaz jusqu'à un point d'équilibre donné. Le nombre de moles restant dans la phase gazeuse est ensuite calculé connaissant la basse pression dans le système.

Le volume tampon de référence de chacun des trois ports de mesure est équipé d'un capteur de pression (Figure. III. 20). Le volume de l'espace dans la cellule de l'échantillon V_d est appelé "volume mort" et V_s est le volume tampon. Lorsque la cellule de l'échantillon et la quantité d'échantillon varient, le volume V_d varie aussi. La connaissance des valeurs des pressions et des volumes permet de calculer :

- La variation totale de masse d'eau dans le système entre deux injections ou retraits de volumes,
- La variation de masse de vapeur d'eau dans l'échantillon et d'en déduire la teneur en eau de l'échantillon.

La masse de l'échantillon analysé est de quelques grammes. Cette méthode volumétrique permet de réduire considérablement le temps de mesure, tout en utilisant une petite quantité d'échantillon et un débit dynamique de vapeur d'eau.

Modélisation des isothermes

Les processus d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau des matériaux poreux est un phénomène long qui dépend de la nature du matériau. Il existe dans la littérature un nombre considérable de modèles permettant de modéliser les isothermes de sorption. Certaines se basent sur des modèles théoriques d'adsorption [301-304] et d'autres sur des modèles semi théoriques [305, 306] ou empiriques [307, 308]. Le choix du modèle dépend d'un certain nombre de facteurs tels que le domaine de l'isotherme, le type de matériau à étudier et la nature du solvant.

- Modèle de Langmuir

En 1918, Langmuir décrit l'adsorption monocouche des molécules dans le domaine hygroscopique comme suit :

$$U = \frac{mC_{Langmuir}HR}{1+C_{Langmuir}HR} \quad \text{Eq.III- 15}$$

Où m est la teneur en eau adsorbée maximale et $C_{Langmuir}$ est exprimé en fonction de la chaleur latente d'adsorption L_{ad} comme suit[229] :

$$C_{Langmuir} \propto \exp\left(\frac{M_1 L_{ad}}{RT}\right) \quad \text{Eq.III- 16}$$

Ce modèle limite son application au domaine des faibles humidités relatives.

- Modèle BET

Ce modèle a été développé par Brunauer, Emmett et Teller en 1938. Ce modèle reprend le modèle de Langmuir en cherchant à étendre son domaine d'application. Il se distingue par le fait que plusieurs couches peuvent venir se superposer sur la première couche adsorbée. Il s'écrit sous la forme :

$$U = \frac{mC_{BET}HR}{(1-HR)(1+(C_{BET}-1)HR)} \quad \text{Eq.III- 17}$$

Le modèle de BET ne s'applique que dans le domaine hygroscopique où la condensation capillaire est négligeable, soit des humidités relatives inférieures à 50%.

- Modèle GAB

Ce modèle est développé par Guggenheim, Anderson et de Boer. Il reprend le modèle de BET avec un facteur correcteur K prenant en compte la chaleur adsorbée de toutes les couches moléculaires pour l'étendre sur toute la gamme d'humidité relative.

$$U = \frac{mC_{GAB}KHR}{(1-KHR)(1+K(C_{GAB}-1)HR)} \quad \text{Eq.III- 18}$$

C_{GAB} est exprimé en fonction de la température de référence ($T_{réf}$) et de la chaleur de sorption du matériau (Q) comme suit :

$$C_{GAB}(T) = C_{GAB}(T_{réf}) \exp\left(\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{réf}}\right)\right) \quad \text{Eq.III- 19}$$

Ce modèle permet une modélisation des isothermes de sorption jusqu'à 90% d'humidité relative.

- Modèle GDW

Le modèle GDW (Generalised D'arcy and Watt) est également basé sur la théorie de Langmuir. Il suppose que plusieurs molécules de vapeur d'eau peuvent être adsorbées sur chaque molécule appartenant aux sites d'adsorption secondaires.

$$U = \frac{m.K.HR}{1+K.HR} \cdot \frac{1-k(1-w)HR}{1-k.HR} \quad \text{Eq.III- 20}$$

Où w est la proportion de molécules adsorbées sur les sites primaires qui deviennent des sites secondaires d'adsorption.

CHAPITRE IV.

Résultats et discussion

IV.1. Détermination de la composition chimique du bois de santal

La première partie de ce chapitre consiste en une étude préliminaire de la composition chimique globale en composés volatils des copeaux de bois de santal. Les méthodes utilisées ont été la micro-extraction sur phase solide couplée à une chromatographie en phase gazeuse (SPME-GC/MS) et l'hydrodistillation. Cette dernière a été étudiée en termes de rendement, cinétique d'extraction et composition chimique des extraits.

IV.1.1. Détermination de la composition chimique globale des copeaux du bois de santal par Micro-Extraction sur Phase Solide

La micro-extraction sur phase solide couplée à une GC nous permet de connaître la composition chimique globale du bois de santal (Figure. IV.1). Les composés volatils ont été identifiés, soit par comparaison de leurs spectres de masse à ceux des substances standard donnés dans la littérature [309], soit par recherche automatique de la base de données « Varian NIST MS » [310].

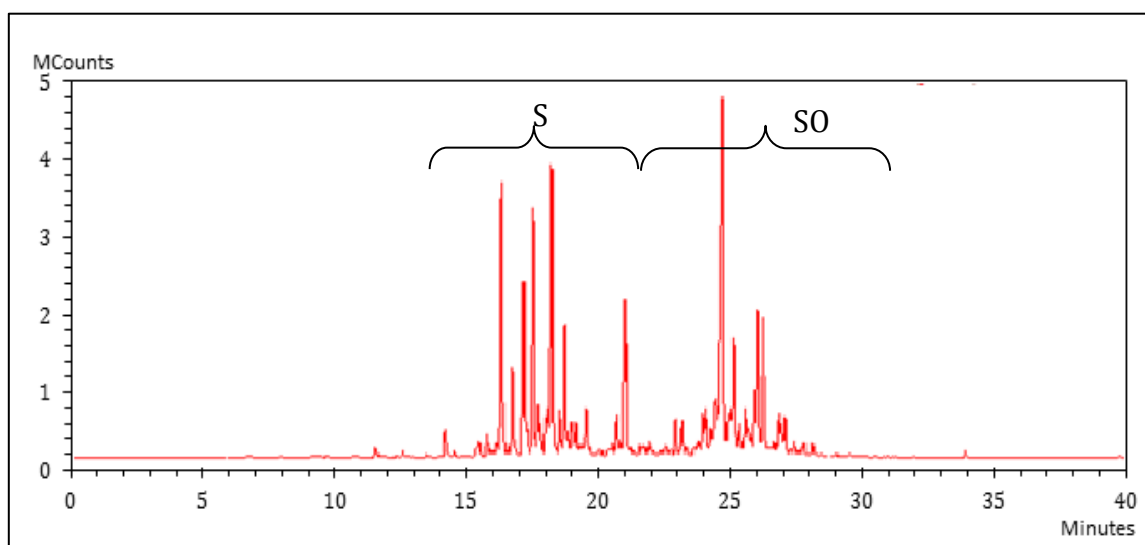


Figure. IV. 1. Chromatogramme SPME/GC-MS des composés volatils du bois de santal (S : Sesquiterpènes, SO : Sesquiterpènes oxygénés).

Une analyse quantitative a été effectuée par intégration d'aire des pics de chromatographie. Lors de cette analyse, nous avons retenu et identifié 27 composés différents (Tableau. IV. 1 et Tableau. IV. 2). Le profil des composés volatils extraits par SPME est représenté par la Figure. IV. 1. Les constituants volatils du bois de santal ont été déterminés en tant que composés sesquiterpeniques dont 51,25% de sesquiterpènes hydrocarbonés et 48,75% de sesquiterpènes oxygénés. Les constituants majoritaires ont été : α -santalene (14.88%), α -bergamotene (4.52%), cis- β -santalene (8.08%), α -curcumene (13,31%), dendrolasin (6.35%), α -Santalol (19.73%) et trans- β -santalol (5.68%). Différents auteurs [207, 213, 311] rapportent que le bois de santal est composé principalement de α -santalol, et de β -santalol. Ils sont unanimement reconnus comme apportant la plus grande contribution à l'odeur spécifique de l'huile essentielle du bois de santal [183].

Tableau. IV. 1. Identification des 27 composés du bois de santal (*tr* : Temps de rétention ; *Formule* : Formule brute ; *M* : Masse (g/mol) moléculaire ; *Cl* : Classification ; *T_{ébul}* : Température d'ébullition (°C à 100 kPa) ; *P_v* : Pression de vapeur (mmHg à 25°C) ; ΔH_{vap} : Enthalpie de vaporisation (kJ/mol) à *T_{ebu.}*, *L_{vap}* : chaleur latente (kJ/kg)

N°	tr (min)	Nom du composé [11]	CAS [310]	Formule [312]	M (g/mol) [272, 312]	Cl.	T _{ébul} (°C) [272, 312]	P _v [272, 312]	ΔH_{vap} [272, 312]	L _{vap} [272, 312]
1	15.195	β -elemene	515-13-9	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	252.14	0.0313	46.97	229,85
2	15.467	α -Zingiberene	495-60-3	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	270.68	0.0112	48.84	239,00
3	15.899	α -santalene	512-61-8	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	247.6	0.02	46.5	227,55
4	16.261	β -Sesquiphellandrene	20307-83-9	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	271.24	0.0109	48.90	239,30
5	16.401	α -bergamotene	17699-05-7	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	259.50	0.0209	47.71	233,47
6	17.102	cis- β -santalene	511-59-1	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	260.1	0.02	47.8	233,91
7	17.399	β -Acoradiene	24048-44-0	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	273.1	0.00978	49.1	240,27
8	17.659	α -Selinene	473-13-2	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	270.0	0.0116	48.8	238,81
9	17.775	α -Curcumene	644-30-4	C ₁₅ H ₂₂	202.33	S	276.32	0.00814	49.41	244,21
10	17.926	β -fernesene	502-61-4	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	279.6	0.003	49.8	243,70
11	18.244	trans- γ -cadinene	473-13-2	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	279.74	0.00669	49.76	243,50
12	18.492	α -guaiene	3691-12-1	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	282.18	0.00582	50.01	244,73
13	18.653	cis- α -Bisabolene	29837-07-8	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	276.90	0.00787	49.47	242,08
14	19.169	Cedrene	11028-42-5	C ₁₅ H ₂₄	204.35	S	262.5	0.0177	48.0	234,89
15	20.319	Farnesol	7212-44-4	C ₁₅ H ₂₆ O	222.37	SO	283.37	0.00037	60.62	272,61
16	20.581	Dendrolasin	23262-34-2	C ₁₅ H ₂₂ O	218.33	SO	303.2	0.0±0.6	52.2	239,09
17	21.559	Guaiol	13822-35-0	C ₁₅ H ₂₆ O	222.36	SO	310.38	0.000054	63.92	287,46
18	22.751	epi-Eudesmol	1209-71-8	C ₁₅ H ₂₆ O	222.36	SO	301.46	0.000103	62.82	282,51
19	23.601	Selin-7(11)-en-4-ol	473-04-1	C ₁₅ H ₂₆ O	222.36	SO	301.13	0.000105	62.78	282,33
20	23.927	α -Bisabolol	515-69-5	C ₁₅ H ₂₆ O	222.36	SO	314.48	0.00004	64.42	289,71
21	24.164	α -Santalol	115-71-9	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	SO	299.50	0.000118	62.58	284,00
22	24.432	Cedren-13-ol, 8	18319-35-2	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	SO	306.0	0.000015	63.4	287,72
23	24.614	trans- α -Bergamotol	88034-74-6	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	SO	-	-	-	-
24	25.090	(Z)-epi- β -Santalol	14490-17-6	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	SO	312.0	0.000015	64.1	290,90
25	25.187	cis- α -Santalol	19903-72-1	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	SO	302.00	0.000118	62.58	284,00
26	25.506	trans- β -Santalol	98718-53-7	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	SO	311.97	0.0000481	64.11	290,95
27	25.744	trans-Nuciferol	39599-18-3	C ₁₅ H ₂₂ O	218.33	SO	338.4	0.008	61.4	281,23

Tableau. IV. 2. Structure des 27 composés du bois de santal [310].

1	2	3	4	5	6	7
8	9	10	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22	23	24	25	26	27	

IV.1.2. Extraction des composés volatils des copeaux du bois de santal par hydrodistillation (HD)

IV.1.2.1. Influence du temps d'extraction sur le rendement en huile essentielle

La Figure. IV. 2 représente en fonction du temps, l'évolution du rendement d'extraction de l'huile essentielle du bois de santal, extraite par hydrodistillation. En théorie le temps d'extraction correspond au temps nécessaire à la récupération totale de l'huile essentielle contenue dans la matrice végétale. Or, en pratique, il est difficile de récupérer la totalité de cette huile. Ce temps correspond alors au moment pour lequel nous n'observons plus d'augmentation de la quantité d'huile dans le distillat. Le temps d'extraction retenu est de 165 heures. La courbe de la cinétique d'extraction montre l'existence de deux étapes distinctes. La première correspond à une croissance rapide du rendement au cours du temps ; cette étape correspond à l'extraction des huiles essentielles superficielles (accessibilité initiale : starting accessibility). La deuxième étape de la courbe représente l'extraction de la partie de l'huile essentielle présente au cœur des morceaux. Cette étape diffusionnelle permet d'atteindre un palier d'équilibre de 2,69% base sèche (bs) au bout de 140 h de traitement. L'huile essentielle obtenue par hydrodistillation dégage une forte et agréable odeur, sa couleur varie du jaune très clair au jaune selon le temps d'extraction.

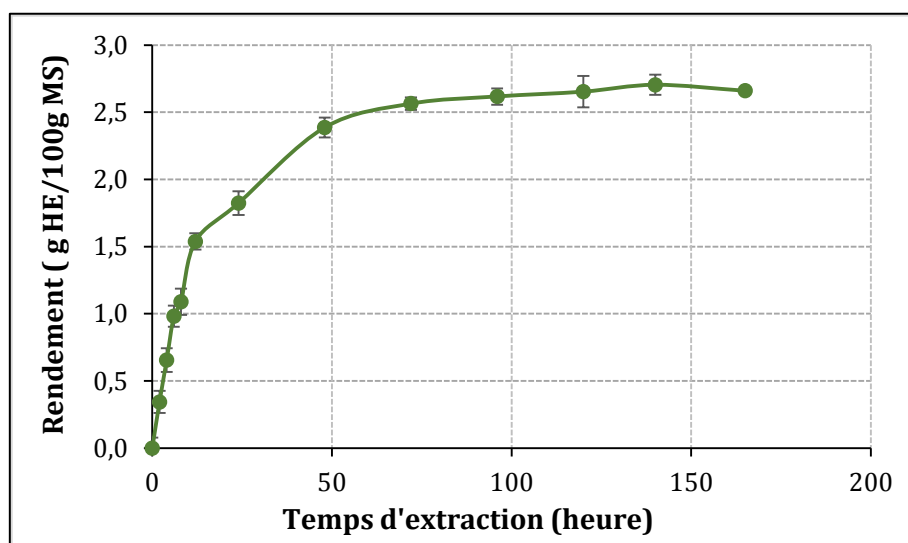


Figure. IV. 2. Cinétique d'extraction de l'huile essentielle (HE) du bois de santal obtenue par hydrodistillation (HD).

IV.1.2.2. Composition chimique des huiles essentielles extraites par HD

Les huiles essentielles obtenues par hydrodistillation ont été analysées par micro extraction sur phase solide (SPME) couplée à la (GC/MS) dont les conditions opératoires ont été détaillées dans le chapitre précédent. La composition qualitative et semi-quantitative des huiles essentielles du bois de santal obtenue est regroupée dans le Tableau. IV. 3. 29 composés ont été identifiés à des concentrations différentes selon le temps d'extraction. Nous constatons la présence des 26 composés déjà rencontrés dans la matière première. A la suite de l'hydrodistillation, le composé *cis*- α -santalol est absent

alors que 3 composés supplémentaires sont additionnés (cymenene, éthanone 1-(1 4-diméthyl-3-cyclohexen-1-yl), éthanone, 1-(4 méthylphényl)). L'huile essentielle du bois de santal extraite par hydrodistillation est dominée dans ce cas aussi par le α -santalène, cis- β -santalène, α -bergamotène, α -curcumène, dendrolasine, α -santalol, trans- β -santalol, trans- α -bergamotol et trans-nuciférol. Ces résultats concordent avec les résultats trouvés par David Adams et al. [313], Biswapriya Misra et al. [314], Norbert A. Braun et al. [191]. Le santalol un sesquiterpène oxygéné est incontestablement le composé le plus abondant dans l'huile essentielle du bois de santal Australien, quelle que soit la durée d'extraction, avec des teneurs relatives comprises entre 12,84% et 28,90% pour le α -santalol, et entre 5,22% et 8,362% pour le β -santalol. Le α -santalol est légèrement boisé, tandis que le composé le plus puissant est le β -santalol qui présente la note typique de l'huile essentielle de bois de santal, chaude-boisée, lactée, musquée, urine animale [202, 315]. Leur teneur est déterminante pour le contrôle qualité (ISO-FDIS 3518 de 2002 pour *S. album* et AS2112 de 2003 pour *S. spicatum*). La teneur en % du α -santalol/ β -santalol est comprise entre 41-55/16-24 pour l'huile essentielle de *S. album* (santal Indien) et 15-25/5-20 pour l'huile essentielle de *S. spicatum* (santal Australien)[207].

Tableau. IV. 3. Composition chimique globale des copeaux du bois de santal et les huiles essentielles extraites par HD.

N°	Composé	MP	4h	6h	8h	12h	24h	48h	165h
1	β -elemene	0,61%	0,33%	0,40%	0,45%	0,47%	0,48%	0,56%	0,68%
2	α -Zingiberene	1,08%	0,76%	0,88%	0,99%	1,02%	1,08%	1,55%	2,29%
3	α -santalene	15,10%	8,46%	8,86%	9,52%	9,54%	9,19%	10,85%	11,09%
4	β -Sesquiphellandrene	0,13%	0,21%	0,32%	0,36%	0,38%	0,41%	0,50%	0,57%
5	α -bergamotene	4,59%	1,88%	1,89%	1,90%	1,98%	1,99%	2,05%	2,14%
6	cis- β -santalene	8,20%	7,74%	7,97%	8,35%	8,41%	8,49%	8,57%	8,66%
7	β -Acoradiene	1,55%	0,93%	1,06%	1,09%	1,16%	0,37%	1,12%	1,12%
8	α -Selinene	1,30%	1,39%	0,92%	1,98%	1,99%	2,10%	2,14%	2,40%
9	α -Curcumene	13,51%	8,28%	8,68%	10,75%	12,72%	11,14%	12,14%	12,17%
10	β -fernesene	0,40%	1,32%	1,68%	1,76%	1,77%	1,82%	1,96%	1,98%
11	trans- γ -cadinene	1,74%	0,82%	0,87%	0,98%	0,69%	0,51%	0,53%	0,59%
12	α -guaïene	0,19%	0,04%	0,11%	0,12%	0,12%	0,13%	0,13%	0,17%
13	cis- α -Bisabolene	1,02%	0,72%	0,72%	0,79%	1,00%	0,88%	0,80%	0,75%
14	Cedrene	1,83%	1,04%	1,62%	1,76%	1,99%	1,16%	1,18%	1,31%
15	Farnesol	1,25%	1,73%	1,76%	1,86%	1,86%	1,90%	1,72%	1,49%
16	Dendrolasin	6,44%	5,25%	6,12%	6,19%	6,29%	6,36%	5,12%	4,27%
17	Guaïol	0,30%	0,20%	0,20%	0,26%	0,27%	0,28%	0,30%	0,33%
18	epi-Eudesmol	1,33%	0,63%	0,70%	0,75%	0,80%	0,83%	0,80%	0,81%
19	Selin-7(11)-en-4-ol	1,55%	0,61%	0,70%	0,76%	0,79%	0,77%	0,78%	0,54%
20	α -Bisabolol	2,93%	0,97%	1,01%	1,10%	1,19%	1,20%	0,52%	0,53%
21	α -Santalol	20,02%	16,49%	17,05%	18,22%	19,09%	23,83%	20,67%	17,84%
22	Cedren-13-ol, 8	0,65%	0,28%	0,33%	0,37%	0,37%	0,38%	0,44%	0,50%
23	trans- α -Bergamotol	3,18%	0,95%	1,18%	1,41%	1,59%	1,61%	1,68%	1,73%
24	(Z)-epi- β -Santalol	0,89%	0,93%	0,97%	1,15%	1,26%	1,29%	1,31%	1,36%
25	cis- α -Santalol	0,88%	-	-	-	-	-	-	-
26	trans- β -Santalol	5,76%	5,22%	5,40%	5,66%	5,99%	6,40%	6,39%	7,06%
27	trans-Nuciferol	3,55%	5,48%	5,76%	6,47%	6,98%	7,13%	8,03%	8,73%
28	Cymenene	-	0,40%	0,43%	0,68%	0,72%	0,90%	1,07%	1,53%
29	Ethanone,1-(4-methyl-3-cycl	-	2,58%	2,61%	2,76%	2,86%	1,31%	1,05%	1,16%
30	Ethanone,1-(4 methylphenyl)	-	4,90%	5,10%	5,75%	5,98%	6,03%	6,03%	6,16%

IV.1.2.3. Cinétiques d'extraction des composés importants de l'huile du bois de santal extraite par HD

L'étude de la cinétique d'extraction (Figure. IV. 3 et Figure. IV. 4) des composés les plus importants de l'huile essentielle du bois de santal, révèle une augmentation de la teneur des composés en fonction du temps. Un palier d'équilibre est atteint à partir de 48 heures d'extraction pour les composés α -curcumene, farnesol, trans- α -bergamotol, α -santalene, α -bergamotene, cis- β -santalene, et β -farnesene ; excepté pour les composés trans- β -santalol et trans-nuciferol qui continuent d'augmenter. Alors que pour le dendrolasin, α -bisabolol et le α -santalol, après 48 heures d'extraction la teneur des composés diminue en raison d'une dégradation hydro-thermique des composés en question.

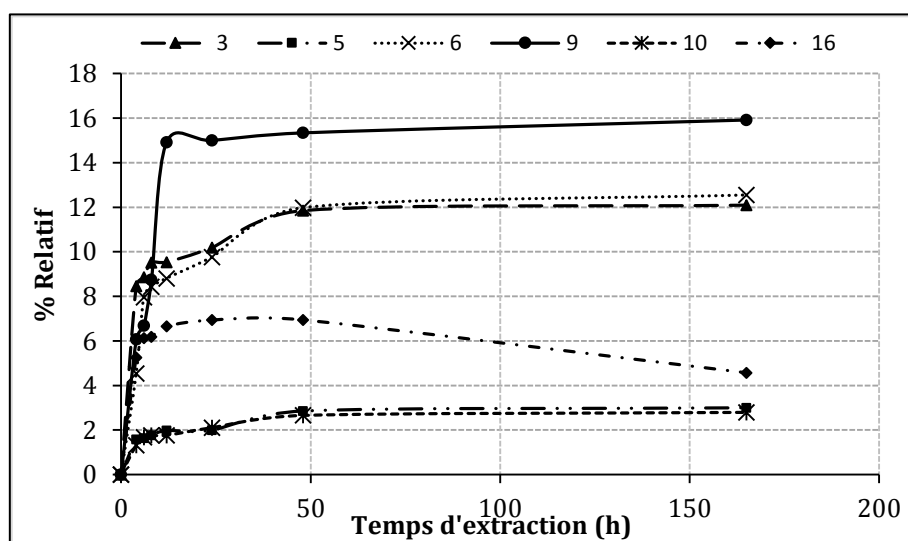


Figure. IV. 3. Cinétique d'extraction par HD des α -santalene(3), α -bergamotene(5), cis- β -santalene(6), α -Curcumene (9), β -farnesene(10) et dendrolasin(16).

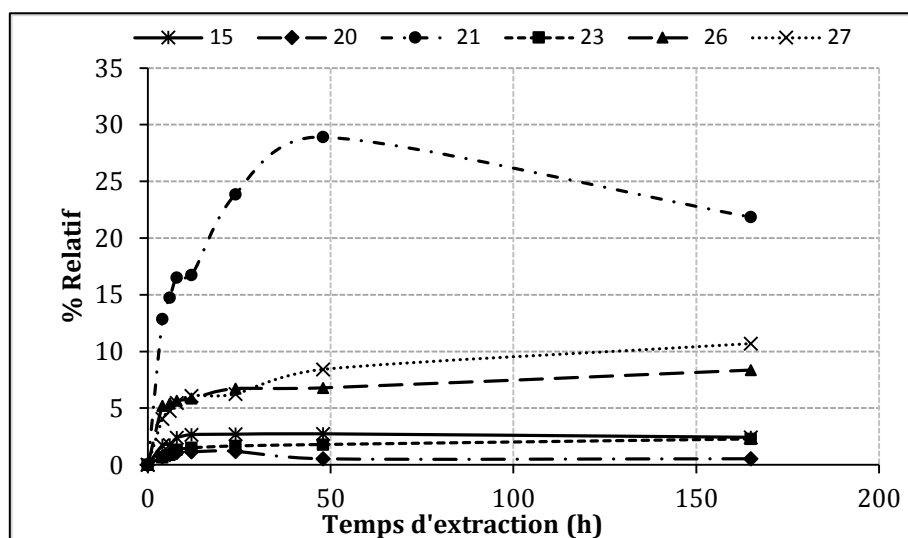


Figure. IV. 4. Cinétique d'extraction par HD des farnesol (15), α -bisabolol(20); α -santalol(21), trans- α -bergamotol(23), trans- β -santalol(26) et trans-nuciferol(27).

IV.1.2.4. Influence de la taille des copeaux du bois de santal sur le rendement en huile essentielle extraite par HD

IV.1.2.4.1. Cinétique d'extraction en fonction de diamètre des copeaux

La cinétique d'extraction de l'huile essentielle du bois de santal est plus rapide à son début (Figure. IV. 2) au cours duquel la part superficielle est sollicitée. Par la suite, le rendement d'extraction est lié en grande partie à la vitesse de diffusion de la vapeur des composés concernés. L'opération atteint son palier d'équilibre en une durée dépendant, de toute évidence, de la taille du matériel végétal. Pour cela nous avons décidé d'analyser ce paramètre. L'étude consiste à préparer des échantillons de copeaux de bois de diamètre moyen de 1 mm, 2 mm et 3 mm, en utilisant une tamiseuse électrique, dont le protocole a été détaillé dans le chapitre précédent. Ensuite les trois échantillons ont subi une extraction par hydrodistillation, des prélèvements de l'HE ont été effectués, à différents temps d'extraction : 2h, 4h, 6h, 8h, 12h, 24h et 48h. Nous avons choisi de nous arrêter à 48h, car au-delà de cette durée certains composés se dégradent. L'évolution des rendements d'extraction (Figure. IV. 5.) peut être divisée en deux étapes, une 1^{ère} étape ; jusqu'à 12 h ou l'extraction est rapide. et une 2^{ème} étape de type transfert diffusif à partir de 12h pour les copeaux de bois de diamètre moyen de 3mm ; où le rendement commence à se stabiliser et l'augmentation de la durée n'améliore pas forcément le rendement d'extraction. Après 12h d'hydrodistillation le rendement en huile essentielle pour les copeaux de diamètre moyen de 1mm atteint 1,68 g/ 100 g ms tandis que pour les copeaux de diamètre moyen de 3mm génèrent un rendement de l'huile essentielle de 1,11 g / 100g ms.

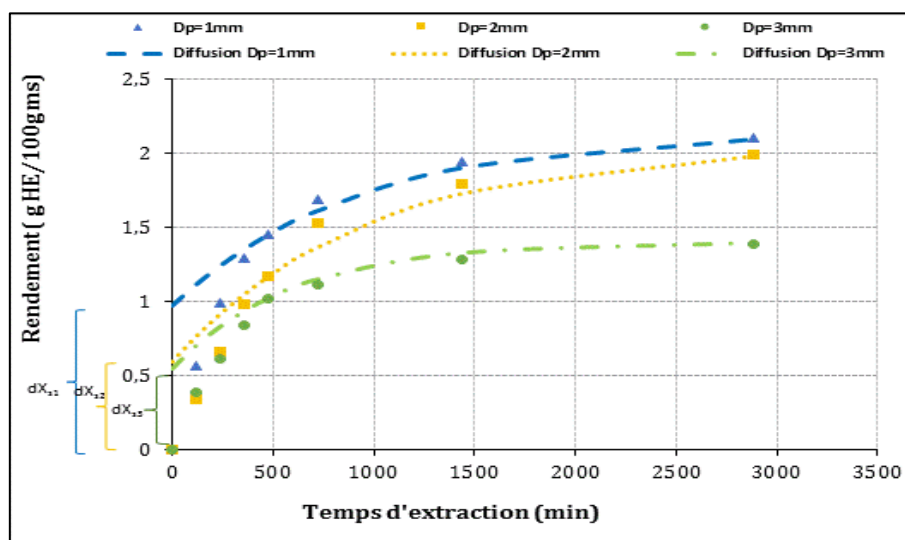


Figure. IV. 5. Modélisation de la cinétique d'extraction par hydrodistillation des copeaux du bois de santal de diamètre moyen de 1mm, 2mm et 3mm.

IV.1.2.4.2. Modélisation de la cinétique d'extraction : diffusivité et accessibilité initiale

Nous avons observé que les courbes de la cinétique d'extraction de l'huile essentielle des copeaux de bois de santal de différents diamètres (Figure. IV. 5.), suivent toutes les trois deux étapes distinctes. Une étape initiale d'échange surfacique de très courte durée, entre

le solvant et le soluté à la surface du matériau poreux « étape de lavage », suivi d'un transfert interne de masse par diffusion de type Fick, de durée plus lente « étape diffusionnelle », considérée ainsi l'étape limitante et principale de l'ensemble de l'opération. Dans ces conditions, la solution de Cranck peut être utilisée pour déterminer les valeurs de D_{eff} en fonction de la géométrie [316, 317] :

$$\frac{X_{\infty} - X}{X_{\infty} - X_{t_0}} = \exp\left(-\frac{D_{eff} \pi^2}{d_p^2} (t - t_0)\right) \quad \text{Eq.IV- 1}$$

$$\text{Ln} \left[\left(\frac{X_{\infty} - X}{X_{\infty} - X_{t_0}} \right)^{\frac{d_p^2}{\pi^2}} \right] = -D_{eff} (t - t_0) \quad \text{Eq.IV- 2}$$

En excluant les valeurs expérimentales à proximité du temps initial ($t < 8$ h) et en se limitant à la zone pour laquelle la diffusion fickéenne peut être considérée comme négligeable. La valeur de la diffusivité effective a été déterminée en se limitant au premier terme de la solution de Cranck [318].

A chaque valeur du temps t , nous avons calculé la valeur de :

$$\text{Ln} \left[\left(\frac{X_{\infty} - X}{X_{\infty} - X_{t_0}} \right) \right] = \text{Ln} (y) \quad \text{Eq.IV- 3}$$

La méthode de la pente k a donc été utilisée comme une partie du modèle défini par Mounir et Allaf [228, 319].

$$D_{eff} = \frac{d_p^2}{\pi^2} k \quad \text{Eq.IV- 4}$$

Où k est la pente de $\text{Ln}(y)=f(t)$, d_p est l'épaisseur des copeaux supposés comme plaque infinie et en utilisant des données expérimentales sur la cinétique d'extraction en termes de Eq. IV-4.

Ainsi, dans la cinétique d'extraction $X = f(t)$, les points de départ (au moment voisin de temps t égal à zéro) ne sont pas inclus dans l'analyse du processus diffusionnel. Ainsi, existe un certain écart entre la première valeur réelle de la quantité de l'huile essentielle X_i (g HE/100 g ms) et la valeur X_0 calculée au temps $t = 0$ par extrapolation à $t=0$ du modèle diffusionnel. La différence est considérée comme une « accessibilité initiale (starting accessibility) » δX_s , dépendant largement de la structure propre du matériau et donc des conditions du prétraitement donné par :

$$\delta X_s = X_0 - X_i \quad \text{Eq.IV- 5}$$

La cinétique d'extraction ainsi étudiée permet dans chaque cas considéré, de définir D_{eff} et l'accessibilité initiale δX_s de chaque matrice (Tableau. IV. 4). La première reflète l'étape diffusionnelle du modèle CWD (Coupled Washing Diffusion). Par ailleurs, la deuxième traduit l'interaction initiale entre le solvant et le soluté à la surface du matériau poreux (« washing »). La présentation de l'ensemble de ces résultats montre clairement l'impact de la taille des copeaux sur la cinétique d'extraction. Hydrodistillation des copeaux de bois

de différents diamètres révèle une différence considérable en termes de rendement en huile essentielle. La réduction de la taille des copeaux, permet de réduire le temps d'extraction ; ainsi, la valeur de la diffusivité effective, passe de 0,07 à 0,27 $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, et l'accessibilité initiale de 0,59 à 0,98 g HE/100 g ms, respectivement pour les copeaux de diamètre moyen de 1 mm et 3 mm, dépendant largement de la structure propre du matériau.

Tableau. IV. 4. Comparaison de la diffusivité et l'accessibilité initiale de l'extraction d'huile essentielle par hydrodistillation des copeaux de différents diamètres.

Diamètres des copeaux d_p (mm)	X_∞ (g HE /100g ms)	Accessibilité initiale δX_s (g HE /100g ms)	Diffusivité effective D_{eff} ($10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)	R^2
1	3	0,98	0,07	0,96
2	3	0,66	0,24	0,92
3	3	0,59	0,27	0,90

IV.1.3. Conclusion

Dans un premier temps, la micro-extraction sur phase solide a permis de connaître la composition chimique des composés volatils contenus dans les copeaux de bois. 27 composés ont pu être identifiés. Les constituants volatils du bois de santal sont des composés sesquiterpéniques avec une prédominance des composés sesquiterpènes hydrocarbonés. Les composés majoritaires sont le α -santalène, α -bergamotène, cis- β -santalène, α -Curcumène, Dendrolasin, α -Santalol et trans- β -Santalol.

Les copeaux de bois de santal ont été traités par d'hydrodistillation à la pression atmosphérique. Le rendement maximal obtenue est de 2,69% base sèche (bs) est récupéré après 140h de traitement. La composition chimique de l'huile essentielle de des copeaux de bois de santal extraite par HD, est dominée dans ce cas aussi par le α -santalène, cis- β -santalène, α -bergamotène, α -curcumène, dendrolasin, α -santalol, trans- β -santalol, trans- α -bergamotol et trans-nuciferol. Le suivi de la cinétique d'extraction des composées majoritaires démontre que certains composés se dégradent sous l'effet thermique et hydrique après 48h d'extraction. La réduction de la taille des copeaux, permet de réduire le temps d'extraction avec une augmentation de la valeur de la diffusivité effective.

IV.2. Isolation des composés volatils des copeaux de bois de santal par la méthode de détente instantanée contrôlée (DIC).

Dans un contexte mondial qui est à la recherche de procédés « propres » permettant l'extraction de nouveaux ingrédients à forte valeur ajoutée, nous proposons l'utilisation du procédé d'extraction des huiles essentielles par «détente instantanée contrôlée (DIC) ». Nous avons fait appel à un dispositif de laboratoire, permettant la réalisation du

traitement thermo-mécanique capable d'induire une autovaporisation instantanée, un refroidissement tout autant abrupt par passage instantané d'un état de haute pression/haute température à un état de plus faible pression (généralement le vide). 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. Dans le cadre de la présente étude, le procédé de « détente instantanée contrôlée (DIC) », conçu, mis au point et optimisé dans de nombreux cas industriels, a été étudié en vue de l'optimisation des extractions. La méthodologie des surfaces de réponses a permis de mener à bien l'ensemble de l'étude visant à maximiser le taux d'extraction à travers les diverses fractions des composés volatils du bois de santal.

IV.2.1. Extraction de l'huile essentielle du bois de santal par Micro-DIC

IV.2.1.1. Composition de la matière résiduelle et de l'extrait

Les extraits et les résidus obtenus après traitement par micro-DIC ont été analysés par micro extraction sur phase solide (SPME) couplée au (GC/MS) dont les conditions opératoires ont été détaillées dans le chapitre précédent. 26 composés identiques ont été identifiés à des concentrations différentes selon les paramètres opératoires DIC suivant un plan d'expérience. Nous constatons l'absence d'un seul composé (trans-Nuciferol) dans la matière résiduelle et l'extrait liquide, identifié dans l'analyse de la matière première. L'aire des composés identifiés, 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 par DIC à travers « le taux d'extraction ». En ce qui concerne l'extrait la teneur relative de chaque composé a été déterminée par rapport à la composition totale en composé volatils. Ces deux paramètres ont été considérés comme les paramètres de réponse pour l'analyse statistique.

IV.2.1.2. Effets de nombre de cycles et du temps de traitement

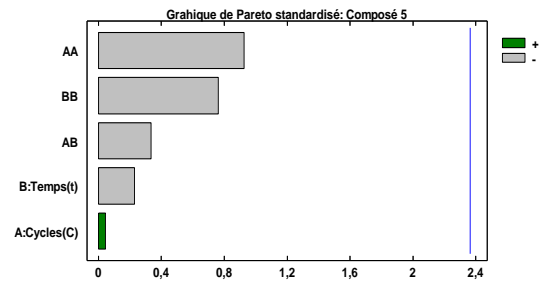
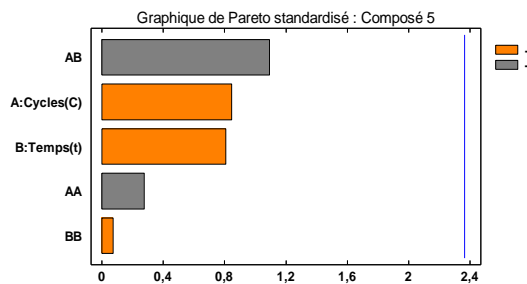
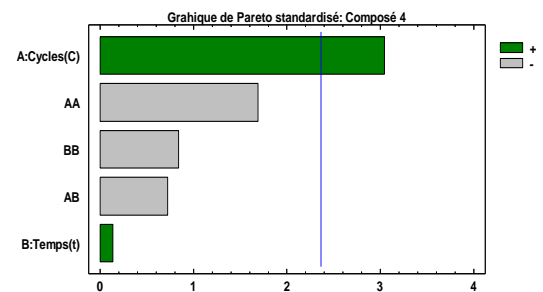
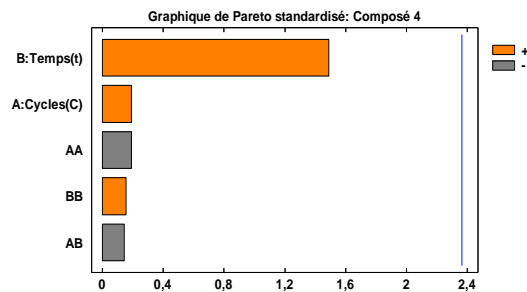
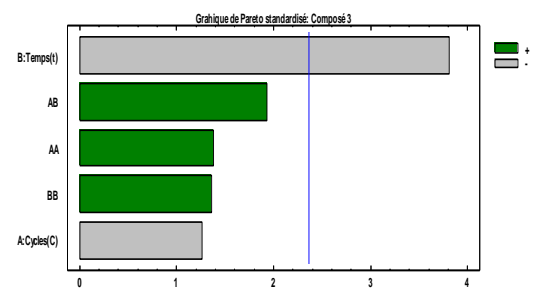
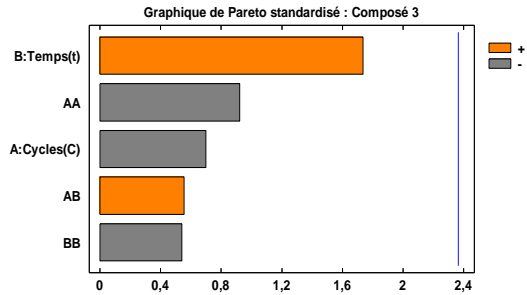
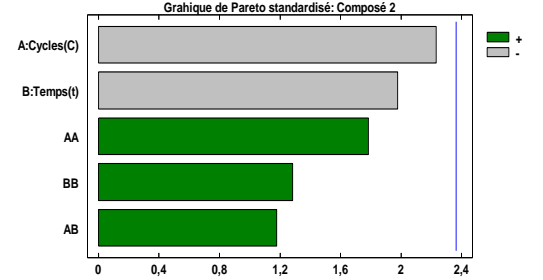
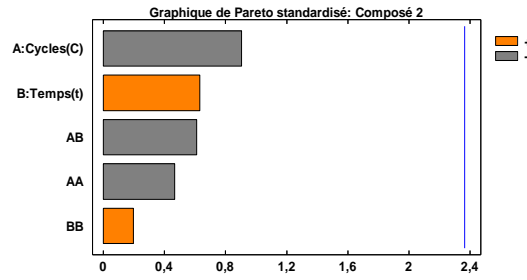
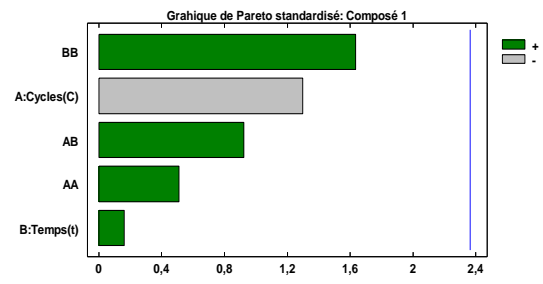
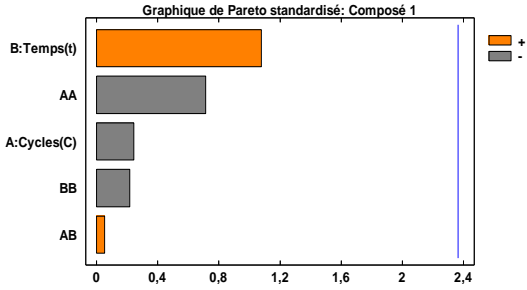
Nous avons réalisé un dispositif expérimental central composite afin d'analyser et de déterminer l'importance des effets mécaniques et thermiques sur le traitement du bois de santal. Le nombre de cycles et le temps total de traitement ont été pris comme paramètres indépendants. Le taux d'extraction et la teneur relative, déterminées sur chaque résidu solide et extrait liquide ont été considérés comme les paramètres de réponse.

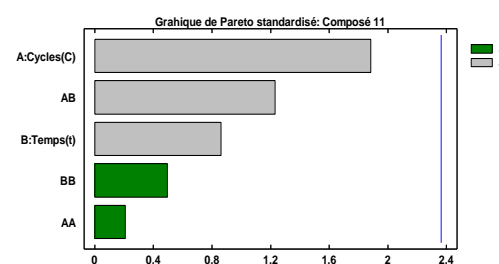
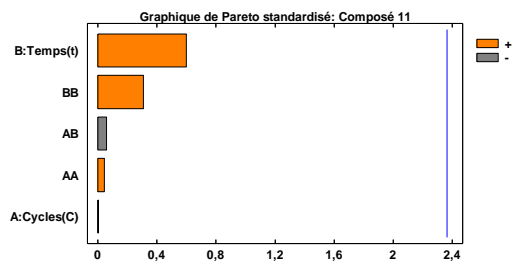
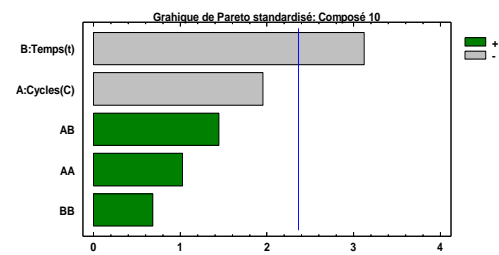
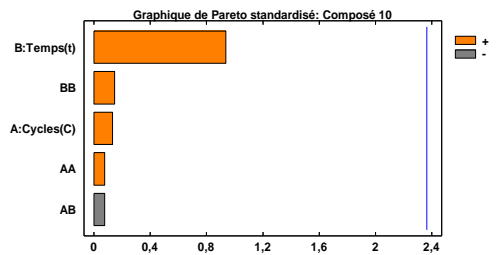
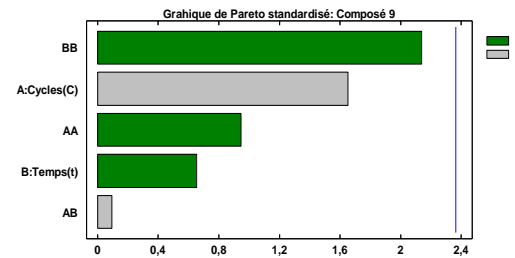
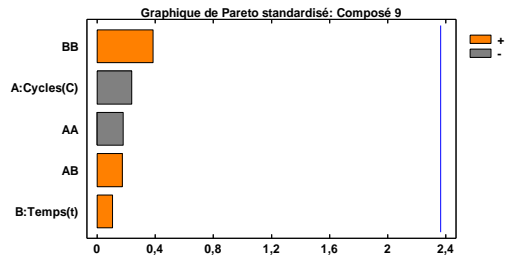
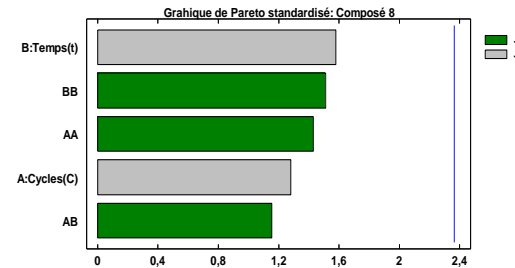
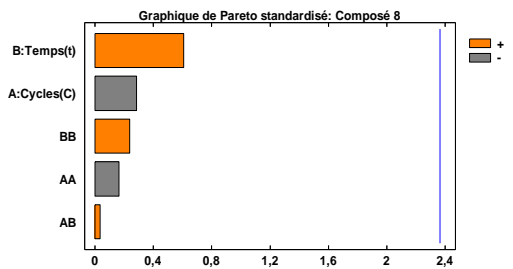
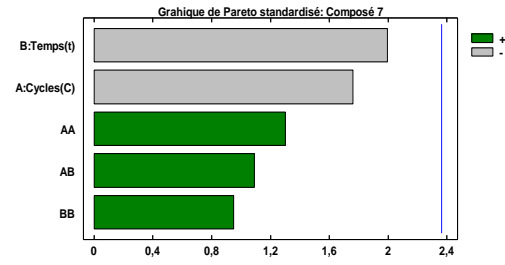
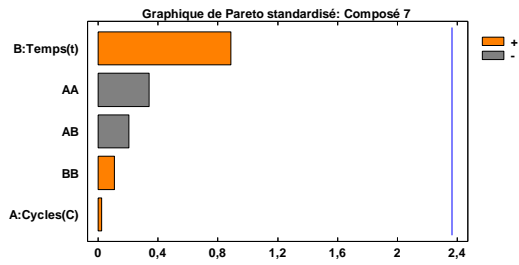
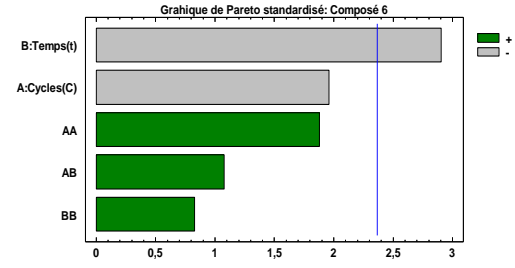
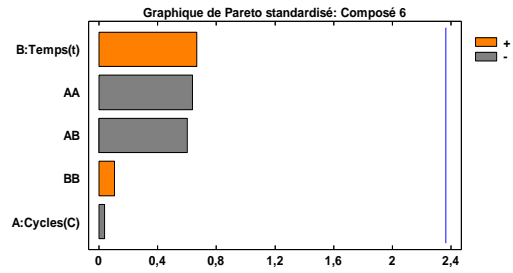
Les diagrammes de Pareto des effets standardisés (Figure. IV. 6, Figure. IV. 7) représentent l'influence des différents effets significatifs par ordre d'importance de toutes les variables (linéaires, quadratiques et interactions entre variables). La ligne verticale sur le graphique représente la limite entre les effets significatifs et non significatifs sur la variable de réponse étudiée. Non avons choisis un niveau de confiance de 95%. La longueur des barres est proportionnelle à la valeur absolue de l'amplitude des effets

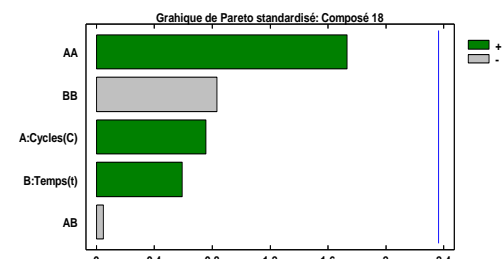
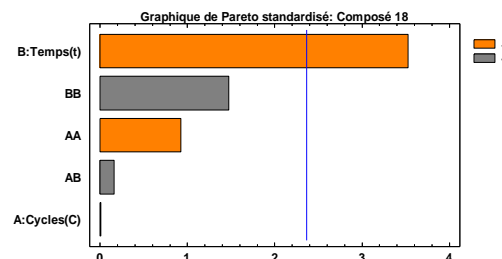
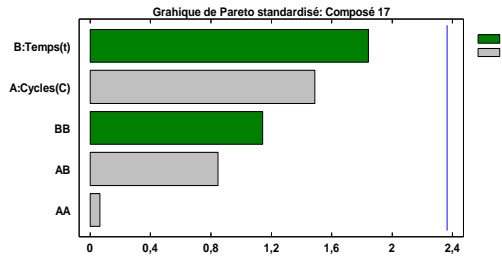
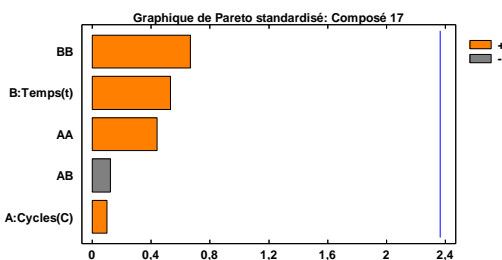
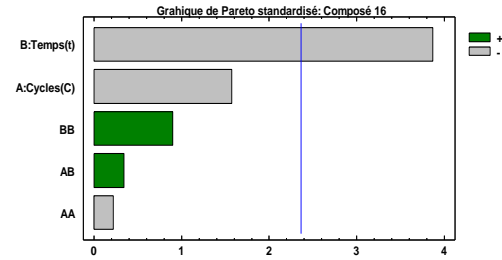
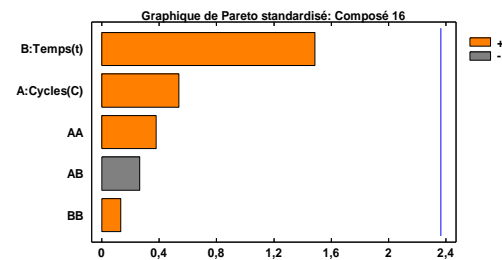
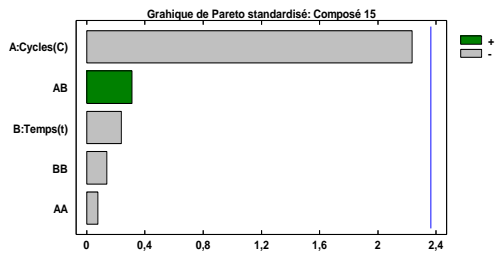
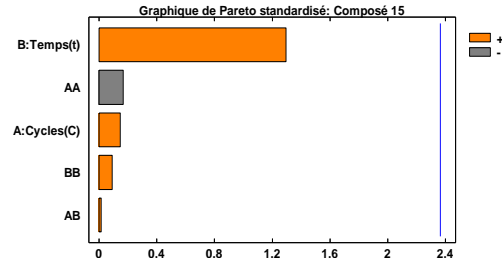
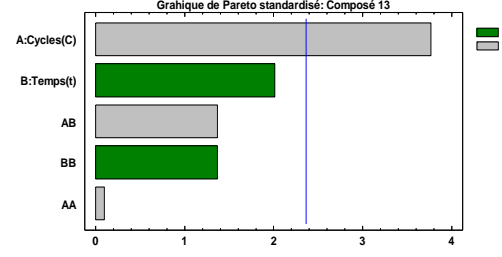
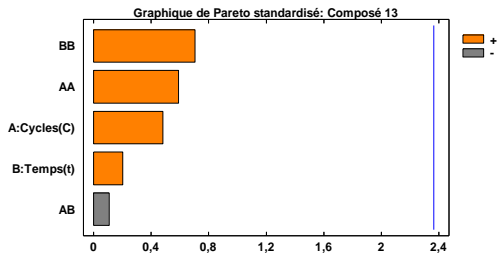
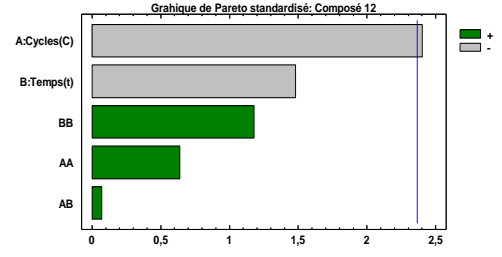
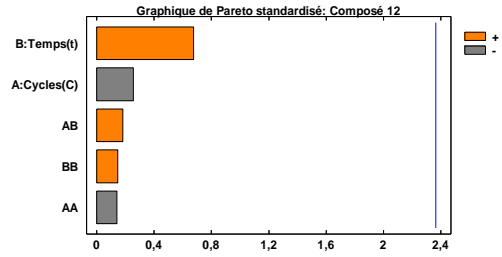
estimés des coefficients. L'analyse des diagrammes de Pareto de la matière résiduelle ; nous montre des situations très variées selon les composés, pour les composées 18, 21, 25 l'effet linéaire de temps de traitement (B) est la variable qui influence majoritairement le taux d'extraction. Pour ces mêmes composés, le facteur nombre de cycles (A) n'est pas significatif et son influence est très faible, ou négative. Tous les autres composées présentent des facteurs temps et nombre de cycles non significatifs. Les composés (1, 2, 3, 6, 8, 9, 11, 12) montrent un effet négative de nombre de cycles. Mais le facteur temps de traitement prédomine (3, 4, 15, 16, 20, 22, 23). Il faut noter un niveau très faible, pour les deux facteurs, pour les composés (9, 13).

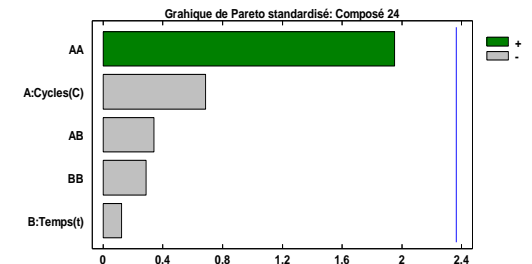
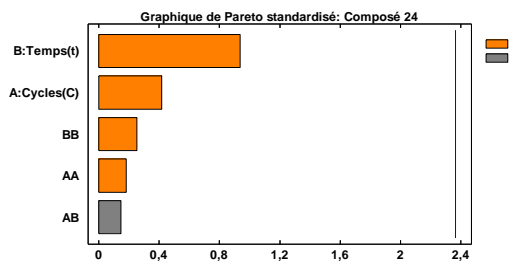
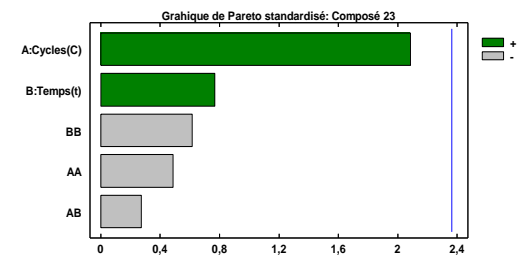
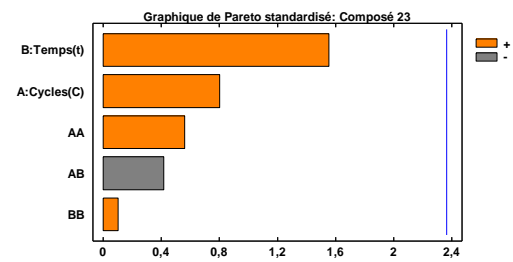
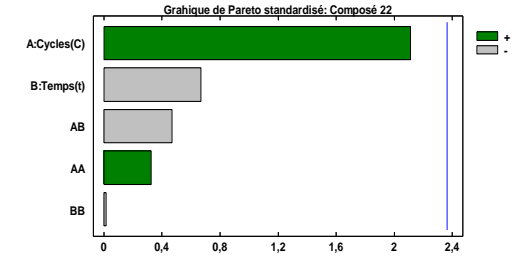
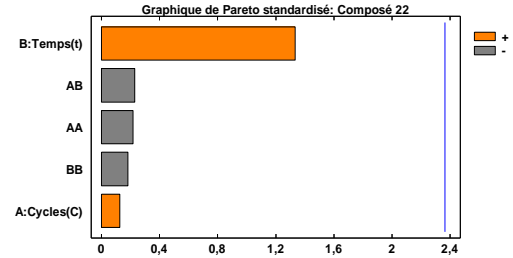
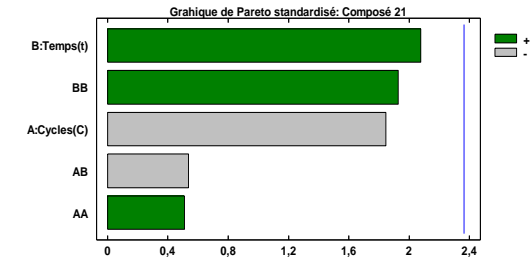
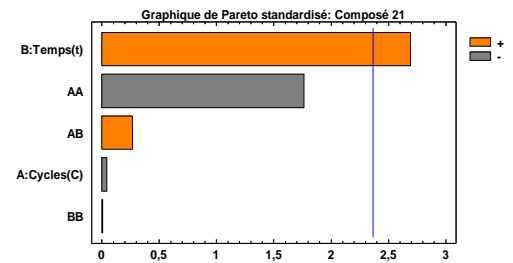
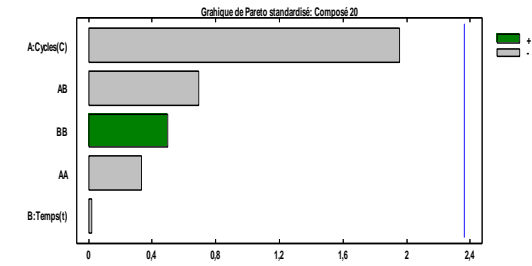
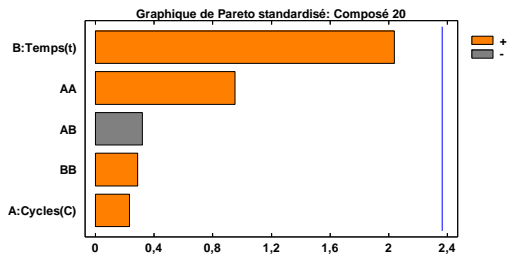
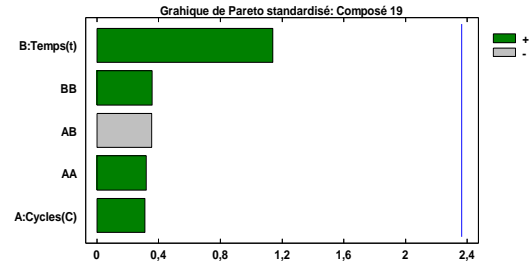
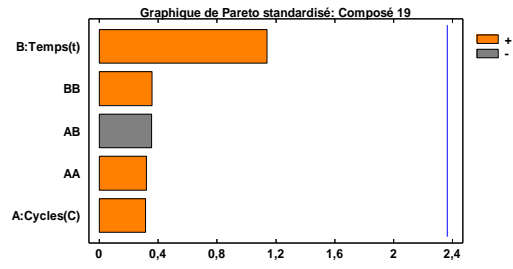
Pour l'extrait, les mêmes constatations ont été établies, des situations très variées selon les composés, les facteurs temps et nombre de cycles sont significatifs uniquement pour les composés (3, 6, 10, 16, 25) et (4, 12, 13) respectivement, avec des effets négatives sauf pour le composé 4 et 25. Ils ne sont plus significatifs dans les autres cas.

Les résultats de traitement et d'extraction de l'huile essentielle du bois de santal par micro-DIC montrent que les deux paramètres, temps de traitement et nombre de cycles n'ont pas d'influence sur les réponses choisies. Ces paramètres étaient appropriés pour représenter les aspects mécaniques et thermiques du processus DIC. D'une part, les effets thermiques sont représentés par la durée totale du traitement. D'autre part, l'aspect mécanique, illustré par la chute de pression, a été caractérisé par le nombre de cycles (nombre de chutes de pression). Ces résultats peuvent être expliqués par la saturation des fibres du bois en eau, dans la chambre de traitement. En effet, l'effet thermomécanique de la DIC peut se limiter à une couche de l'eau existante à la surface ; par conséquent, le cœur des cellules n'est pas nécessairement atteint, et l'extraction des molécules volatiles est difficile. Cette constatation a également été faite par Mellouk et al. [158]. Lors d'une étude de l'extraction par DIC de volatils issus de bois de chêne. Il y est mentionné que l'eau se trouve sous trois formes différentes : eau libre et vapeur d'eau à l'intérieur des cellules et eau liée sur la structure externe de la cellule. L'humidité à laquelle la structure externe est saturée en eau alors que l'intérieur de la cellule est partiellement vide est notée comme étant le point FSP (fiber saturation point). Au-delà de ce point, la présence d'eau sur la structure externe de la cellule empêche la vapeur d'eau d'atteindre l'intérieur des cellules ce point correspond à une humidité variant entre 30 % et 45 % [320]. Dans le cas du bois de santal la teneur en eau de la matière résiduelle après traitement par micro-DIC varie entre 67 et 70% ce qui dépasse largement la limite de saturation du bois quel que soit le point de traitement. A cet effet nous avons jugé inutile de présenter les résultats des effets séparés, de surface de réponses et le modèle mathématique, obtenus sur les échantillons traités par micro-DIC, et nous avons focalisé notre effort de recherche sur le procédé DIC avec des traitements réalisés sur le réacteur DIC-MP capable de réduire la grande condensation de la vapeur.









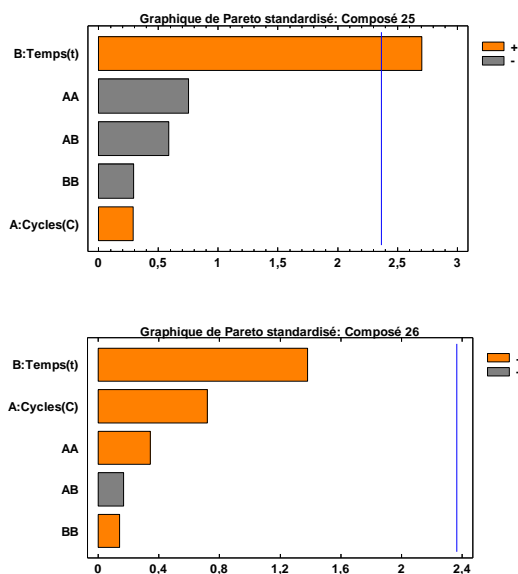


Figure. IV. 6. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : Résidu (Micro-DIC).

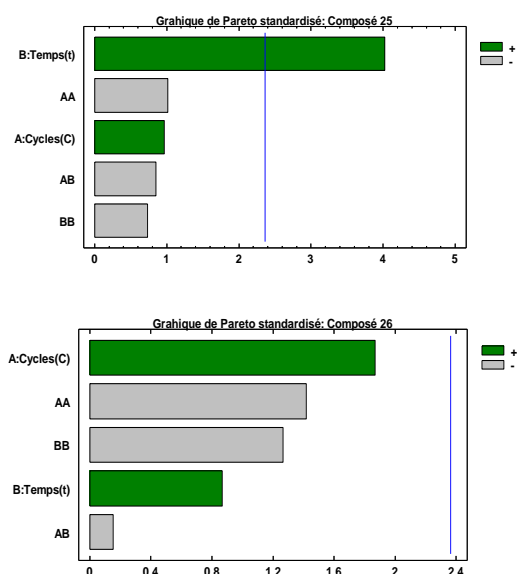


Figure. IV. 7. Diagramme des effets conjugués sur la teneur relative : Extrait (Micro-DIC).

IV.2.2. Extraction de l'huile essentielle du bois de santal par DIC-MP

IV.2.2.1. Composition des extraits et de la matière résiduelle

Les extraits et les résidus obtenus après traitement par DIC-MP ont été analysés par micro extraction sur phase solide (SPME) couplée au (GC/MS) dont les conditions opératoires ont été détaillées dans le chapitre précédent. 27 composés identiques à la matière première ont été identifiés à des concentrations différentes selon les paramètres opératoires DIC suivant un plan d'expérience. L'analyse SPME-GC/MS démontre que les extraits de DIC peuvent être assimilés aux huiles essentielles du bois de santal vu l'existence d'une large gamme de molécules et de groupes de molécules qui sont également présent lors de l'extraction par hydrodistillation.

IV.2.2.2. Effets de nombre de cycles et du temps de traitement sur chaque molécules

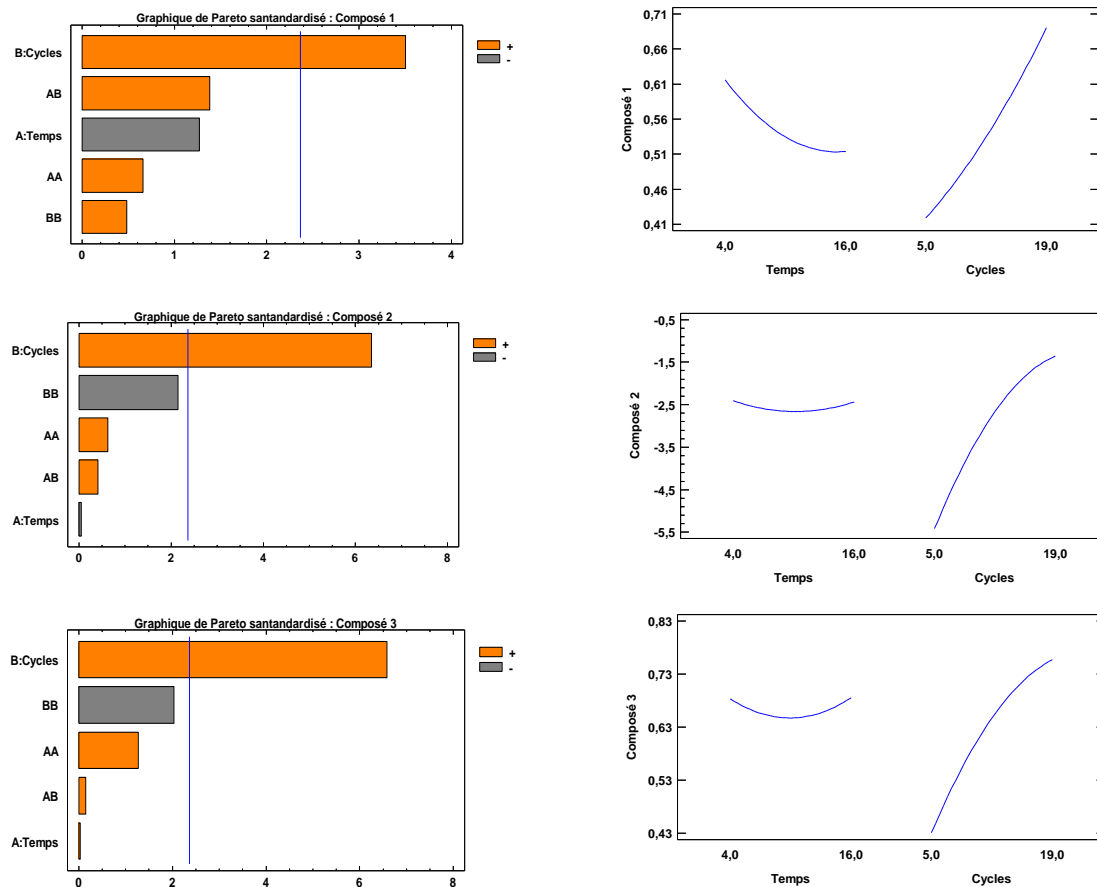
Afin d'étudier l'effet des paramètres temps de traitement et nombre de cycles dans le cas d'extraction par DIC-MP, nous avons appliqué le même plan d'expérience (Tableau. III.5). Le taux d'extraction et l'aire des pics, déterminées sur chaque résidu solide et extrait liquide ont été considéré comme les paramètres de réponse.

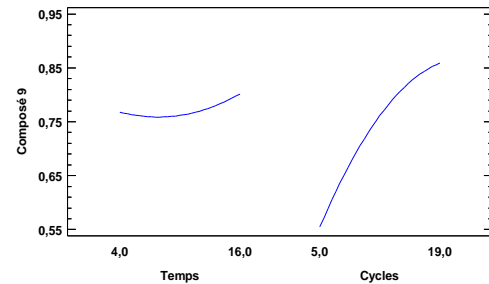
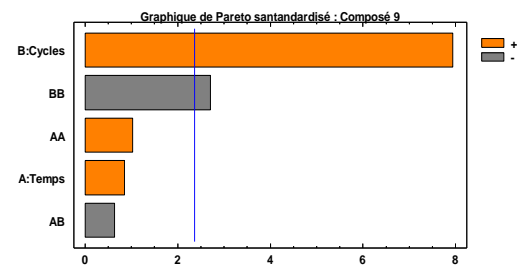
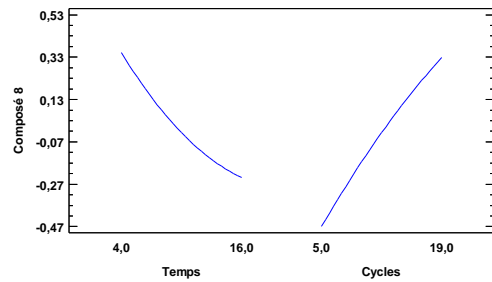
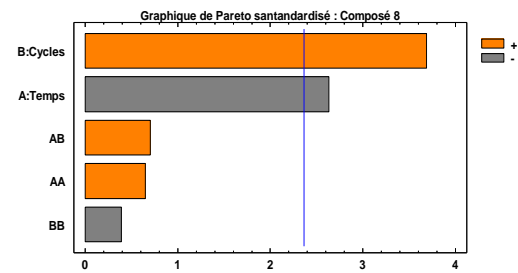
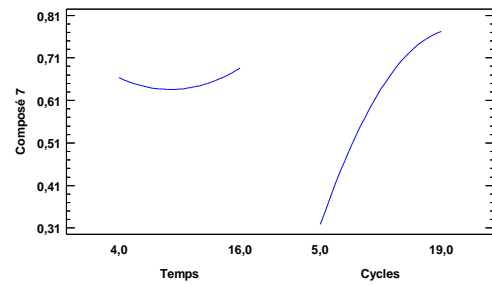
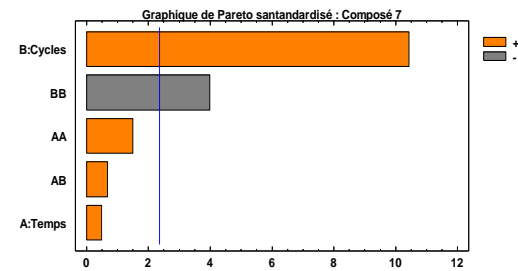
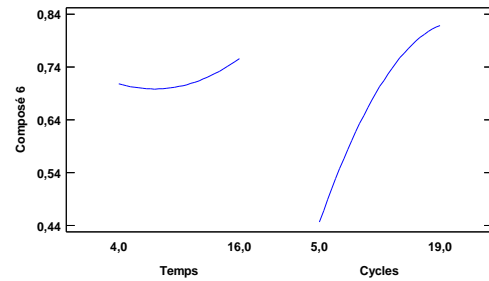
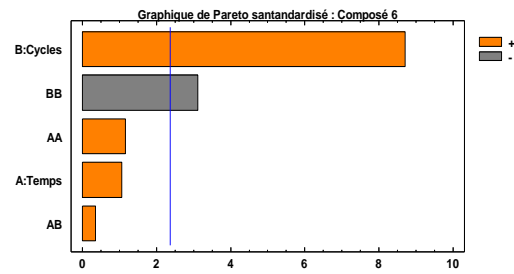
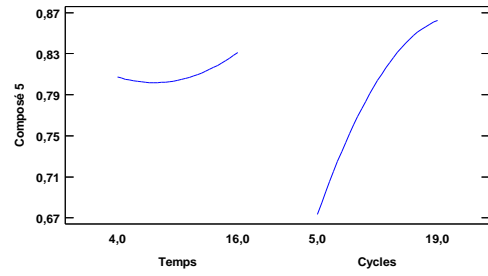
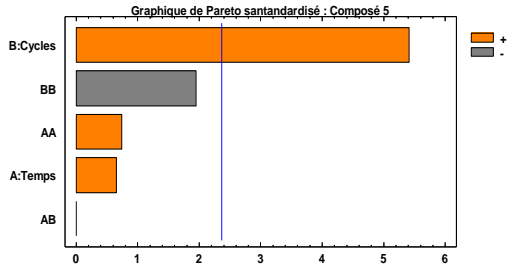
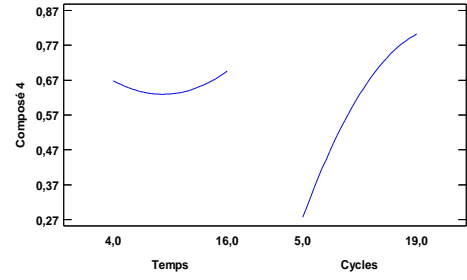
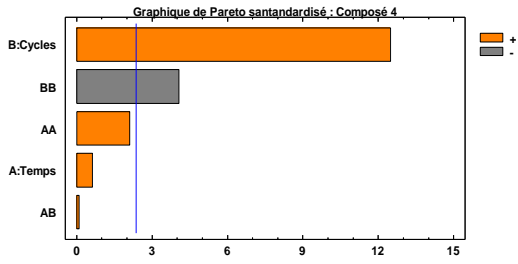
Matière résiduelle

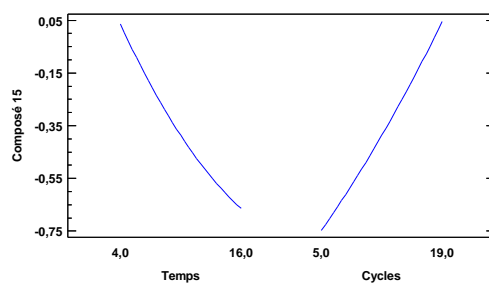
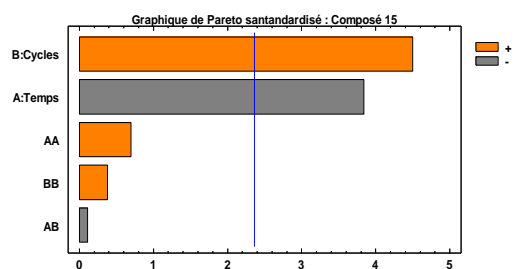
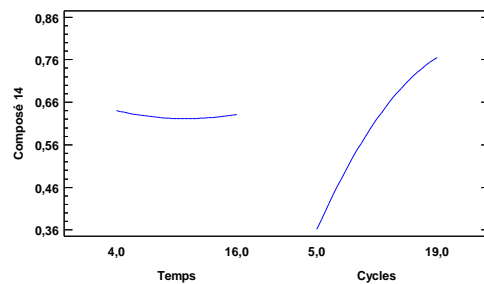
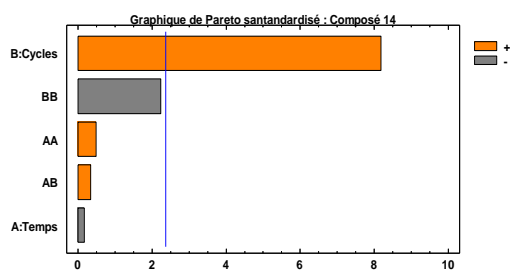
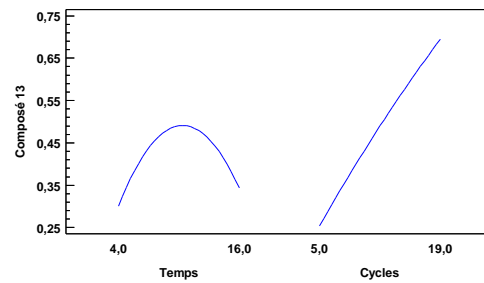
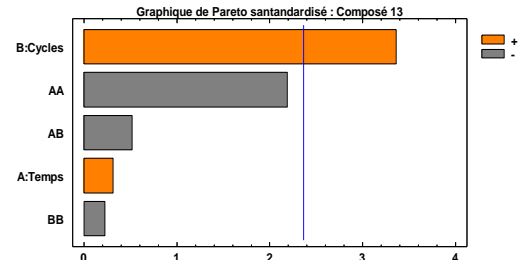
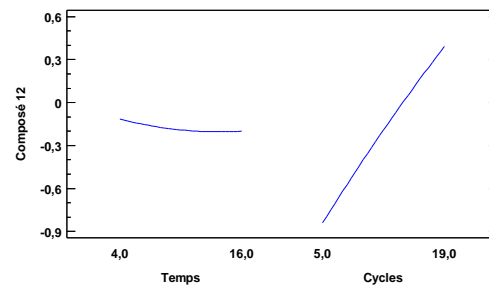
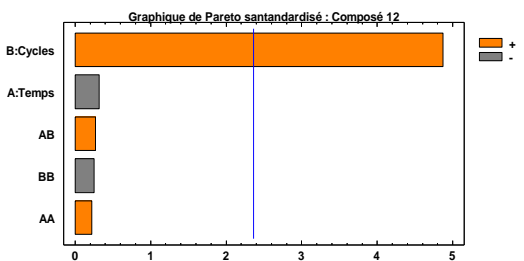
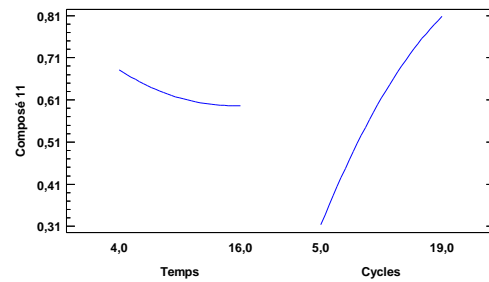
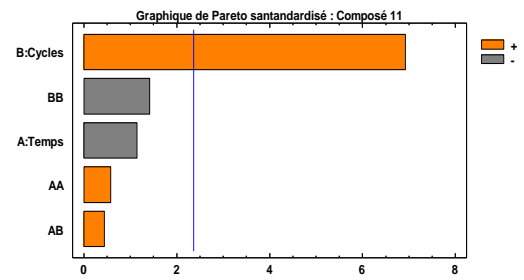
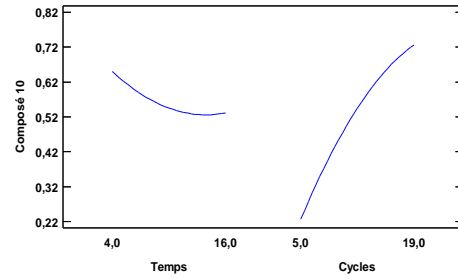
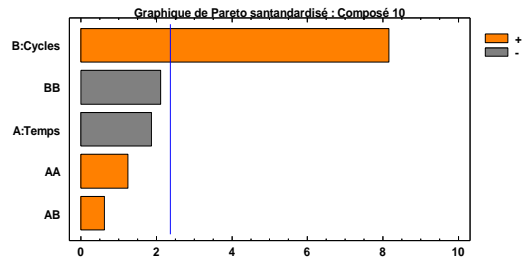
Les diagrammes de Pareto standardisé de chaque molécule identifiée dans la matière résiduelle (Figure. IV. 8), montrent que l'effet principal en termes de taux d'extraction de volatils est le nombre de cycles qui dépasse largement le niveau de confiance chois

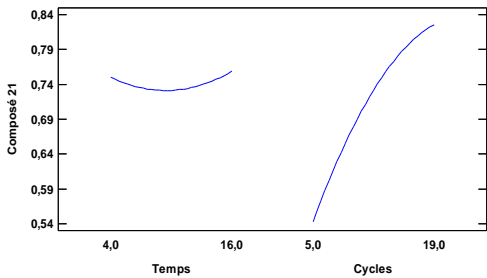
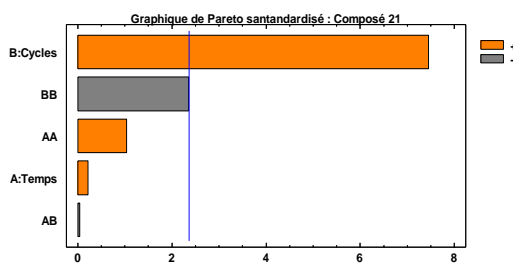
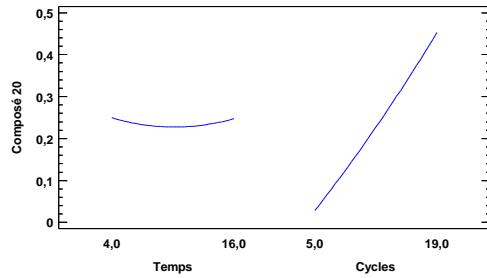
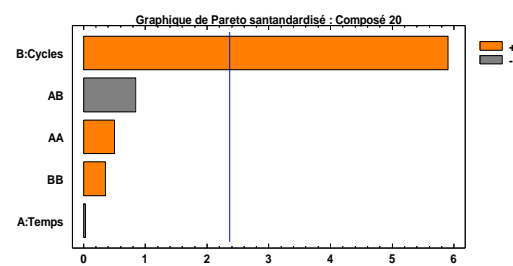
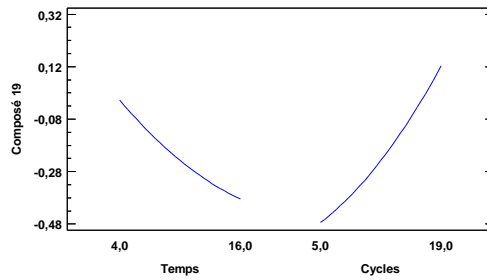
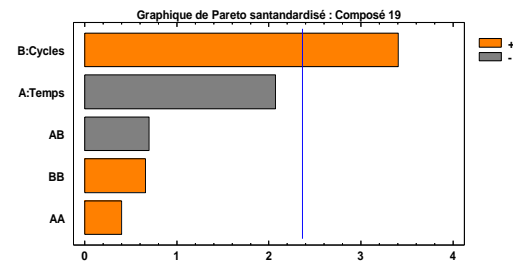
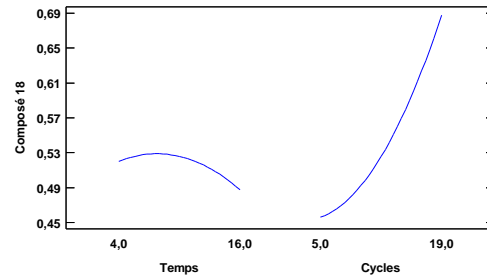
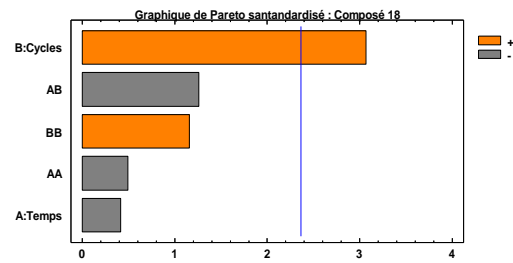
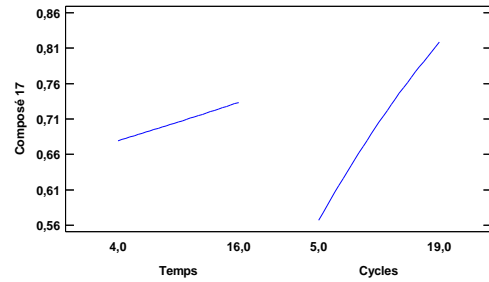
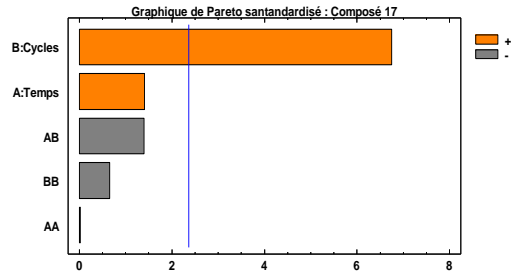
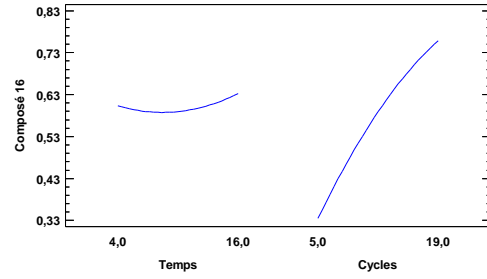
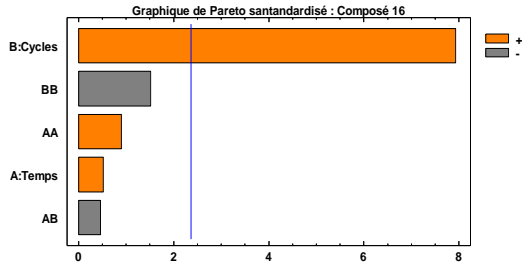
(95%). Pour tous les composés nous observons une plus grande influence de ce paramètre, et son influence est toujours significative, pour ces mêmes composées, le facteur temps de traitement n'est jamais significatif et son influence est plus au moins élevée selon les composé, excepte les composés 8 et 15 ou la durée du traitement est aussi un paramètre significatif.

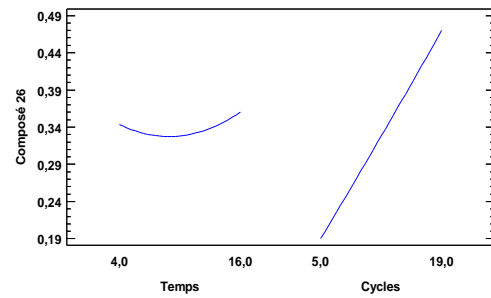
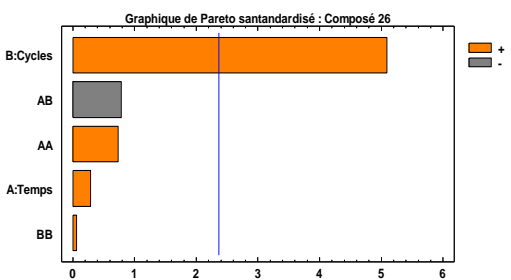
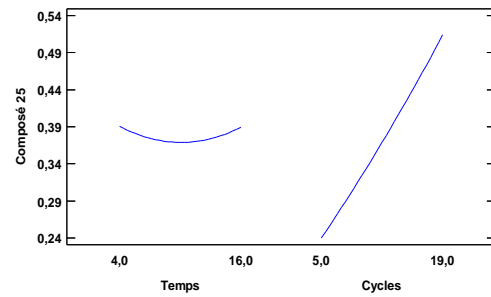
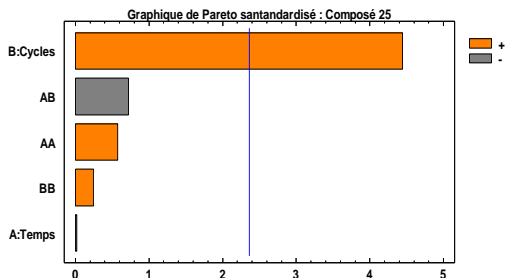
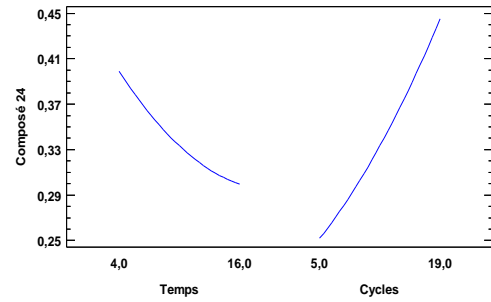
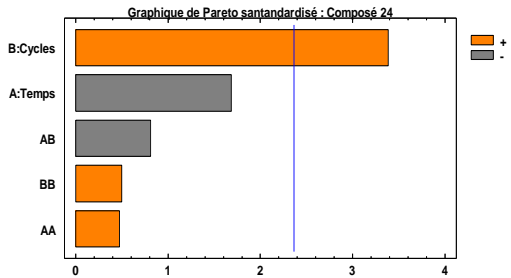
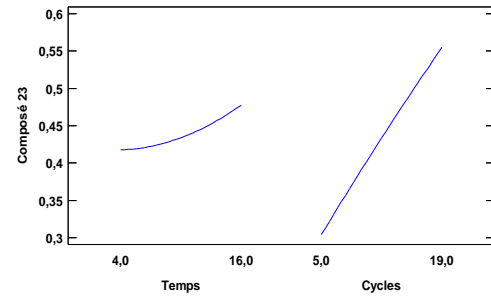
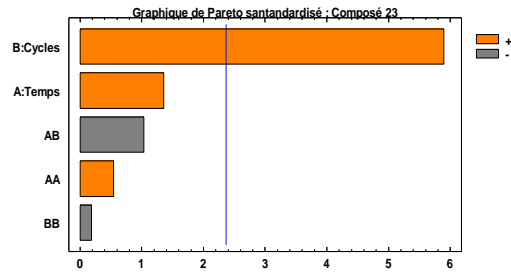
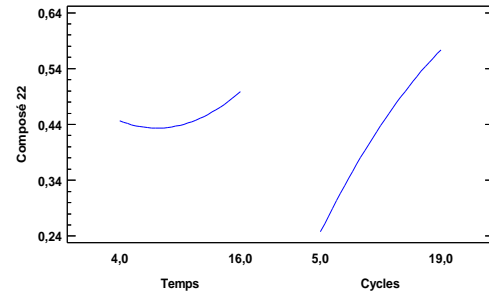
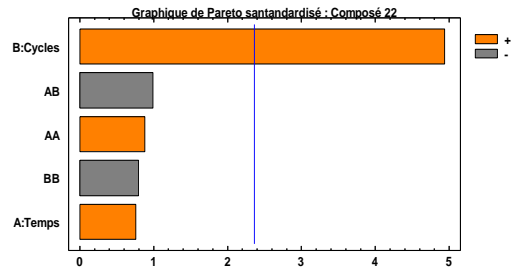
Les effets séparés (Figure. IV. 9) représentent l'évolution des taux d'extraction de chaque molécule de la matière résiduelle traitée par DIC, en fonction du temps et de nombre de cycles. Ces figures prouvent que plus le nombre de cycles est important, plus l'aptitude à l'extraction est élevée. Ceci peut être expliqué par l'amélioration de la diffusion à la haute pression et à haute température et aussi par l'effet mécanique qui grandit avec la pression et qui cause l'éclatement de la structure du produit traité [146]. Le temps total de traitement a un effet négatif ou négligeable sur la disponibilité des molécules. Il serait essentiel de noter que la diminution de la disponibilité d'une molécule traduise plutôt la dégradation hydro-thermique possible de cette molécule.











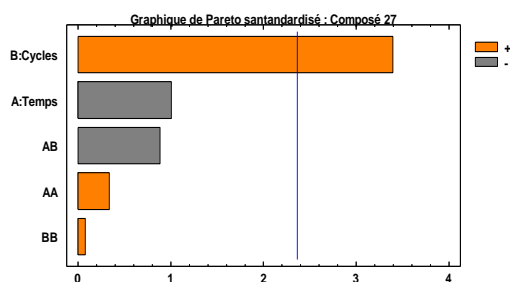


Figure. IV. 8. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : résidu (DIC-MP).

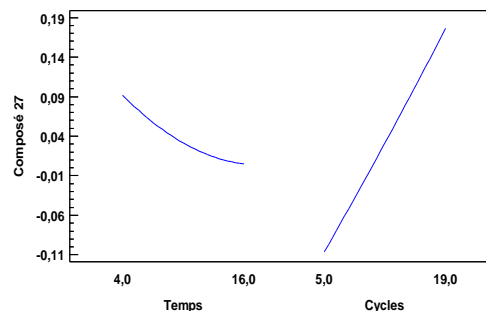


Figure. IV. 9. Les effets séparés de temps de traitement et nombre de cycles : résidu (DIC-MP).

IV.2.2.3. Modélisation et surfaces de réponses-Résidu

La méthodologie des surfaces de réponses a permis de modéliser l'aptitude à l'extraction de molécules volatiles du bois de santal traité par DIC-MP sous la forme d'une équation mathématique. La relation mathématique obtenue à partir du logiciel Statgraphics est une équation polynomiale du second degré représentant l'effet quantitatif des variables et leurs interactions sur la réponse obtenue expérimentalement. Le logiciel Statgraphics calcule les coefficients de régressions pour chaque variable (t) et (C), interactions (tC) et effet quadratique (t²) et (C²).

Taux d'extraction composé 1 = (74,6447 - 0,46857×t - 0,850012×C + 0,0832865×t² + 0,181144×t×C + 0,0405005×C²)%

Taux d'extraction composé 2 = (-706,237 - 0,186426×t + 0,601414×C + 0,00651347×t² + 0,004464×t×C - 0,0148355×C²)%

Taux d'extraction composé 3 = (32,7822 - 2,19068×t + 4,81361×C + 0,102816×t² + 0,0122406×t×C - 0,108793×C²)%

Taux d'extraction composé 4 = (4,57253 - 2,7402×t + 8,09706×C + 0,144014×t² + 0,00703253×t×C - 0,184431×C²) %

Taux d'extraction Composé 5 = (55,8707 - 0,642695×t + 3,11279×C + 0,0420462×t² - 0,000171212×t×C - 0,0734641×C²) %

Taux d'extraction composé 6 = (25,0792 - 1,52384×t + 5,82852×C + 0,0803753×t² + 0,0256269×t×C - 0,143033×C²)%

Taux d'extraction composé 7 = (12,6737 - 25,2946×t + 7,21783×C + 0,106051×t² + 0,0493082×t×C - 0,186506×C²)%

Taux d'extraction composé 8 = (18,8734 - 12,6055×t + 5,3207×C + 0,229804×t² + 0,257988×t×C - 0,0915283×C²)%

$$\text{Taux d'extraction composé 9} = (32,6416 - 0,508272 \times t + 5,27322 \times C + 0,0642877 \times t^2 - 0,0414321 \times t \times C - 0,111974 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 10} = (21,7249 - 4,23671 \times t + 6,26695 \times C + 0,123895 \times t^2 + 0,0642362 \times t \times C - 0,139593 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 11} = (23,5193 - 2,67435 \times t + 5,61625 \times C + 0,0667431 \times t^2 + 0,053116 \times t \times C - 0,109341 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 12} = (-104,425 - 3,91859 \times t + 9,28189 \times C + 0,0922843 \times t^2 + 0,114367 \times t \times C - 0,0679129 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 13} = (-57,5505 + 11,105 \times t + 5,06643 \times C - 0,00468135 \times t^2 - 0,11555 \times t \times C - 0,0317737 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 14} = (18,453 - 1,20471 \times t + 5,46461 \times C + 0,0394632 \times t^2 + 0,028473 \times t \times C - 0,119227 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 15} = (-21,7876 - 9,43461 \times t + 4,26458 \times C + 0,200415 \times t^2 - 0,0336209 \times t \times C + 0,0718621 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 16} = (10,5574 - 0,836645 \times t + 5,53567 \times C + 0,0786963 \times t^2 - 0,0413786 \times t \times C - 0,0873768 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 17} = (30,4321 + 1,47493 \times t + 3,29749 \times C + 0,00145346 \times t^2 - 0,0878714 \times t \times C - 0,0262475 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 18} = (23,6316 + 0,0287569 \times t + 1,00354 \times C - 0,0607432 \times t^2 - 0,160794 \times t \times C + 0,0939951 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 19} = (-38,8177 - 2,95995 \times t + 3,33151 \times C + 0,115564 \times t^2 - 0,207344 \times t \times C + 0,12547 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 20} = (-15,9568 + 0,0419961 \times t + 3,40348 \times C + 0,0586642 \times t^2 - 0,103015 \times t \times C + 0,0273398 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 21} = (40,4475 - 1,17105 \times t + 4,34873 \times C + 0,0639274 \times t^2 - 0,29285 \times t \times C - 0,0960885 \times C^2)\%$$

$$\text{Taux d'extraction composé 22} = (-0,459213 - 0,129403 \times t + 4,79966 \times C + 0,0945132 \times t^2 - 0,110663 \times t \times C - 0,0567719 \times C^2)\%$$

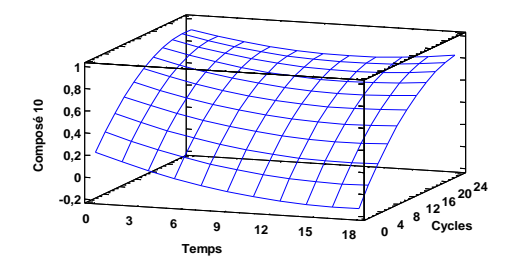
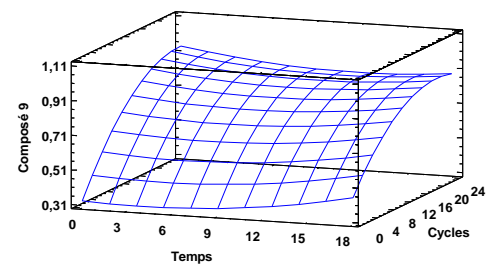
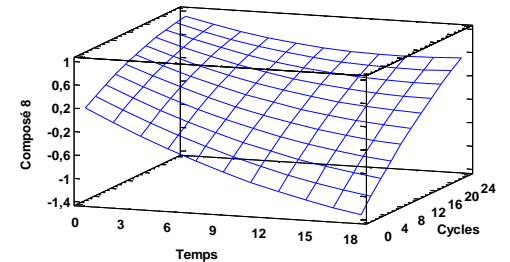
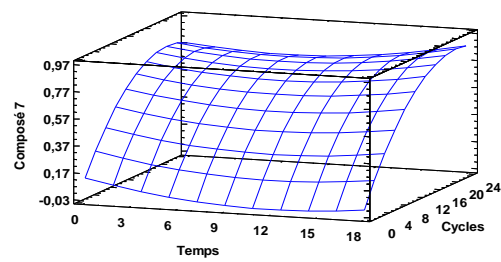
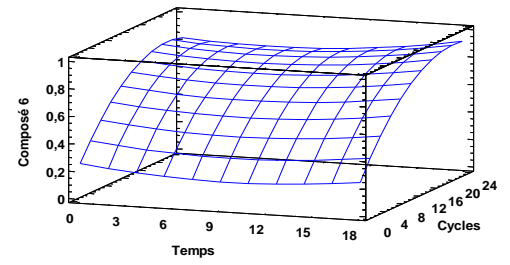
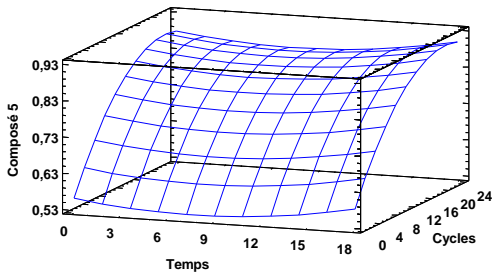
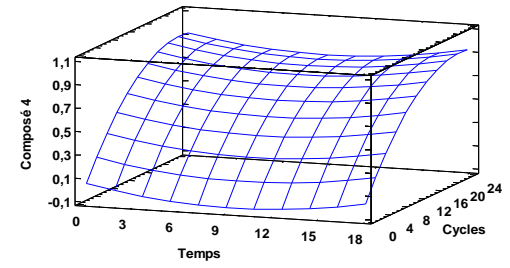
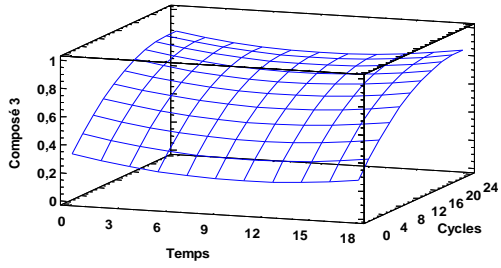
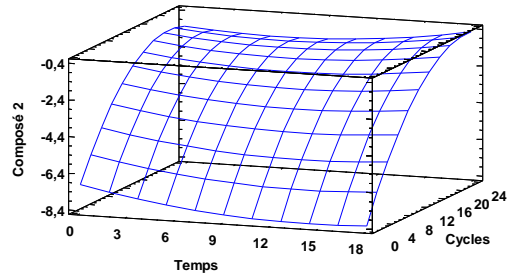
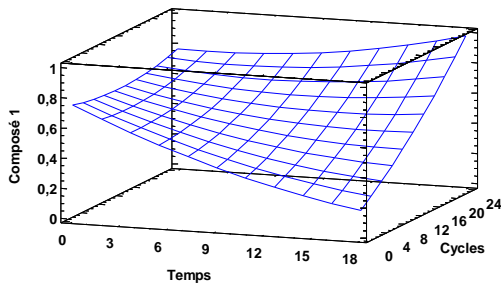
$$\text{Taux d'extraction composé 23} = (10,5824 + 0,635338 \times t + 2,73658 \times C + 0,0376164 \times t^2 - 0,0742129 \times t \times C - 0,00859122 \times C^2)\%$$

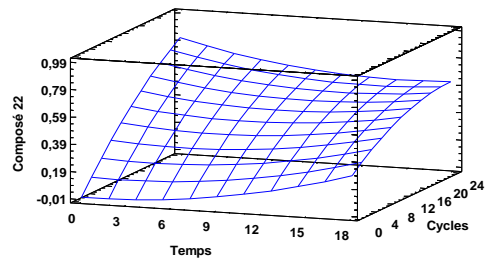
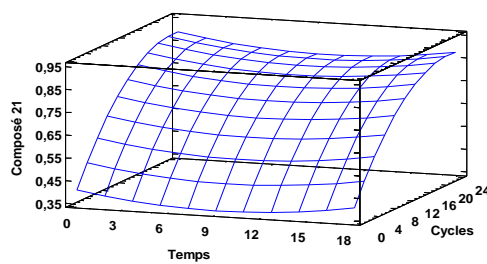
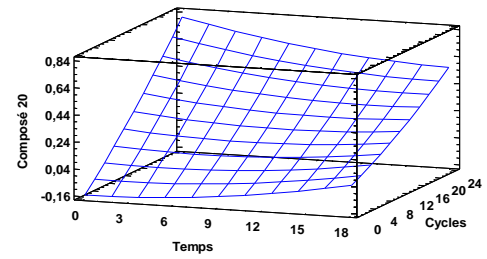
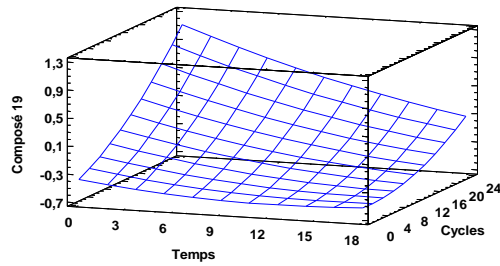
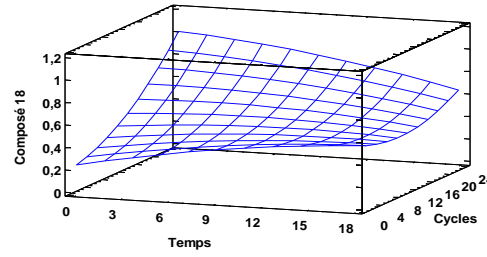
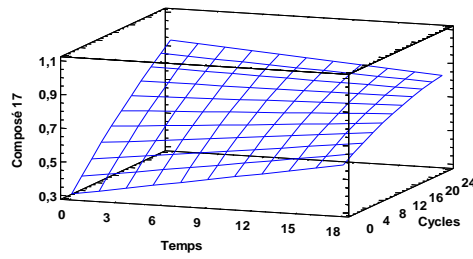
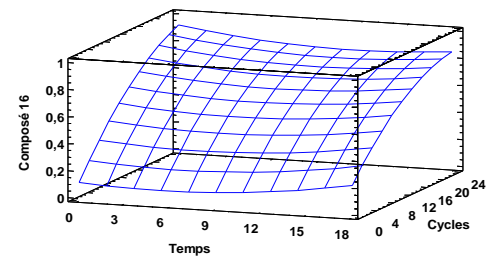
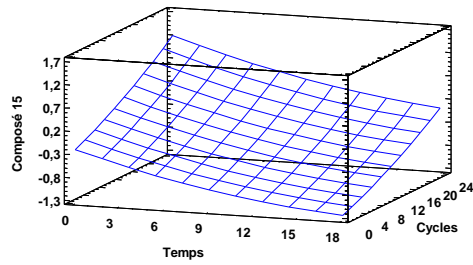
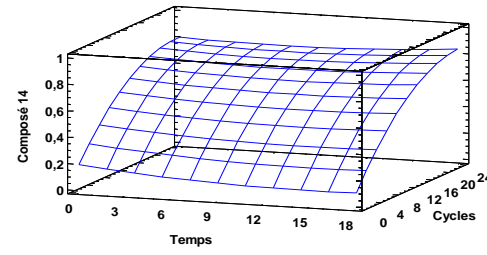
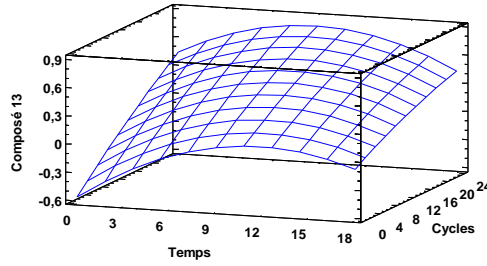
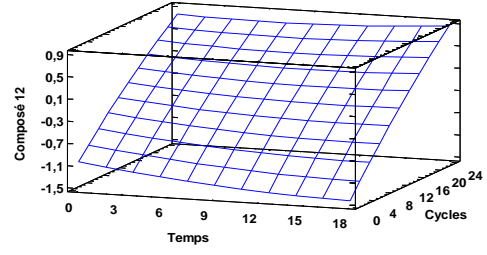
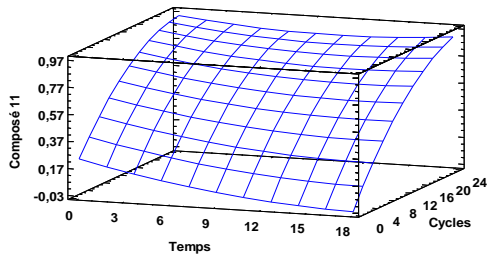
$$\text{Taux d'extraction composé 24} = (24,5279 - 0,772387 \times t + 1,42475 \times C + 0,0440903 \times t^2 - 0,0783022 \times t \times C + 0,0307953 \times C^2)\%$$

Taux d'extraction composé 25 = $(12,6808 - 0,266765 \times t + 2,31746 \times C + 0,0578924 \times t^2 - 0,0752362 \times t \times C + 0,0160972 \times C^2)\%$

Taux d'extraction composé 26 = $(58,0356 - 0,303031 \times t + 2,6417 \times C + 0,0658448 \times t^2 - 0,0731291 \times t \times C + 0,00367551 \times C^2)\%$

Taux d'extraction composé 27 = $(-23,1204 - 0,153763 \times t + 3,09487 \times C + 0,0461312 \times t^2 - 0,124405 \times t \times C + 0,00701654 \times C^2)\%$





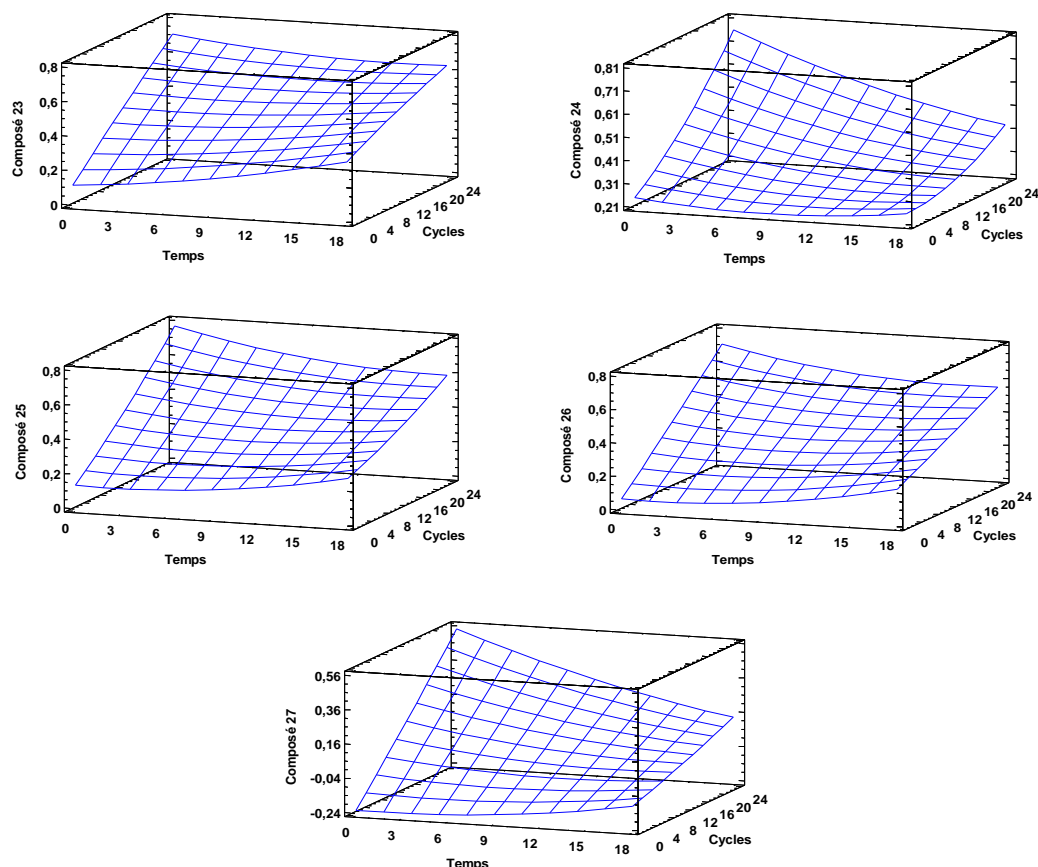


Figure. IV. 10. Surfaces de réponse : résidu (DIC-MP)

Les différents graphiques de surface de réponses confirment que le nombre de cycles est l'effet linéaire le plus influent sur le taux d'extraction de la majorité des composés identifiés. Le taux d'extraction augmente parallèlement au nombre de cycles, contrairement au temps de traitement qui présente généralement un effet négligeable ou légèrement négatif sur la réponse. Le coefficient R^2 nous indique le niveau de validité du modèle, plus cette valeur est élevée, plus le niveau de confiance vis-à-vis du modèle proposé est grand. Les valeurs de R^2 obtenus pour les différents composés (Tableau. IV. 5), sont largement satisfaisantes. La valeur la plus faible est de 64,82% ce qui est un niveau tout à fait acceptable.

En fonction des équations mathématiques, le logiciel Statgraphics détermine la réponse optimale que nous pouvons atteindre dans des conditions précises de la durée de traitement et de nombre de cycles qui sont également définies, et nommées respectivement temps de traitement optimal, et nombre de cycles optimal (Tableau. IV. 5).

L'analyse des résultats nous montre que pour la majorité des composés, le taux d'extraction augmente avec le nombre de cycles qui présentent un maximum pour tous les composés. La durée de traitement connaît davantage des valeurs maximales pour les composés (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 12, 14, 21). De plus nous pouvons constater que les taux

d'extraction obtenus sont très élevés, proches ou supérieurs à 70%, pour la majorité des composés. A partir du composé 23 le taux d'extraction est parfois assez faible.

Tableau. IV. 5. Valeurs des paramètres opératoires optimisées et valeurs de R² des divers composés.

Composé	Réponse optimale (%)	Nombre de C optimal	Durée de traitement optimale (min)	R ² (%)
1	89,9	22	18	70,06
2	-48,9	22	18	86,76
3	84,8	22	18	87,65
4	93,6	22	18	96,24
5	90,8	21	18	83,10
6	92,8	22	18	92,71
7	89,6	22	18	94,86
8	78,7	22	2	75,55
9	91,9	22	2	91,28
10	86,9	22	2	91,66
11	91,4	22	2	88,14
12	71,6	22	18	77,44
13	77,7	22	9	70,12
14	83,3	22	18	91,21
15	87,3	22	2	83,55
16	86,9	22	2	90,52
17	89,4	22	2	87,71
18	89,6	22	2	64,82
19	80,6	22	2	70,72
20	67,9	22	2	83,68
21	88,1	22	18	89,96
22	72,9	22	2	79,71
23	64,8	22	2	84,45
24	66,0	22	2	68,70
25	67,8	22	2	74,68
26	62,1	22	2	79,49
27	42,8	22	2	65,76

Extrait

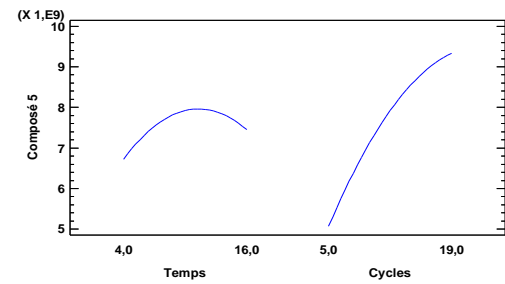
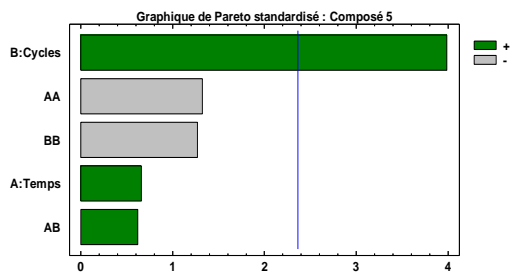
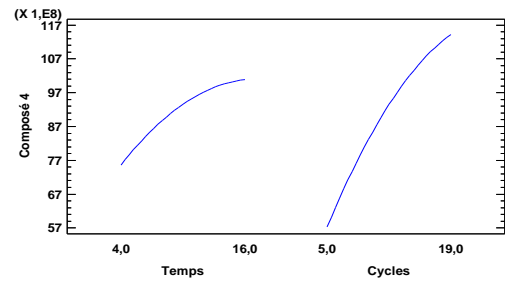
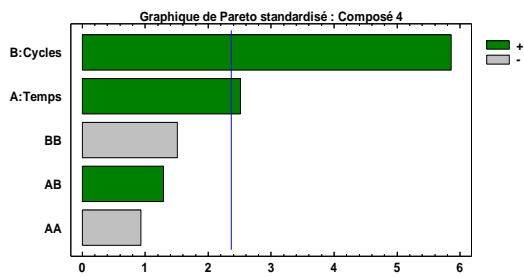
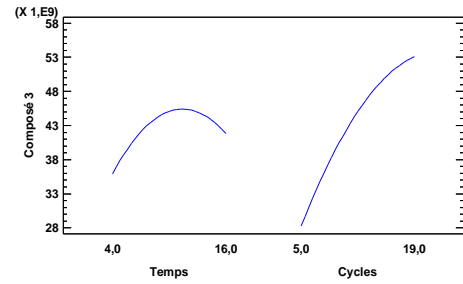
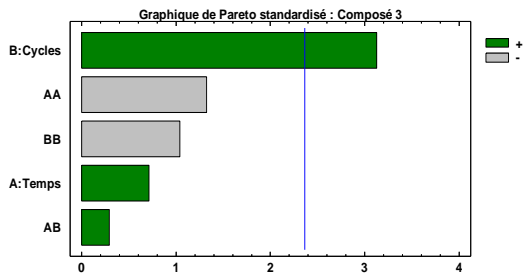
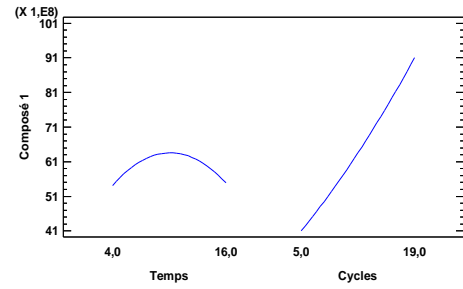
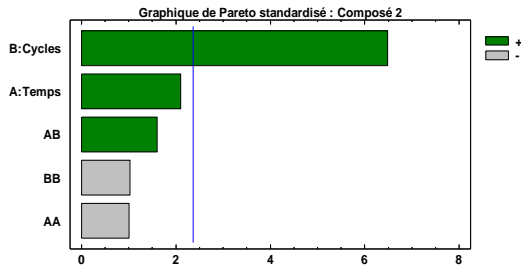
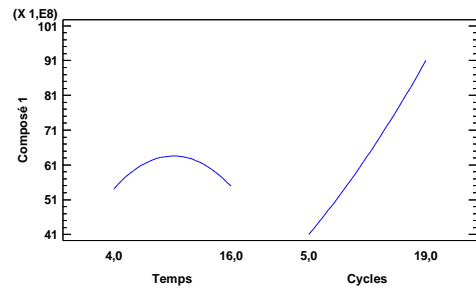
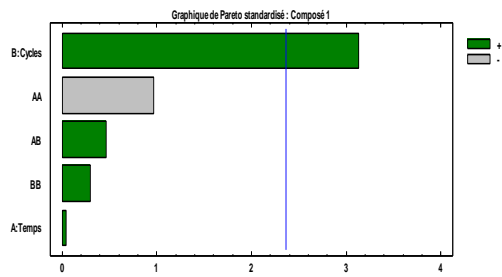
A la suite de chaque traitement DIC-MP, nous procédons à la récupération des extraits condensés dans la cuve à vide, que l'on analyse par la suite en SPME-GC/MS. L'ensemble d'expérimentation nécessite 13 points, selon le plan d'expériences factoriel que nous avons précédemment présenté, (Tableau III.5).

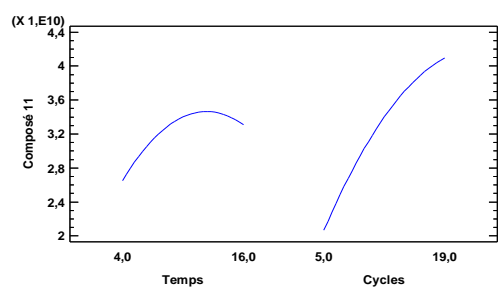
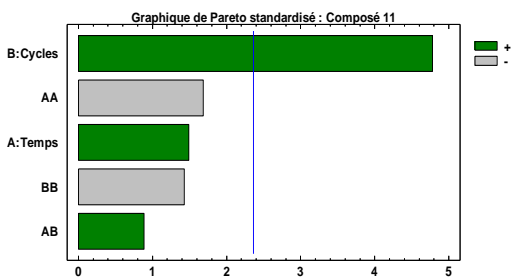
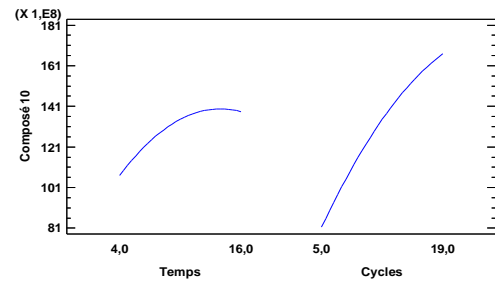
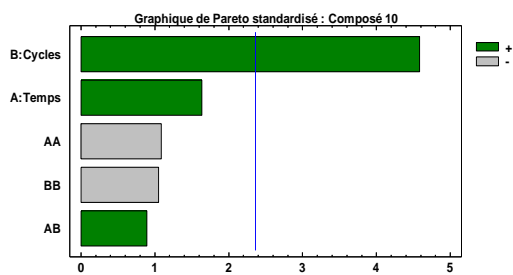
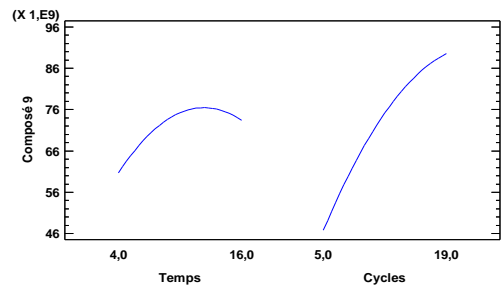
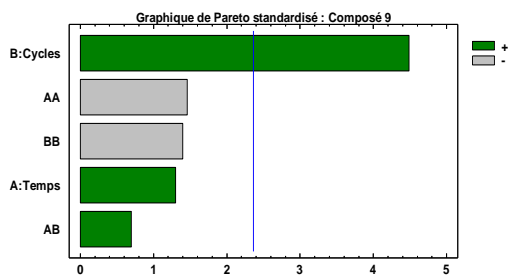
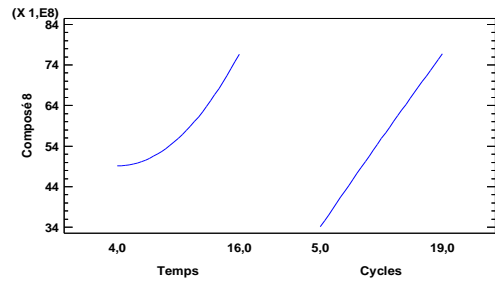
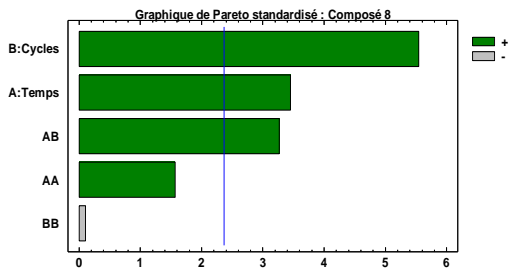
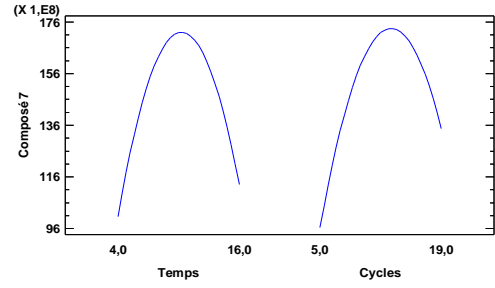
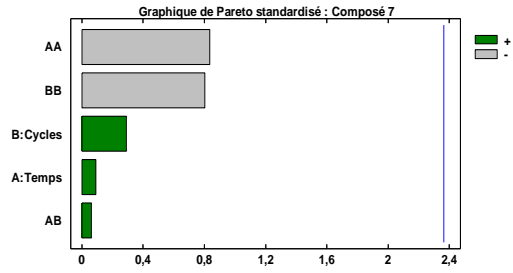
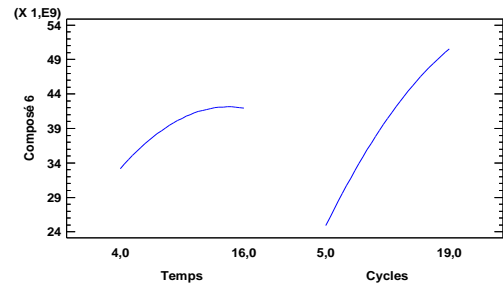
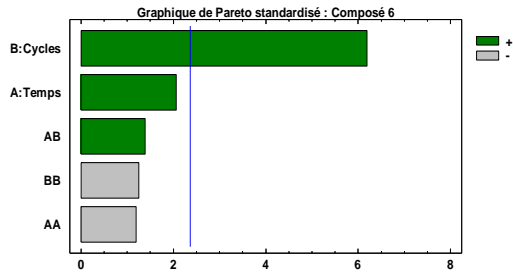
Les effets des interactions linéaires et quadratiques pour chaque composé identifié, peuvent être représentés graphiquement en un diagramme standardisé de Pareto (Figure. IV. 11) avec le logiciel statgraphics. Dans ce diagramme l'ordre dans lequel les barres sont affichées correspond à l'ordre du degré de signification de l'effet. La ligne verticale correspond à la limite de 95% indique un effet significatif statistiquement. Les

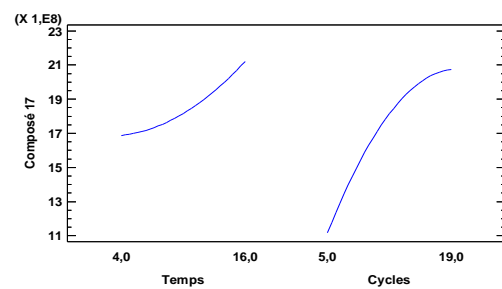
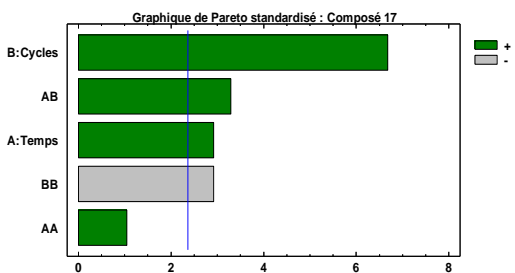
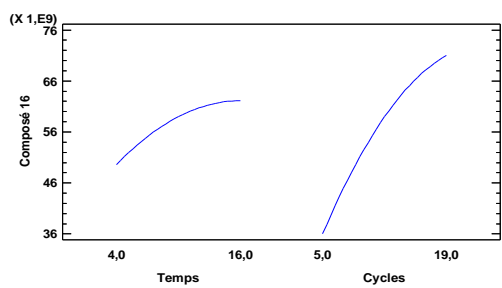
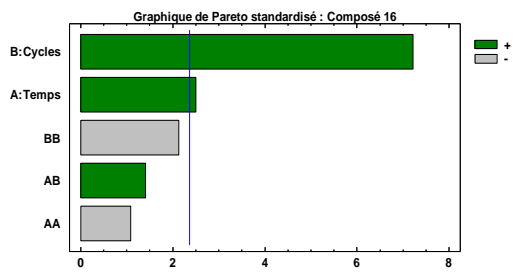
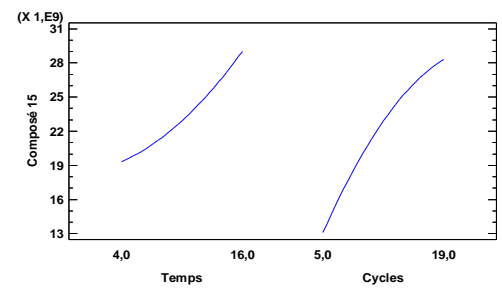
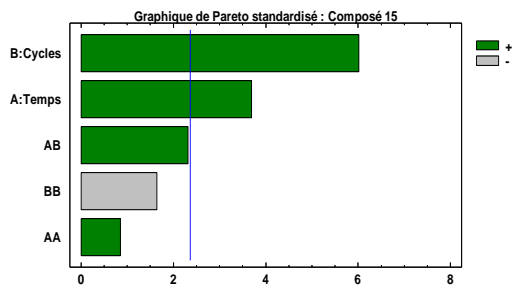
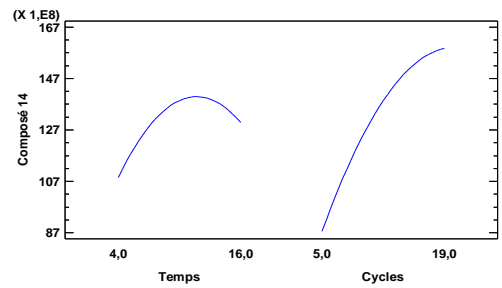
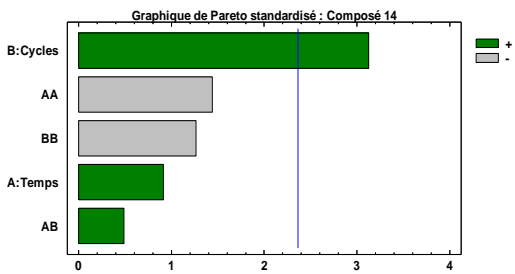
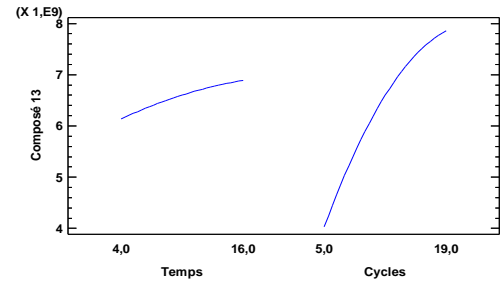
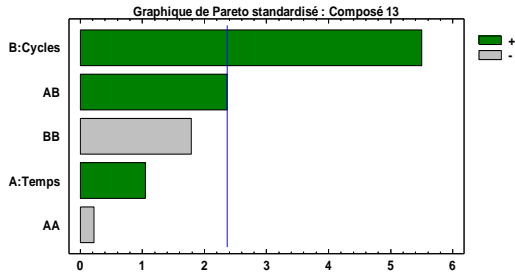
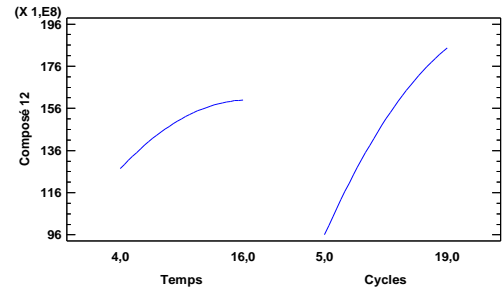
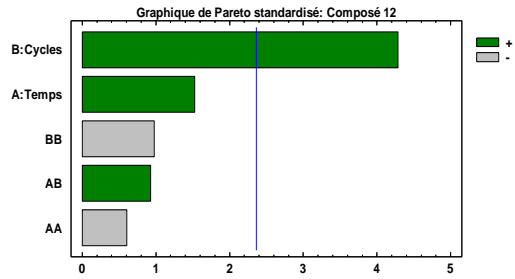
effets normalisés sont présentés d'une façon permettant une identification aisée des paramètres dans l'ordre décroissant de leur impact.

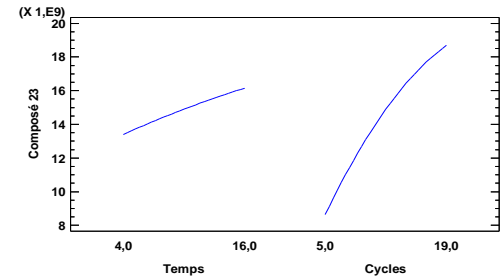
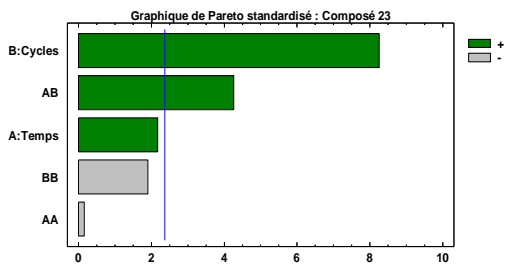
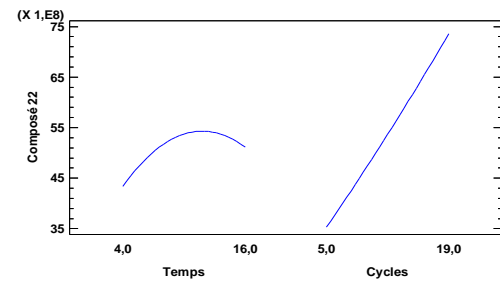
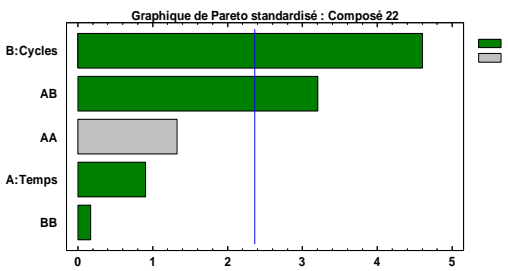
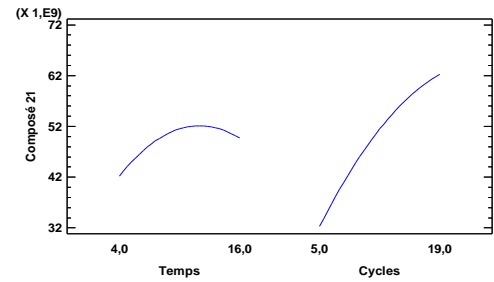
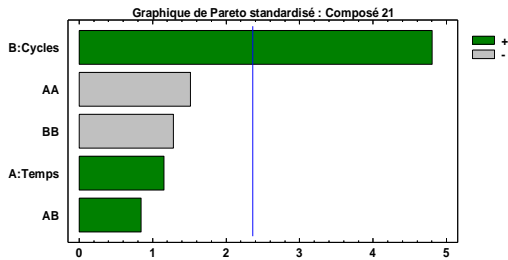
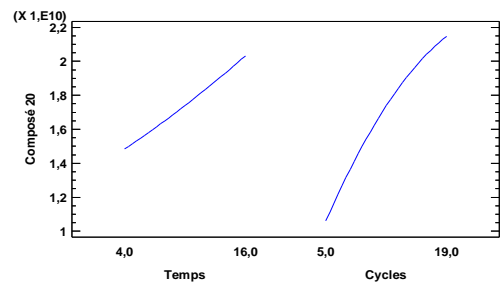
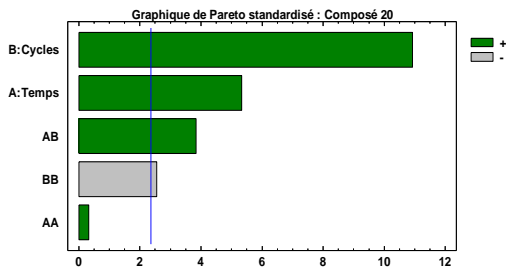
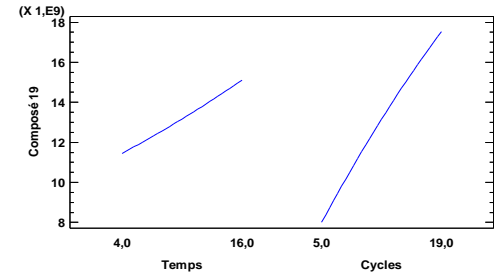
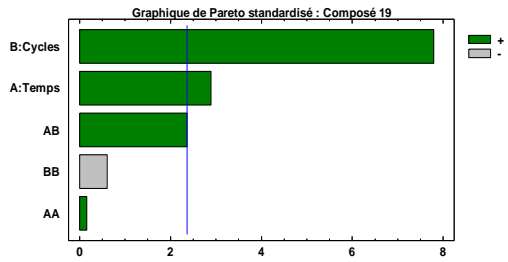
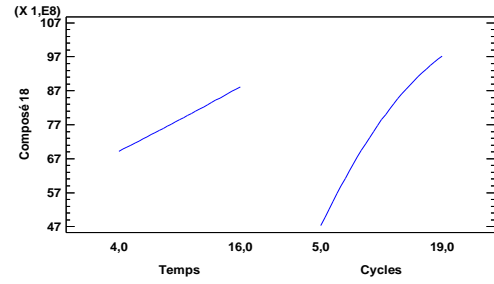
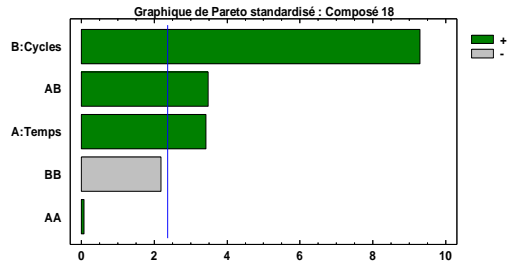
Pour la majorité des composés, le nombre de cycles est le facteur ayant la plus grande influence et son influence est toujours significative, sauf pour les composés (4, 8, 15, 16, 17, 18, 19, 20,25) ou le facteur temps est aussi significatif. L'interaction entre le temps de traitement et nombre de cycles (tC), présente également une influence importante pour les composés (8, 17,18, 19, 20, 22,23, et 25), ainsi que l'effet quadratique de nombre de cycles (C^2) pour les composés 22 et 23. Nous notons que pour le composé 7, aucun paramètre n'est significatif.

Afin d'illustrer ce résultat, nous avons séparément analysé les deux effets. La Figure. IV. 12) représente les diagrammes des effets séparés de chaque composé. Le diagramme représente l'influence positive ou négative de chaque variable sur la réponse étudiée. Tout comme observé sur les diagrammes de Pareto, pour l'ensemble des molécules, ces figures prouvent que plus le nombre de cycles est important plus la teneur relative du composé volatil est grande. Ceci est expliqué par l'autovaporisation de molécules volatiles. Il semble que sous l'effet de la détente vers le vide d'une manière quasi instantanée, la structure du bois soit modifiée et une rupture des parois cellulaires s'en suit. Par ailleurs, l'augmentation de la porosité due à une expansion de la matière traitée, permet à l'eau résiduelle chargée de composés volatils, d'être expulsée aisément vers l'extérieur où l'ensemble sera condensé dans la cuve à vide. Alors que le temps d'extraction passe pas un optimum pour l'ensemble des composés, au-delà de cette valeur, le temps d'extraction a un effet négatif, sauf pour les composés (8, 17,18, 19, 20, 22,23, et 25), ou la surface du pics continue à augmenter avec l'augmentation du temps de traitement. Pour le composé 7(β -Acoradiene), la courbe représente un déclin à partir de 10 min, nous avons attribué ce phénomène à la dégradation thermique qui n'a pas pu être illustrée analytiquement. On peut donc considérer que l'extraction directe de l'huile essentielle du bois de santal par DIC-MP, gérée essentiellement par le nombre de cycles, indépendamment du temps de traitement, est une autovaporisation des composés volatils. Certaines études ont déjà défini l'extraction de l'huile essentielle par DIC comme processus d'autovaporisation et la plupart de ces études ont permis d'identifier et quantifier les impacts relatifs de ce phénomène par comparaison avec l'évaporation [2, 160, 161, 249]. Afin de faciliter la compréhension des effets des paramètres opératoires et en l'absence d'une quantification précise de la quantité des extraits, les résultats ont été normalisés par comparaison avec la matière première pour chaque composé.









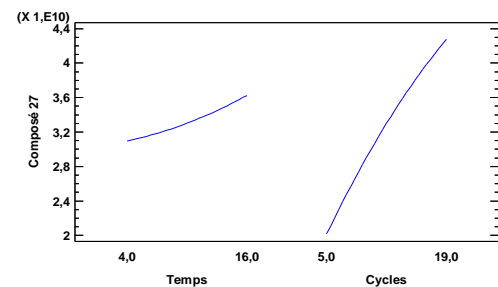
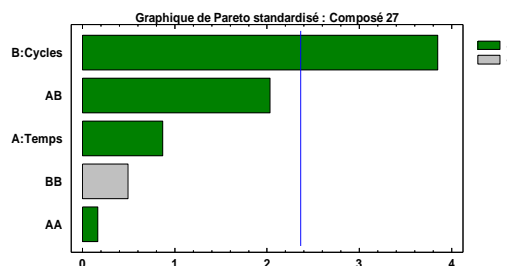
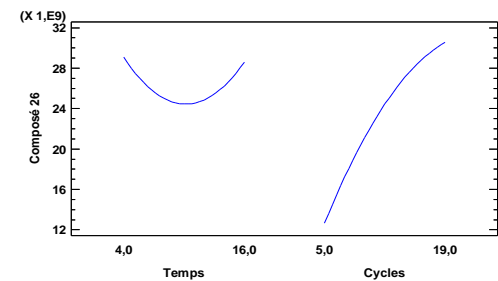
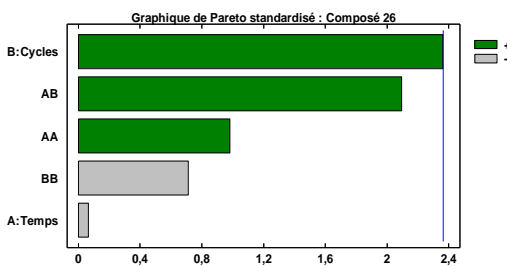
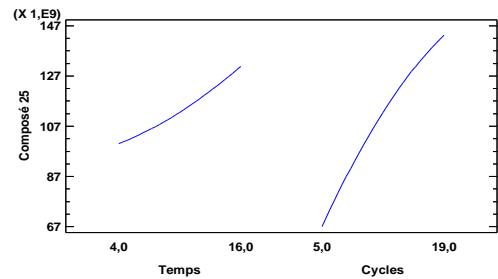
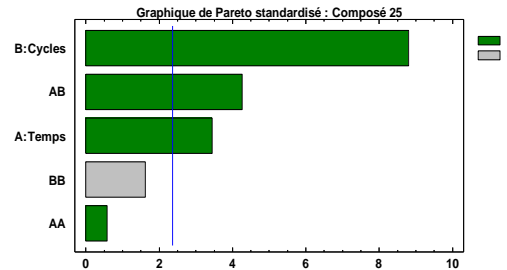
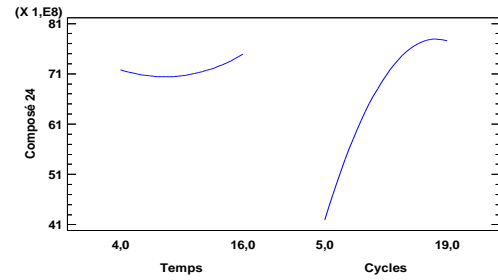
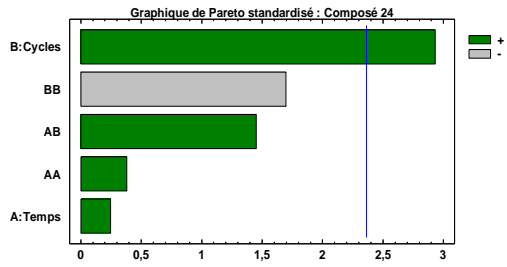


Figure. IV. 11. Diagramme des effets conjugués sur le taux d'extraction : extrait (DIC-MP).

Figure. IV. 12. Les effets séparés de temps de traitement et nombre de cycles : extrait (DIC-MP).

IV.2.2.4. Modélisation et surfaces de réponses-Extrait

Les surfaces de réponse (Figure. IV. 13) ont permis la représentation de l'effet total des paramètres de fonctionnement. L'optimisation RSM a été utilisée pour montrer l'impact des facteurs opérationnels en termes de l'aire des pics de chaque composé.

La relation mathématique obtenue avec le logiciel Statgraphics est une équation polynomiale de second ordre, représentant l'effet quantitatif de variables de processus et de leurs interactions sur la réponse choisie. Les valeurs des coefficients **C** (nombres de cycles) et **t** (temps de traitement) étaient liés à l'effet de ces variables sur la réponse. Une valeur positive représente un effet qui favorise le fonctionnement, tandis qu'une valeur

négative indique un effet antagoniste. L'interaction de ces effets obéit aux modèles suivants :

$$\text{L'aire de pics composé 1} = 1,72806e9 + 3,59459e8 \times t + 1,0963e8 \times C - 2,5154e7 \times t^2 + 1,24803e7 \times t \times C + 5,11673e6 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 2} = 2,35883e9 + 2,64273e9 \times t + 3,32908e9 \times C - 1,54372e8 \times t^2 + 8,88531e7 \times t \times C - 8,64997e7 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 3} = -6,34608e9 + 3,44415e9 \times t + 3,51719e9 \times C - 1,71584e8 \times t^2 + 3,97238e7 \times t \times C - 8,91911e7 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 4} = -1,61385e9 + 1,02296e9 \times t + 1,06677e9 \times C - 5,34489e7 \times t^2 + 1,8758e7 \times t \times C - 3,11112e7 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 5} = 5,72249e8 + 3,8885e8 \times t + 5,45298e8 \times C - 2,31399e7 \times t^2 + 1,12431e7 \times t \times C - 1,47027e7 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 6} = 8,35403e9 + 6,28457e8 \times t + 1,56336e9 \times C - 5,61642e7 \times t^2 + 9,28517e7 \times t \times C - 3,79045e7 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 7} = 6,58088e9 - 6,74056e8 \times t - 9,92655e7 \times C + 1,96457e7 \times t^2 + 4,25014e7 \times t \times C - 885051 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 8} = -1,96724e9 + 4,25825e9 \times t + 5,37502e9 \times C - 2,26934e8 \times t^2 + 1,12164e8 \times t \times C - 1,4353e8 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 9} = 5,4484e8 + 5,83435e8 \times t + 8,36837e8 \times C - 3,29429e7 \times t^2 + 2,8149e7 \times t \times C - 2,11787e7 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 10} = -2,30243e9 + 2,11643e9 \times t + 2,3837e9 \times C - 1,16803e8 \times t^2 + 6,37866e7 \times t \times C - 6,55017e7 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 11} = 3,50593e9 + 2,91715e8 \times t + 8,30303e8 \times C - 2,04885e7 \times t^2 + 3,25075e7 \times t \times C - 2,17705e7 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 12} = 1,17134e9 + 2,50389e8 \times t + 5,73996e8 \times C - 1,46937e7 \times t^2 + 2,11263e7 \times t \times C - 1,5792e7 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 13} = 3,85514e9 - 2,212e8 \times t + 3,16851e8 \times C - 2,50315e6 \times t^2 + 2,78268e7 \times t \times C - 1,34152e7 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 14} = 1,07352e10 - 1,0896e9 \times t + 1,17424e9 \times C + 3,51606e7 \times t^2 + 9,95308e7 \times t \times C - 4,50227e7 \times C^2$$

$$\text{L'aire de pics composé 15} = 1,07352E10 - 1,0896E9 \times t + 1,17424E9 \times C + 3,51606E7 \times t^2 + 9,95308E7 \times t \times C - 4,50227E7 \times C^2$$

L'aire de pics composé 16 = $7,75256e9 + 1,3825e9 \times t + 4,01681e9 \times C - 8,60239e7 \times t^2 + 1,15255e8 \times t \times C - 1,11313e8 \times C^2$

L'aire de pics composé 17 = $1,18709e9 - 1,08607e8 \times t + 9,6869e7 \times C + 2,44745e6 \times t^2 + 7,97691e6 \times t \times C - 4,51092e6 \times C^2$

L'aire de pics composé 18 = $4,02977e9 - 2,35544e8 \times t + 3,44001e8 \times C + 672384, \times t^2 + 3,16705e7 \times t \times C - 1,26779e7 \times C^2$

L'aire de pics composé 19 = $6,98226e9 - 3,45994e8 \times t + 3,83733e8 \times C + 3,14244e6 \times t^2 + 4,90159e7 \times t \times C - 8,0314e6 \times C^2$

L'aire de pics composé 20 = $7,82692e9 - 4,22939e8 \times t + 7,88296e8 \times C + 5,1945e6 \times t^2 + 6,4689e7 \times t \times C - 2,74341e7 \times C^2$

L'aire de pics composé 21 = $-2,00827e10 + 3,54837e9 \times t + 2,89307e9 \times C - 1,80436e8 \times t^2 + 1,37133e7 \times t \times C - 1,14824e8 \times C^2$

L'aire de pics composé 22 = $5,27165e9 - 1,16332e8 \times t - 2,14346e8 \times C - 1,80264e7 \times t^2 + 4,51537e7 \times t \times C + 1,52802e6 \times C^2$

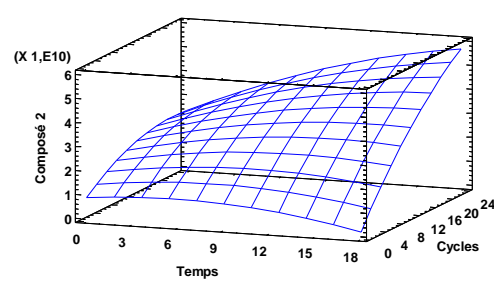
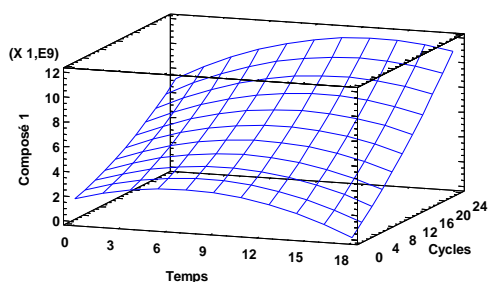
L'aire de pics composé 23 = $1,05887e10 - 7,58057e8 \times t + 4,42054e8 \times C - 3,26415e6 \times t^2 + 8,76445e7 \times t \times C - 2,50468e7 \times C^2$

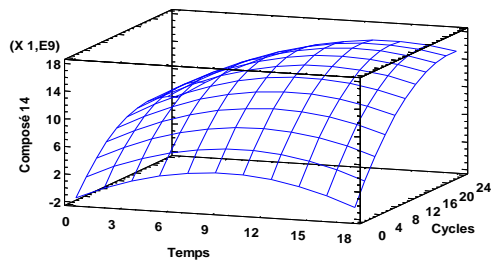
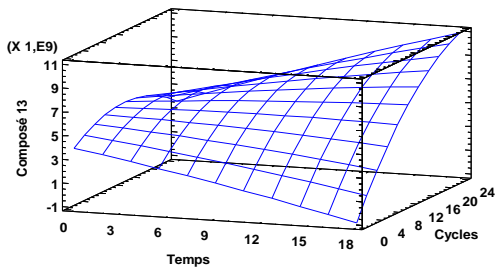
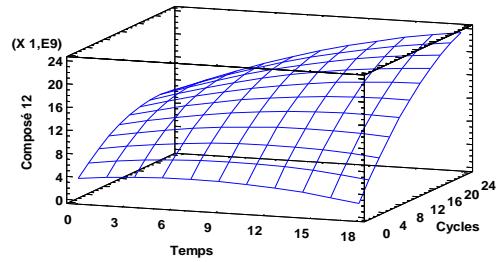
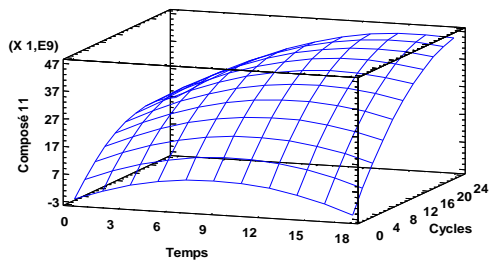
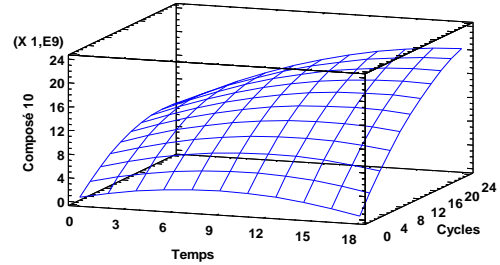
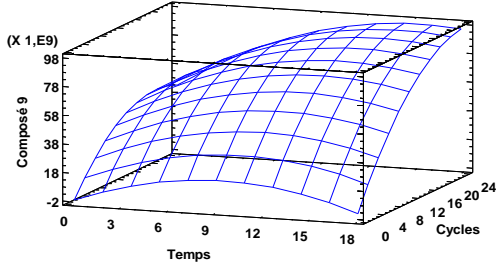
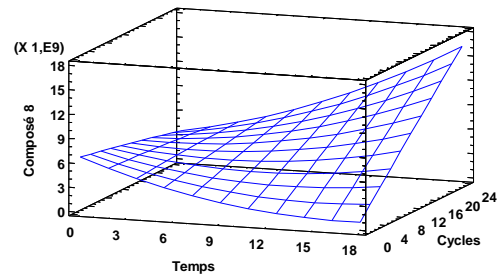
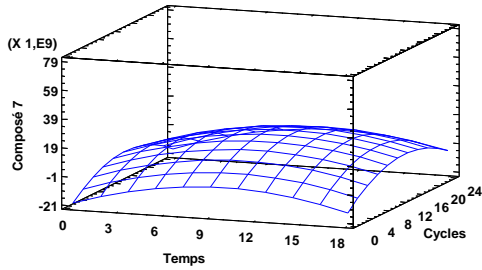
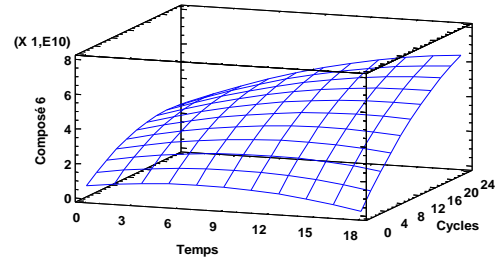
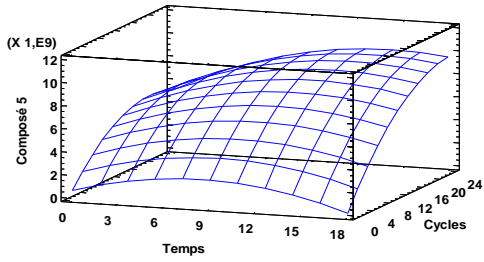
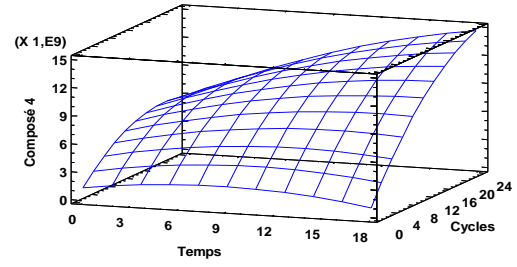
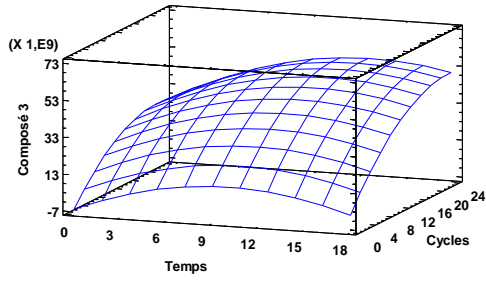
L'aire de pics composé 24 = $4,8807e9 - 4,82889e8 \times t + 4,90033e8 \times C + 7,51856e6 \times t^2 + 2,98551e7 \times t \times C - 2,22495e7 \times C^2$

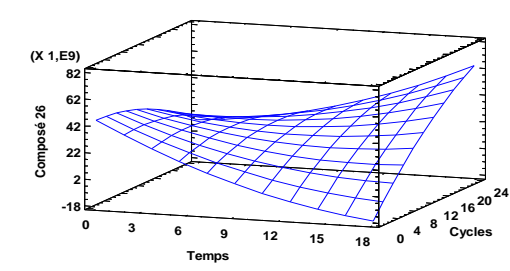
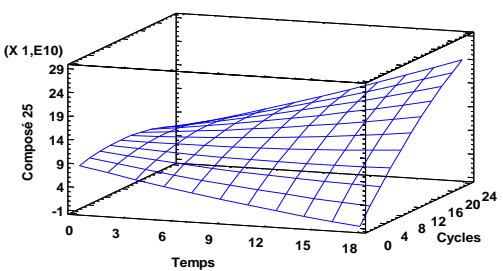
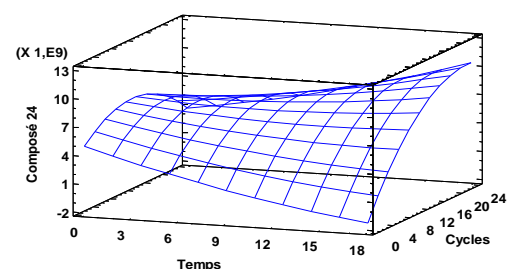
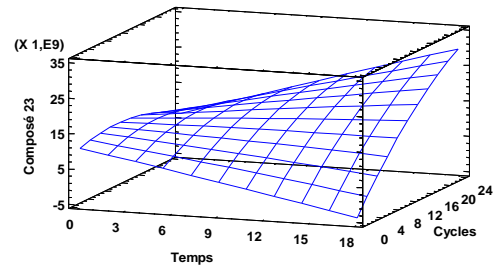
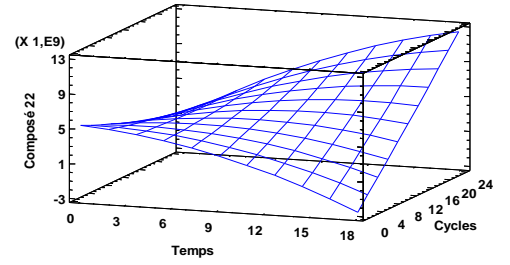
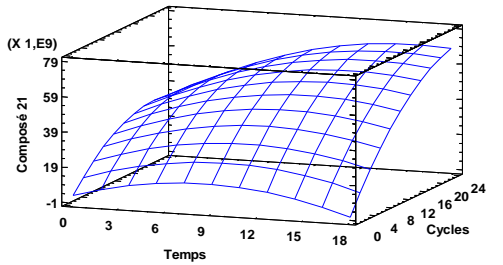
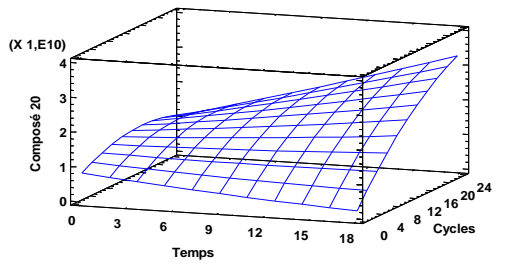
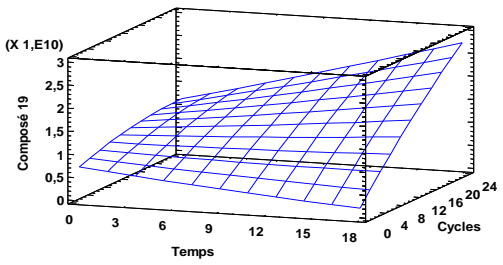
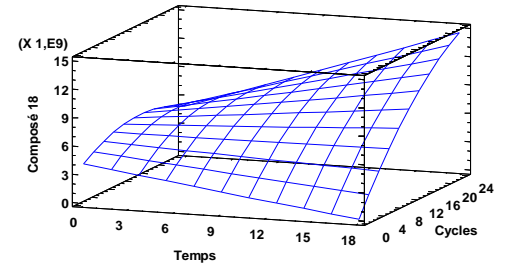
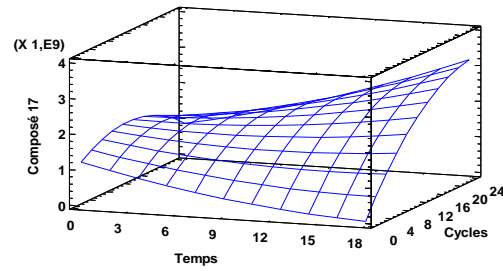
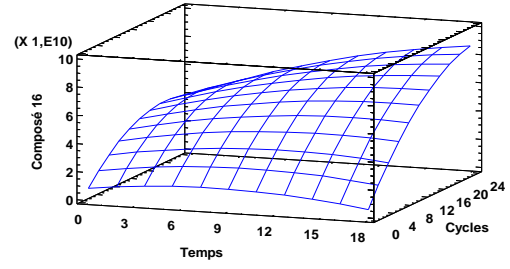
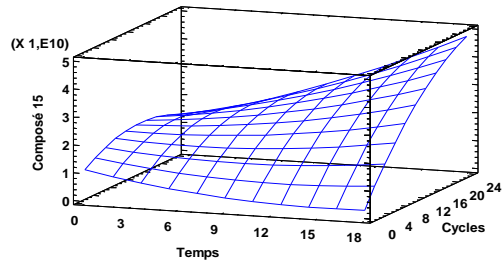
L'aire de pics composé 25 = $8,27549e10 - 6,53416e9 \times t + 2,82984e9 \times C + 8,06768e7 \times t^2 + 6,24263e8 \times t \times C - 1,51312e8 \times C^2$

L'aire de pics composé 26 = $4,55472e10 - 5,69867e9 \times t - 1,09028e7 \times C + 1,21522e8 \times t^2 + 2,6884e8 \times t \times C - 5,82715e7 \times C^2$

L'aire de pics composé 27 = $3,05773e10 - 2,3071e9 \times t + 3,46671e8 \times C + 1,61536e7 \times t^2 + 2,02046e8 \times t \times C - 3,12985e7 \times C^2$







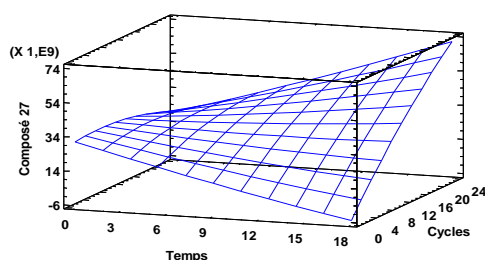


Figure. IV. 13. Surface de réponse : extrait (DIC-MP)..

Les équations et les graphiques de surface de réponse montrent la même tendance que les diagrammes de Pareto et les courbes des effets séparés : l'aire des pics augmente avec le niveau le nombre de cycles et la durée de traitement pour les composés (4, 8, 15, 16, 17, 18, 20, 25). Pour les composés 22, 26 et 27 plus la durée de traitement est courte, plus l'influence positive de nombre de cycles sur l'aire des pics est importante.

Les valeurs de R^2 obtenus pour les différents composés (mentionner encore plus l'extraction.

Tableau. IV. 6.), peuvent être considérées satisfaisantes, toujours supérieures à 60%. Les modèles proposés ont donc un niveau de confiance acceptable.

En utilisant ces modèles mathématiques, le logiciel Statgraphics définit les conditions précises de la durée de traitement et du nombre de cycles pour un traitement optimal (Tableau. IV. 6) visant le maximum des aires de pic.

L'analyse des résultats nous montre que pour la majorité des composés, l'aire des pics normalisée augmente avec le nombre de cycles et la durée de traitement qui présentent un maximum pour la majorité des composés. Nous pouvons conclure que l'extraction n'est pas complète et qu'une augmentation du nombre de cycles et éventuellement le maintien du temps de traitement devront permettre d'augmenter encore plus l'extraction.

Tableau. IV. 6. Valeurs des paramètres opératoires optimisés et les valeurs de R^2 des divers composés.

Composé	Réponse optimale	Nombre de cycles optimal	Durée de traitement optimale (min)	R^2 (%)
1	$1,06117 \times 10^{10}$	22	13	61,28
	$5,42865 \times 10^{10}$	22	18	87,91
3	$5,50307 \times 10^{10}$	22	13	64,90
4	$1,42682 \times 10^{10}$	22	18	86,59
5	$9,82551 \times 10^9$	22	14	73,83
6	$6,16901 \times 10^{10}$	22	18	87,10
7	$1,73693 \times 10^{10}$	13	10	15,79
8	$1,50314 \times 10^{10}$	22	18	88,86
9	$9,66499 \times 10^{10}$	22	15	78,80
10	$1,96801 \times 10^{10}$	22	18	79,14
11	$4,4952 \times 10^{10}$	22	15	81,22

12	2,27212 $\times 10^{10}$	22	18	76,48
13	1,05597 $\times 10^{10}$	22	18	85,15
14	1,64588 $\times 10^{10}$	21	13	66,93
15	4,59711 $\times 10^{10}$	22	18	89,39
16	8,49009 $\times 10^{10}$	22	18	90,37
17	3,13184 $\times 10^9$	22	18	91,39
18	1,39813 $\times 10^{10}$	22	18	94,27
19	2,57378 $\times 10^{10}$	22	18	91,47
20	3,15783 $\times 10^{10}$	22	18	96,03
21	6,79635 $\times 10^{10}$	22	15	80,37
22	1,12419 $\times 10^{10}$	22	18	82,99
23	2,81959 $\times 10^{10}$	22	18	93,12
24	1,04593 $\times 10^{10}$	22	18	66,60
25	2,27509 $\times 10^{11}$	22	18	94,05
26	6,03613 $\times 10^{10}$	22	18	62,37
27	6,6772 $\times 10^{10}$	22	18	74,05

IV.2.3. Conclusion

Dont le but d'optimiser les paramètres opératoires de la DIC dans l'extraction de l'huile essentielle du bois de santal, nous avons choisi de prendre les paramètres optimaux obtenus sur la matière résiduelle. Malgré les résultats pertinents obtenus aussi sur l'extrait, mais la 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 décidé que notre point optimum serait le point suivant : 22 cycles de 15 secondes chacun, pour une durée de traitement totale de 5,5 min. Ces conditions opératoires seront utilisées pour l'étude caractéristique et comparative.

IV.3. Caractérisation et étude du point optimum

IV.3.1. Rendement

Lors du traitement DIC nous n'obtenons pas directement l'huile essentielle. Le résultat final est une émulsion stable 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 quatre essais dans ces mêmes conditions, en récupérant l'émulsion un volume total de 36 L. Pour déstabiliser cette émulsion et éliminer la phase aqueuse, nous avons ajouté à 1 L d'émulsion un volume de cyclohexane qui piège notre produit extrait. Une fois la phase aqueuse récupérée, le mélange cyclohexane/produit extrait subit une évaporation afin de récupérer uniquement notre produit. Par cette opération nous avons un rendement de 5,95 g d'HE/100g après évaporation de cyclohexane, nous avons obtenu de l'huile essentielle. Pour le reste d'émulsion nous avons opté pour une séparation de phase par distillation. Dès que nous avons observé les premières gouttes de condensation, nous avons décompté le temps de traitement de 180 min. Après décantation, nous avons obtenu de l'huile essentielle avec un rendement de 2,11 g d'HE/100g de matière sèche.

Cette valeur correspondant à un traitement par DIC en 6 minutes environ, est plus faible que celle obtenue en 8400 min d'hydrodistillation de la matière initiale (2,69 g d'HE/100g de matière sèche).

Notons cependant que ces deux valeurs restent nettement inférieures à celle souhaitée par notre fournisseur de matière première. Cette différence peut s'expliquer par un système de refroidissement couplé à l'hydrodistillation peu performant et par la présence de nombreuses traces d'huile essentielle au niveau du serpentin de refroidissement. Nous pouvons cependant noter en plus que notre matière première, récoltée en 2013, a dû inévitablement subir quelques pertes avant son traitement en 2015.

IV.3.2. Evaluation de l'efficacité d'extraction par DIC

Afin d'évaluer l'efficacité d'extraction par DIC, nous avons procédé à une extraction par hydrodistillation sur les échantillons traités par DIC avec les paramètres optimisés. Pour mieux visualiser l'évolution des cinétiques d'extraction par HD des huiles essentielles nous avons tracé les courbes qui se rapportent à ces cinétiques, ainsi que le rendement obtenu par extraction directe par DIC (Figure. IV. 14). Nous avons choisi de limiter le temps d'hydrodistillation à 48h, afin de réduire les risques de dégradation thermique de quelques composés. Bien que le rendement d'extraction des copeaux de bois de santal par DIC directe (2,11%), est presque similaire au rendement obtenue par HD de matière première brute (2,37%) après 48 h de traitement, l'hydrodistillation du résidu solide après traitement montre que le bois de santal préalablement traité par DIC contient encore des composés volatils ; le rendement obtenu après 48h d'hydrodistillation a été de 1,65%. La DIC a ainsi permis d'atteindre un rendement global (par autovaporisation suivi d'hydrodistillation) de 3,76%. Ceci est dû probablement au fait que le traitement par DIC provoque des changements au niveau structural du végétal donnant lieu d'une part à une plus grande disponibilité des cellules contenant les composés volatils et d'autre part à l'expansion de la matière traitée, ce qui conduit à une augmentation de la porosité. Celle-ci facilite dans un premier temps la diffusivité de l'eau au sein du végétal. Cette diffusivité provoque une plus grande tension superficielle au niveau des poches oléifères qui éjectent leur contenu. Dans un deuxième temps, grâce à une plus grande porosité, la vapeur d'eau entraîne plus facilement les composés volatils avant d'être condensés.

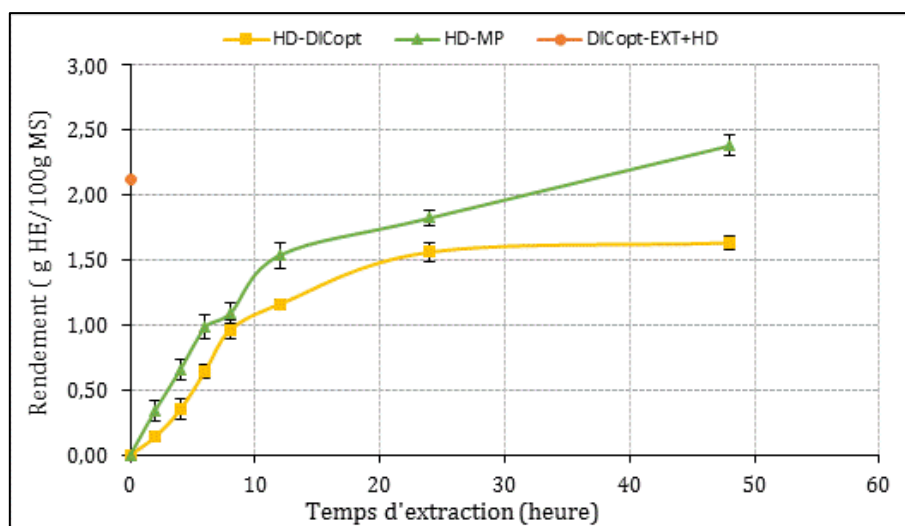


Figure. IV. 14. Comparaison de la cinétique d'extraction par hydrodistillation de la matière première (HD-MP), de la matière résiduelle après traitement par DIC_{opt} (HD-DIC_{opt}), et l'extrait obtenu après traitement par DIC_{opt} (DIC_{opt}-EXT+HD).

IV.3.3. Composition de l'huile essentielle du bois de santal obtenue par HD et DIC

Les huiles essentielles obtenues par hydrodistillation de la matière première, par autovaporisation par DIC, et par hydrodistillation de la matière résiduelle post-DIC ont été analysées, et leurs composés quantifiés par SPME-GC/MS. Les constituants des huiles essentielles obtenues et leurs pourcentages relatifs sont regroupés dans le Tableau. IV. 7.

La composition d'huile obtenue par DIC est plus riche que celle extraite par hydrodistillation à partir de la matière première non traitée. Les 27 composés ainsi identifiés confèrent à cette huile essentielle une forte et agréable odeur et une couleur jaune claire. Nous avons une amélioration de 45% à 70% de la teneur des composés majoritaire de la matière résiduelle traitée par DIC par rapport à la matière première non traitée (Tableau. IV. 7). C'est le cas par exemple de α -santalene qui est passé de 11,849 à 17,488%, cis- β -santalene (11,974%), α -curcumene (15,335%), dendrolasin (6,945%), α -Santalol (23,867%), trans- β -Santalol (6,793%), et trans-nuciferol (8,413%) qui sont passés respectivement à 22,394; 30,191 ; 10,333 ; 34,246 ; 11,469 et 11,469%. On note également une augmentation de α -bergamotene (2,853%), β -farnesene (2,661%), farnesol (2,735%), et enfin trans- α -bergamotol (1,786%) qui sont présents avec des taux respectifs de 6,227 ; 5,051 ; 6,811 ; et 6,295 %. Cette augmentation peut s'expliquer d'une part par le fait que ces composés présentent une certaine solubilité qui reste non négligeable dans l'eau, et d'autre part le traitement par DIC doit générer une meilleure préservation des composés fragiles.

Tableau. IV. 7. Composition chimique de l'huile essentielle extraite par HD, et par HD-post DIC, et l'huile extraite par DIC.

N°	Composé	HD-MP (%)	Autovaporisation DIC _{opt} (Séparation des HE de l'émulsion par HD) (%)	HD-du solide post DIC (%)	DIC _{opt} global (%)
1	β-elemene	0,56%	0,32	0,43	0,75
2	α-Zingiberene	1,55%	2,22	2,16	4,38
3	α-santalene	10,85%	9,57	8,61	18,18
4	β-Sesquiphellandrene	0,50%	0,69	0,51	1,20
5	α-bergamotene	2,05%	2,92	3,35	6,27
6	cis-β-santalene	8,57%	8,68	10,71	19,39
7	β-Acoradiene	1,12%	1,07	0,91	1,98
8	α-Selinene	2,14%	2,74	1,89	4,63
9	α-Curcumene	12,14%	12,52	10,67	23,19
10	β-fernesene	1,96%	2,70	2,24	4,94
11	trans-γ-cadinene	0,53%	0,47	0,63	1,10
12	α-guaiene	0,13%	0,34	0,84	1,19
13	cis-α-Bisabolene	0,80%	1,53	1,22	2,75
14	Cedrene	1,18%	1,18	1,85	3,03
Sesquiterpènes		44,08%	46,95	46,02	
15	Farnesol	1,72%	3,09	3,72	6,81
16	Dendrolasin	5,12%	6,19	6,53	12,72
17	Guaiol	0,30%	0,10	0,63	0,73
18	epi-Eudesmol	0,80%	0,47	0,72	1,19
19	Selin-7(11)-en-4-ol	0,78%	0,90	0,75	1,65
20	α-Bisabolol	0,52%	0,47	0,66	1,13
21	α-Santalol	20,67%	19,17	21,39	40,56
22	Cedren-13-ol, 8	0,44%	0,30	0,43	0,73
23	trans-α-Bergamotol	1,68%	4,16	3,59	7,75
24	(Z)-epi-β-Santalol	1,31%	1,98	0,99	2,97
25	cis-α-Santalol	-	0,53	0,89	1,42
26	trans-β-Santalol	6,39%	7,65	6,97	14,62
27	trans-Nuciferol	8,03%	6,40	6,68	13,08
28	Cymenene	1,07%	0,01	-	0,01
29	Ethanone,1-(4-methyl-3 cycl)	1,05%	0,85	-	0,85
30	Ethanone,1-(4 methylpheny	6,03%	0,77	-	0,77
Sesquiterpènes oxygénés		55,91%	53,04	53,94	

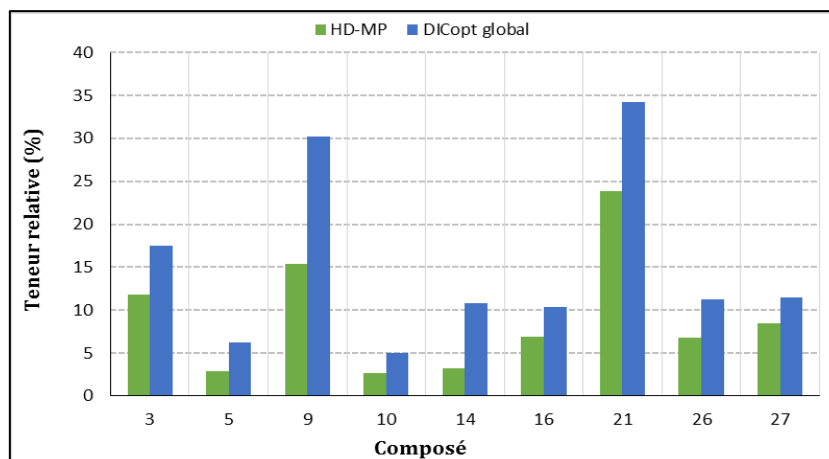


Figure. IV. 15. Teneur en composé majoritaire de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation et par DIC_{opt} .

IV.3.4. Evolution de l'extraction des molécules volatiles en fonction des détente

Dans cette partie, nous avons analysé l'effet de la détente instantanée sur la cinétique d'extraction de chaque molécule volatile présente dans l'émulsion obtenue après traitement par DIC dans les conditions optimale. Au terme de chaque cycle, l'émulsion a été récupérée. Pour établir cette cinétique, un seul essai a été réalisé. Par contre, chaque prélèvement effectué a subi deux injections, donc deux analyses par point afin d'effectuer une analyse chromatographique quantitative à travers l'évolution de l'aire des pics de ces composés en fonction nombre de détente (Figure. IV. 16 à Figure. IV. 21). Les résultats des deux essais traités de façon distincte, permettent d'avoir, pour chaque composé, la valeur moyenne ainsi que le degré de répétabilité.

L'étude de ces cinétiques nous révèle une augmentation de l'aire des pics de façon plus ou moins rapide et plus ou moins régulière selon les composés avec le nombre de détente pour la majorité des composés. Seuls, quelques composés (1 ; 12 ; 13 ; 19 ; 20 et 24) atteignant un niveau qui reste relativement constant dès le premier cycle. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'une plus grande disponibilité de ces composés suite au traitement DIC. Ces résultats nous montrent l'importance du nombre de répétitions de ces cycles et le choix de 22 cycles de détente dans notre étude, reste acceptable.

En conclusion le traitement DIC permet dans un premier temps, l'extraction des composés disponibles « naturellement », puis une augmentation de la disponibilité de ces mêmes composés, grâce à la répétition de nombre de passage sous vide, qui engendre l'augmentation de la quantité des composés volatils.

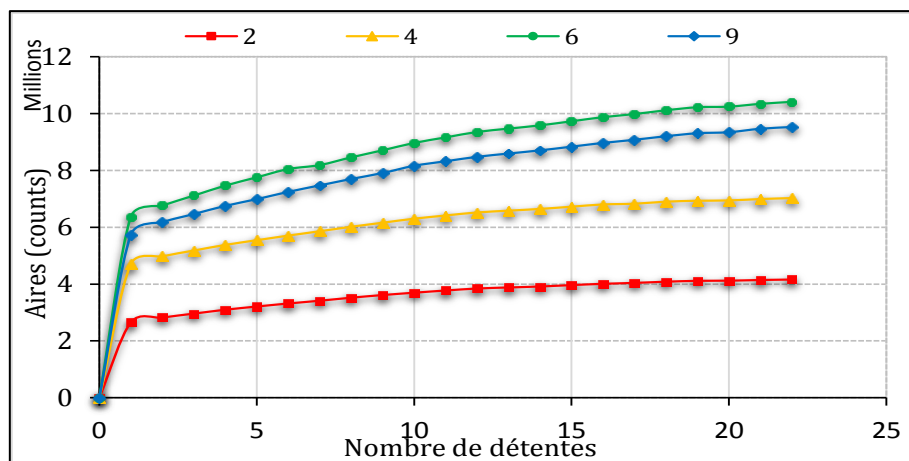


Figure. IV. 16. Cinétique d'extraction des composés (2, 4,6, 9) en fonction de nombre de détentes.

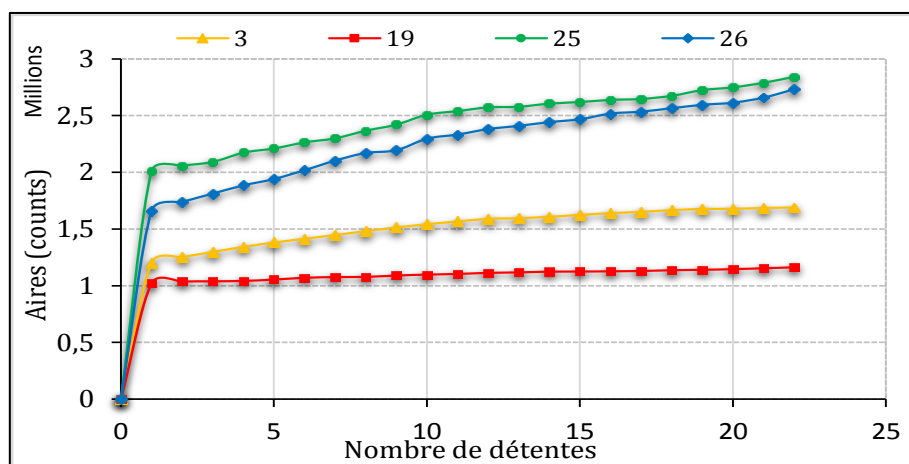


Figure. IV. 17. Cinétique d'extraction des composés (3, 19, 25,26) en fonction de nombre de détentes.

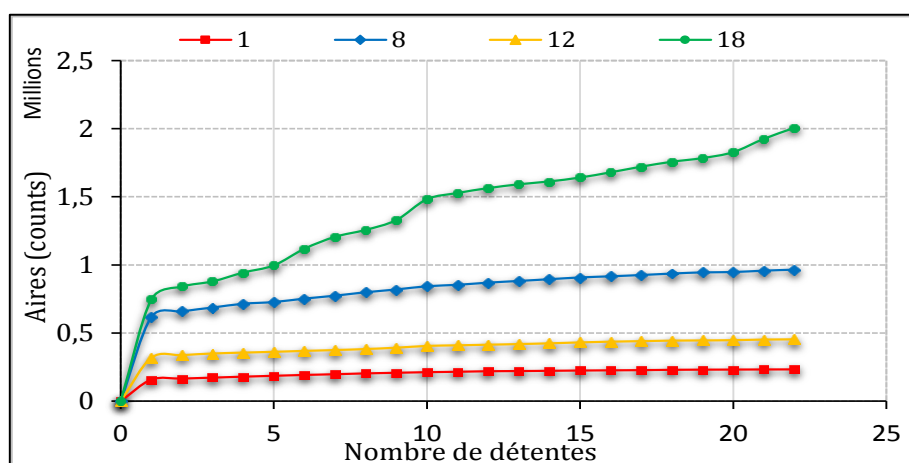


Figure. IV. 18. Cinétique d'extraction des composés (1, 8, 12,18) en fonction de nombre de détentes.

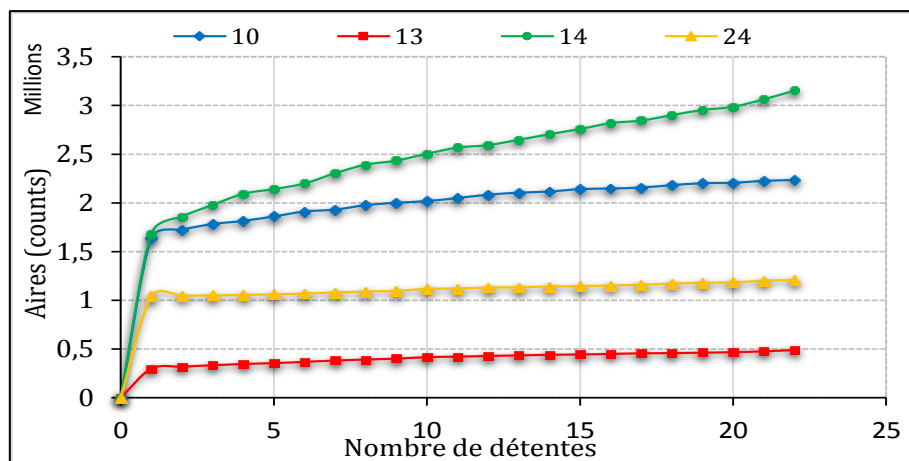


Figure. IV. 19. Cinétique d'extraction des composés (10, 13, 14,24) en fonction de nombre de détentes.

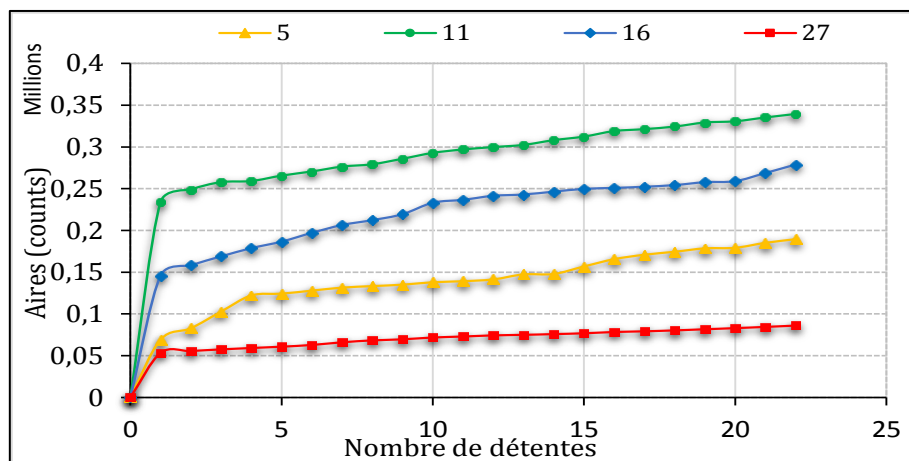


Figure. IV. 20. Cinétique d'extraction des composées (5, 11, 16,27) en fonction de nombre de détentes.

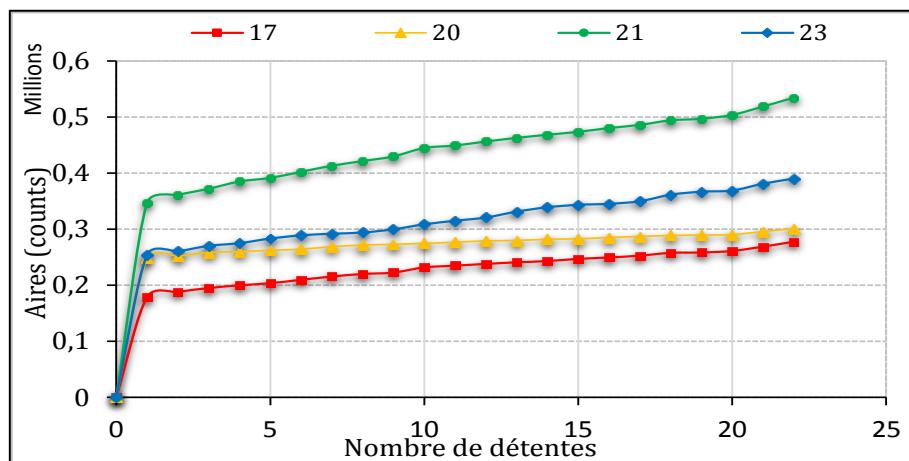


Figure. IV. 21. Cinétique d'extraction des composées (17, 20, 21,23) en fonction de nombre de détentes.

IV.3.5. Structures macroscopiques

Nous avons comparé un échantillon de matière première, un échantillon de matière résiduelle après hydrodistillation pendant 48h et un échantillon de matière après traitement DIC dans les conditions optimales (22 cycles de 15 secondes).

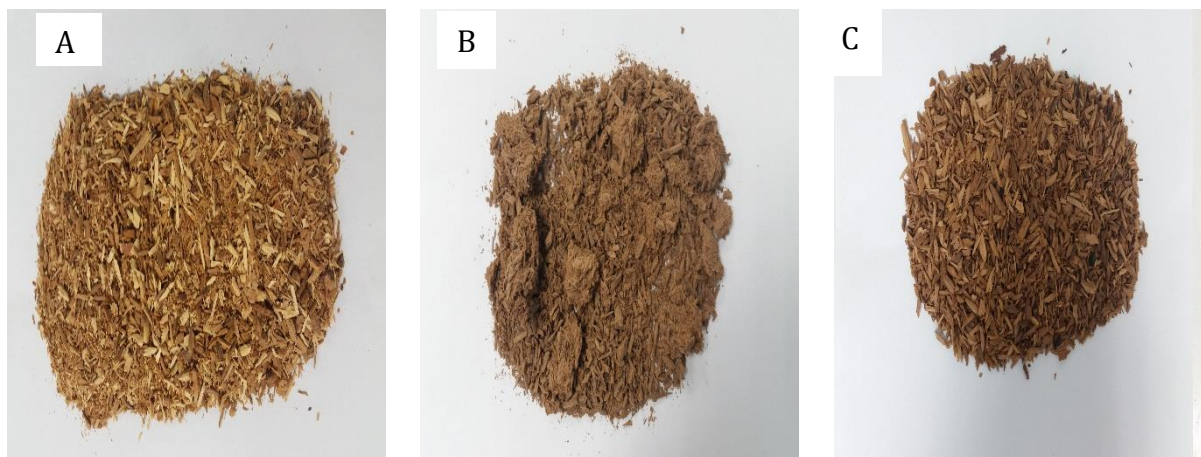


Figure. IV. 22. A : matière première brute ; B : matière traitée par hydrodistillation pendant 48h, C : matière traitée par DIC dans les conditions optimales.

La matière première, suite au traitement, a perdu sa couleur. Au niveau de sa structure nous n'avons pas noté de réelle différence entre la matière brute et traitée par DIC, et une légère dégradation de l'échantillon traité par hydrodistillation, due au traitement prolongé à haute température.

IV.3.6. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les images par microscope électronique à balayage ont été réalisées à partir des échantillons des copeaux de bois de santal brut (Figure. IV. 23) et de résidus après extraction par DIC dans les conditions optimales (22 Cycles de 15 secondes) afin d'évaluer l'effet des traitements sur la modification structurale (Figure. IV. 24)

Des changements micro-structuraux ont été observés entre les échantillons traités par DIC et la matière première brute. A la même échelle, nous remarquons que les vaisseaux deviennent de plus en plus nombreux et de plus en plus large diamètre. Le traitement DIC provoque une augmentation des diamètres des canaux résinifères du bois de santal. Ceci peut être expliqué par le lessivage des vaisseaux de leur sève ou leurs composés organiques suite aux effets thermique et mécanique qu'apporte chaque détente. Cette augmentation facilite la diffusion du solvant de l'extérieur vers l'intérieur du bois et améliore par conséquent l'extraction par les procédés conventionnels (solvant et hydrodistillation). Ces résultats corroborent ceux obtenus par Mellouk et al. [158]. Lors d'une étude sur l'extraction des huiles essentielles de bois de chêne et du cèdre rouge dans laquelle il a été montré que le procédé DIC permet d'augmenter la porosité, ce qui engendre une meilleure disponibilité des molécules volatiles.

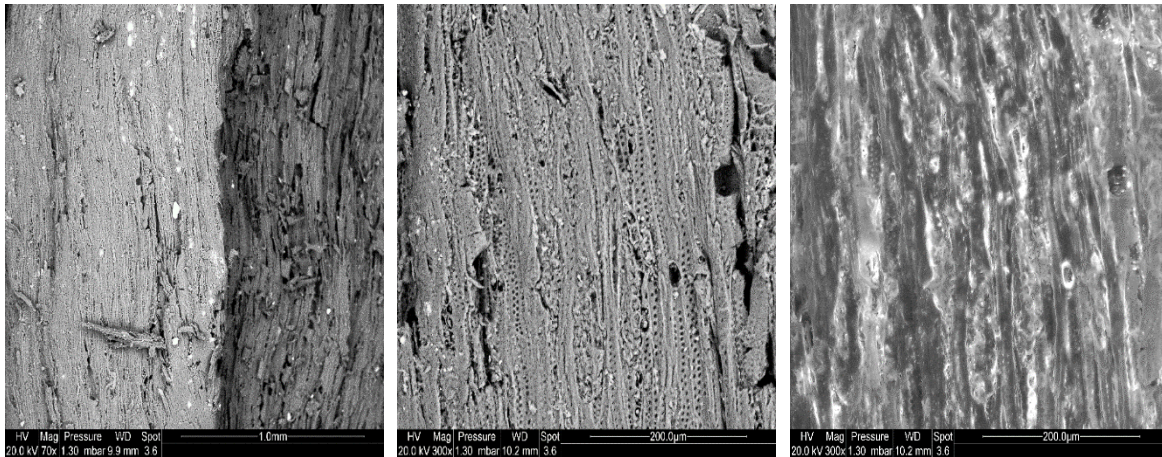


Figure. IV. 23. Structure de Matière première brute observée au microscope électronique à balayage, vue d'ensemble (x 70) et détail (x 300).

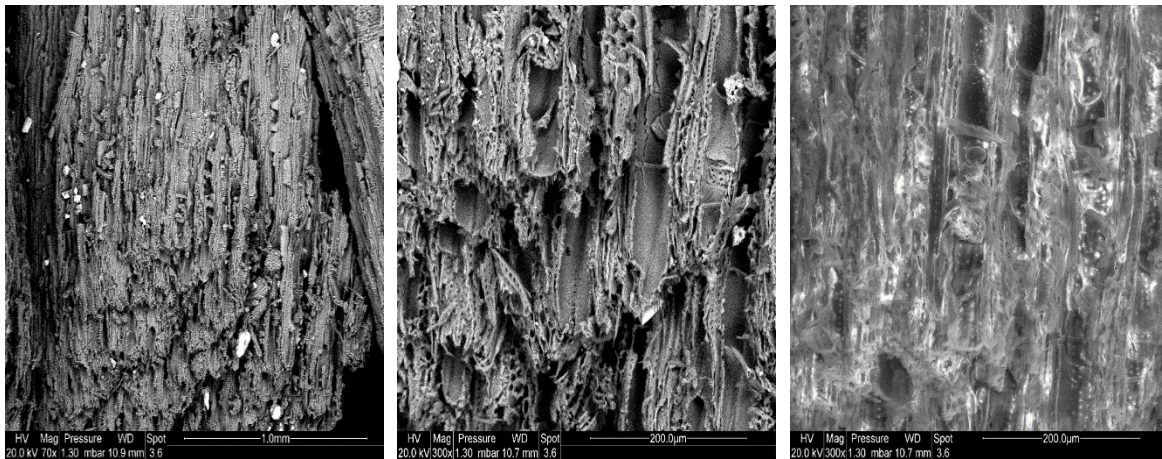


Figure. IV. 24. Structure de Matière traitée par DIC (22 cycles de 15 secondes) observée au microscope électronique, vue d'ensemble (x 70) et détail (x 300).

IV.3.7. Mesures des masses volumiques et porosité

Nous avons réalisé des mesures de masse volumique intrinsèque ($\rho_{\text{intrinsèque}}$) et apparente (ρ) de la matière première brute et traitée par DIC dans les conditions optimales (22 Cycles de 15 secondes). Ces mesures nous ont permis par la suite de déterminer le taux d'expansion absolue (ξ_{abs}), le taux d'expansion relatif (ξ_{rel}) et la porosité (ϵ) (Tableau. IV. 8).

Les valeurs de la masse volumique intrinsèque (Tableau. IV. 8) observées pour la matière première brute sont légèrement supérieures à celles du point optimum : moyennes des $\rho_{\text{intrinsèque}}$ de 1,278 g/cm³ pour la matière première brute et 1,234 g/cm³ pour le point optimum. Un ou plusieurs éléments constitutifs de la structure subissent donc des modifications lors du traitement DIC. Nous avons mesuré les masses volumiques apparentes (ρ). Nous avons des valeurs largement inférieures aux masses volumiques intrinsèques. La masse volumique apparente du point optimum est très légèrement inférieure à celle de la matière première brute: 0,360 g/cm³ pour le point optimum et 0,381

g/cm³ pour la matière première. La matière première semble ne subir, lors du traitement DIC, qu'une expansion limitée. Pourtant, l'observation de la structure microscopique montre quelques modifications à ce niveau.

Tableau. IV. 8. Caractéristiques physiques de la matière brute et traitée par DIC_{opt}.

	ρ (g/cm ³)	$\rho_{\text{intrinsèque}}$ (g/cm ³)	ξ_{abs}	ξ_{rel}	ε (%)
Matière première brute	0,381	1,278	3,354		70,1
Matière traitée par DIC _{opt}	0,360	1,234	3,427	1,022	70,7

IV.3.8. Mesure de la conductivité thermique

La conductivité thermique est obtenue pour trois températures différentes (10°C, 20°C et 30°C) avec une différence de température entre les deux plaques de 15°C. Un même échantillon est utilisé pour la mesure des trois températures. Les résultats obtenus pour la matière première, et la matière traitée DIC_{opt} sont récapitulés dans la Figure. IV. 25

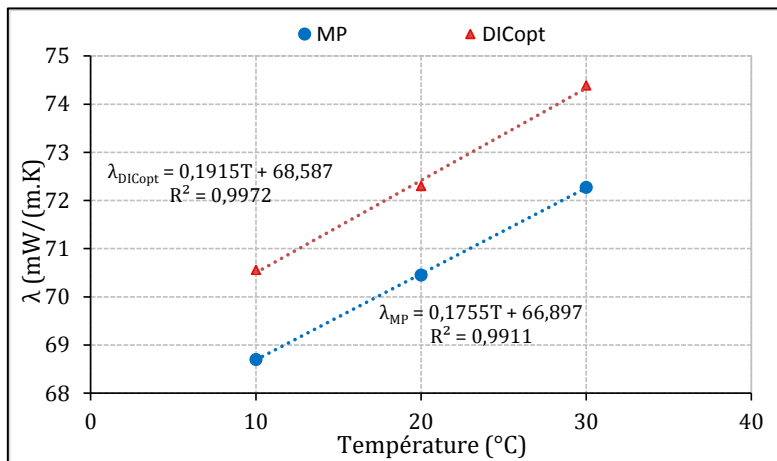


Figure. IV. 25. Évolution de λ en fonction de la température de la matière première et de la matière traitée DIC_{opt}.

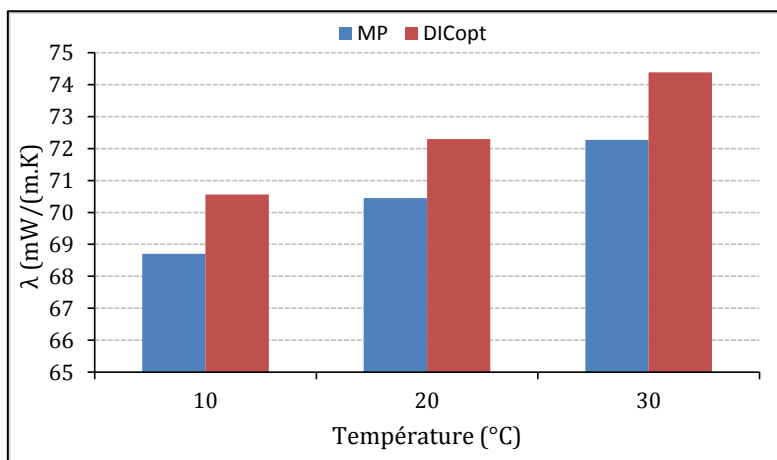


Figure. IV. 26. Comparaison de la conductivité thermique de la matière première et de la matière traitée par DIC_{opt}.

La conductivité thermique de la matière évolue en fonction de la température d'essai. La conductivité thermique de la matière traitée par DIC_{opt} est sensiblement supérieure à celle de la matière première brute. Nous avons observé une augmentation linéaire de λ de 68,7 et 72,27 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ pour la matière première et de 70,56 à 74,39 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ pour la matière traitée par DIC_{opt} dans l'intervalle de température étudié.

IV.3.9. Mesure de la chaleur spécifique

La mesure de chaleur spécifique de la matière brute et celle traitée dans les conditions optimales par DIC, a été menée en utilisant un calorimètre BT 2.15 de type "Calvet". Les deux échantillons ont été d'abord séchés à 40°C pendant 24h. La Figure. IV. 27 donne la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température dans un domaine compris entre 5 et 80 °C. Les résultats montrent que, dans les deux cas considérés, c_p augmente linéairement avec la température. Le traitement DIC induit une augmentation de la chaleur spécifique dans l'intervalle de température étudié (Figure. IV. 28).

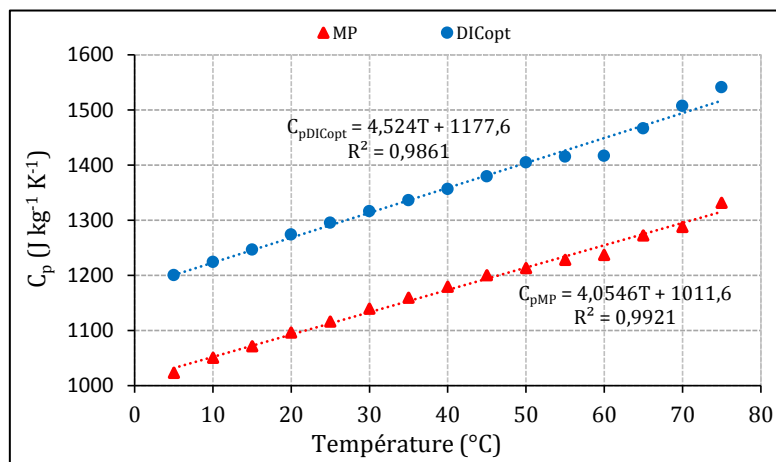


Figure. IV. 27. Évolution du C_p en fonction de la température, de la matière première et de la matière traitée par DIC_{opt} .

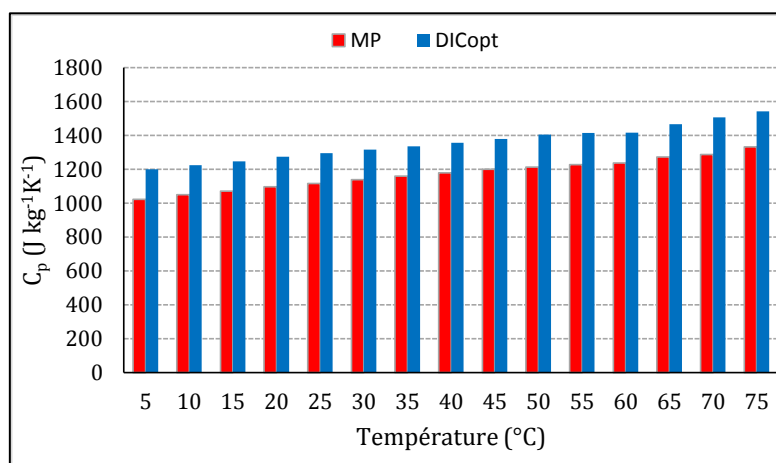


Figure. IV. 28. Comparaison de la chaleur spécifique de la matière première et de la matière traitée par DIC_{opt} .

IV.3.10. Isothermes d'adsorption

L'établissement des isothermes d'adsorption et de désorption de la matière première brute et traitée par DIC à 25°C a été réalisé en utilisant le dispositif "Belsorp Aqua3". Les échantillons ont préalablement été séchés en étuve à 40 °C durant 24 h puis placés dans des tubes porte-échantillons pour être dégazés sous vide afin de finaliser leur séchage.

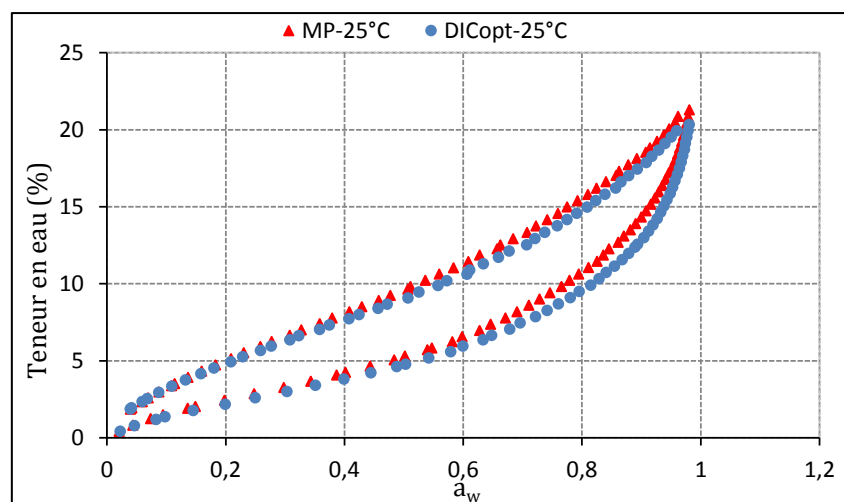


Figure. IV. 29. Isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau à 25°C de la matière première (MP) et matière traitée par DIC_{opt}

Les résultats de la Figure. IV. 29 montrent que le traitement DIC réduit l'activité de l'eau des copeaux de bois de santal. Ainsi, à une teneur en eau de 12%, lors de l'adsorption, DIC_{opt} a une activité a_w de 0,63 alors que MP est à 0,67. Au même niveau de la teneur en eau, lors de la désorption, a_w de DIC_{opt} est de 0,82 contre 0,9 pour la matière première non traitée.

L'effet de la température sur les isothermes d'adsorption des deux matériaux a été étudié. Les Figure. IV. 30 illustre une comparaison des résultats d'essais d'isotherme d'adsorption de la matière première (MP) et matière traitée par DIC_{opt} à différentes températures (10°C, 25°C et 50°C). Une légère diminution à 25°C du taux d'adsorption est enregistrée pour la matière traitée. En revanche, ce constat n'est plus valable dans le cas de la matière brute où les nuages de points à différentes températures s'entremêlent.

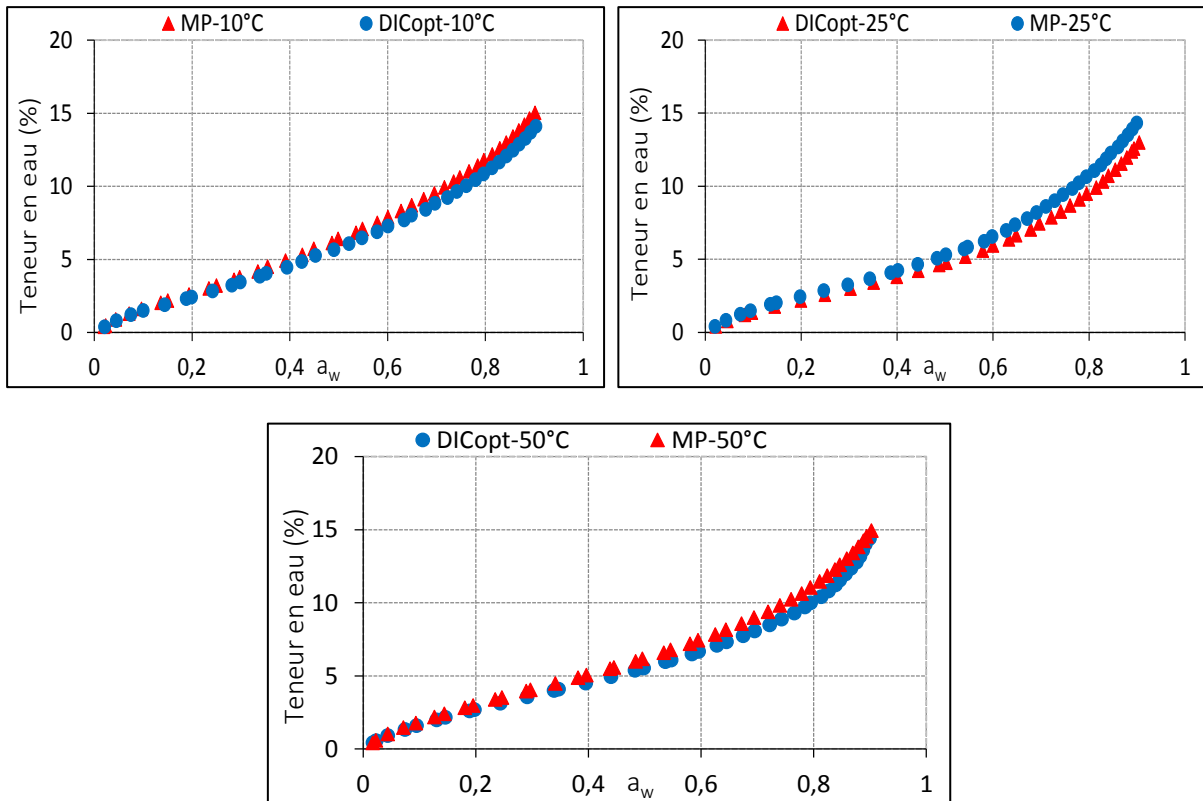


Figure. IV. 30. Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau de la matière première (MP) et matière traitée par DIC_{opt} à différentes températures.

Modélisation des isothermes de sorption

Les processus d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau dépendent de la nature du matériau. Il existe dans la littérature un nombre considérable de modèles décrivant ce phénomène de sorption. Dans notre étude, on s'est intéressé plutôt aux modèles ayant une base théorique avec des paramètres possédant une signification physique, ce qui permet une interprétation plus précise des résultats expérimentaux. Notre choix s'est porté sur les modèles GAB et GDW exposés dans le chapitre II qui sont largement utilisés dans la littérature. Pour rappel leurs expressions sont les suivantes :

Modèle GAB

$$U = \frac{mC_{GAB}KHR}{(1-KHR)(1+K(C_{GAB}-1)HR)} \quad \text{Eq.IV- 6}$$

Modèle GDW

$$U = \frac{m.K.HR}{1+K.HR} \cdot \frac{1-k(1-w)HR}{1-k.HR} \quad \text{Eq.IV- 7}$$

Où U est la teneur en eau massique ; m la capacité monocouche ; w le taux de molécules adsorbées sur les sites primaires qui se transforment en sites secondaires d'adsorption ; U est la teneur en eau massique ; Hr représente l'humidité relative et enfin, C , K et k sont des constantes cinétiques reliées à l'adsorption des sites primaires et secondaires.

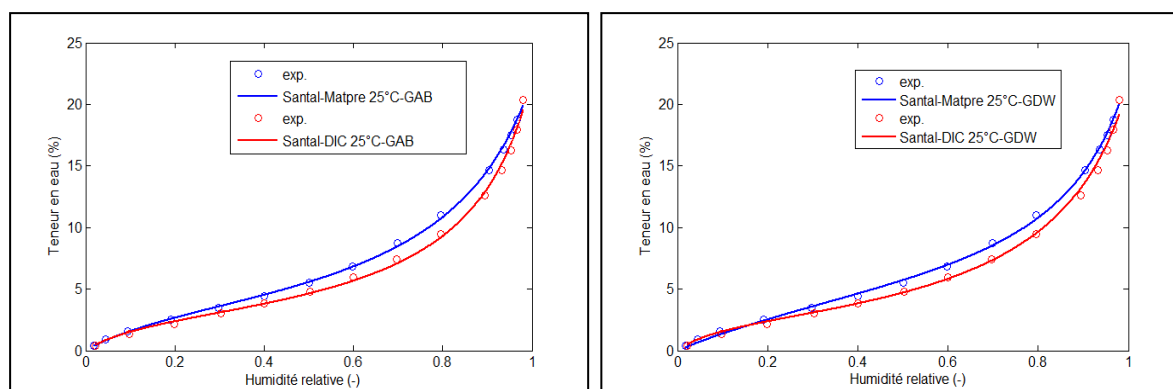


Figure. IV. 31. Comparaison entre l'isotherme de sorption expérimentale et les modèles, GAB et GDW.

Sur la Figure. IV. 31 sont reportées les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau, mesurées sur la matière première et la matière traitée par DIC_{opt} et celles calculées par le modèle GAB et GDW. Les isothermes obtenues montrent une forme sigmoïdale de type II selon la classification de Brunauer et al. [303].

Les paramètres déterminés par les modèles de GAB et de GDW correspondant à l'isotherme de sorption de la matière première et la matière traitée par DIC_{opt} , ont été regroupés dans le Tableau. IV. 9. En tenant compte de l'erreur standard, les deux modèles décrivent de façon satisfaisante l'isotherme d'absorption de MP et DIC_{opt} .

Tableau. IV. 9. Paramètres estimés à partir des modèles GAB et GDW pour MP et DIC_{opt} à 25°C.

	GAB				GDW					
	C_{GAB}	K_{GAB}	m_{GAB}	R^2	C_{GDW}	K_{GDW}	k_{GDW}	m_{GDW}	w_{GDW}	R^2
MP-25°C	5.119	0.821	4.904	0.991	1.204	1.5	0.474	8.276	0.808	0.9991
DIC_{opt} -25°C	7.718	0.866	3.465	0.997	1.456	9.633	-0.360	1.915	3.322	0.9955

IV.3.11. Valorisation des résidus solides

Les méthodes d'extraction classiques produisent des déchets ou des résidus solides qui deviennent de plus en plus un problème écologique. En général ces déchets ne peuvent être transformés, soit parce qu'ils sont saturés en eau chargée dans le cas de l'hydrodistillation classique, soit parce qu'ils présentent un danger écologique par la présence de traces des solvants organiques. Se débarrasser de ses déchets entraîne actuellement d'énormes coûts d'investissement pour les sociétés.

L'analyse de l'humidité des résidus de bois de santal traité par DIC (Tableau. IV. 10) montre que le bois se retrouve à la fin de l'opération d'extraction avec une humidité proche de l'humidité initiale ($W_i = 11,8\%$), et une odeur et une couleur similaires à celles du bois de santal non traitée. Il faut noter que l'humidité finale des résidus solides est un facteur important dans les perspectives de traitement et/ou de valorisation de ces derniers. Les résidus obtenus après extraction par DIC peuvent être valorisés en tant que produits de haute valeur ajoutée tels que l'encens et objets de décoration.

Tableau. IV. 10. Humidité finale du bois de santal après traitement DIC

N°	Temps de traitement (min)	Nombre de cycles	Humidité (BS) après traitement DIC (%)	
1	10	12	12,52%	
2	18	12	12,71%	
3	10	22	9,03%	
4	10	12	13,56%	
5	16	19	11,29%	
6	16	5	12,64%	
7	10	12	12,44%	
8	4	5	14,06%	
9	4	19	12,63%	
10	10	12	13,28%	
11	2	12	13,32%	
12	10	2	13,69%	
13	10	12	12,63%	
Valeur moyenne			12,60%	
Ecart-type			0,013%	
Optimum		5,5	22	9,262%

IV.3.12. Coût énergétique et impact environnemental

Le procédé de détente instantanée contrôlée (DIC) est ici présenté comme étant une méthode écologique rapide et adaptée à l'extraction de l'huile essentielle du bois de santal. La réduction du coût d'extraction par DIC est mise en évidence en termes d'énergie, de consommation de solvant et de temps de traitement. Bien que reconnu pour leur efficacité, les procédés conventionnels tels que l'entraînement à la vapeur d'eau ou l'hydrodistillation nécessitent de longues heures, une consommation énergétique importante, et une consommation d'eau importante pour le refroidissement qui représente un coût important pour les industriels.

L'ensemble des travaux du présent chapitre concernant les conditions opératoires des deux procédés à l'échelle industrielle est présenté aux Tableaux IV.11 et IV.12.

Tableau. IV. 11. Les conditions opératoires de l'extraction par DIC et HD.

Extraction par DIC	
Volume du panier cylindrique	0,05 m ³
Volume de l'enceinte de traitement	0,072 m ³
Densité apparente du bois	386 kg/m ³
Masse du produit dans le panier cylindrique	19,3 kg
La teneur en eau base sèche	0,11 kg H ₂ O/kg ms
Quantité de la matière sèche dans le panier	17,4 kg ms
Quantité d'eau dans le panier	1,9 kg H ₂ O
Le temps de traitement	400 s
Nombre d'opérations par heure	9 h ⁻¹
La capacité de traitement en termes de matières premières par heure	173,7 kg/h
Rendement en huile essentielle	0,0211 kg HE/kg ms
Rendement en huile essentielle par heure	3,66507 kg HE/h
Les heures de travail par jour	24 h/jour
Nombre de jours de travail par mois	25 jours/mois
Les heures de travail par mois	600 h/mois
Rendement en huile essentielle par mois	2199 kg HE/mois
Quantité de matière première traitée par mois	104 tonnes/mois
Extraction par HD	
Le temps de traitement	48h
Le volume Alambic	1000L
Quantité de matière première traitée dans l'alambic	386 kg/alembic
Le rendement en HE par opération	8,1446 kg HE/opération
Quantité de matière première traitée par mois	4825 kg mp/mois
Les rendements en HE par alembic par mois	102 kg HE/alembic/mois

Le Tableau. IV. 11 retient un temps d'extraction par hydrodistillation de 48h alors que de nombreux industriels avançaient systématiquement un temps de six jours (soit 144 h). Nos travaux ont prouvé que le traitement par DIC ne dépasse pas 6 min pour le point optimum (22 cycles de 15 secondes). Les quantités d'énergie requise pour réaliser les deux méthodes sont de 898 kWh/kg HE et de 27,24 kWh /kg HE pour, respectivement, l'hydrodistillation conventionnelle et la DIC.

Concernant l'impact environnemental, les quantités de CO₂ rejetées dans l'atmosphère sont de 1967 kg CO₂ / jour pour la DIC et de 64837 kg CO₂ / jour pour une HD classique. Les calculs ont été effectués selon la littérature donnée par la société Française de l'énergie nucléaire [321] qui indique que pour 1 kWh d'énergie à partir de fuel, 891 g de CO₂ sont rejetés dans l'atmosphère durant la combustion.

L'extraction d'huiles essentielles par DIC est une procédure « verte » permettant de réaliser des économies d'énergie, de diminuer les rejets de CO₂ et d'eau usée.

Tableau. IV. 12. Bilan énergétique de l'opération d'extraction par DIC et par HD

Extraction par DIC	
Nombre de cycles par opération	22 cycles
c_p (Eau)	4,18 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹
c_p (matière sèche)	1kJ kg ⁻¹ K ⁻¹
La chaleur latente d'évaporation de l'eau	2250 kJ kg ⁻¹
La chaleur latente d'évaporation de l'HE	258 kJ kg ⁻¹
Pression de traitement	0,6 MPa
Température de traitement	158,90 °C
Température ambiante	20 °C
Énergie pour le chauffage par cycle	3525 kJ
Quantité de vapeur de chauffage par cycle	0,081 kg de vapeur/cycle
Quantité de vapeur de nécessaire pour le pressage par cycle	0,216 kg de vapeur /cycle
Quantité totale de vapeur par cycle	0,298 kg de vapeur /cycle
Quantité de vapeur par opération	6,549 kg de vapeur /opération
Quantité de vapeur de chauffage par kg MP par cycle	0,004 kg de vapeur /kg MP/cycle
Quantité de vapeur de pression par kg MP par cycle	0,011 kg de vapeur /kg MP/cycle
Quantité totale de vapeur d'eau par kg MP par cycle	0,015 kg de vapeur /kg MP/cycle
Quantité de vapeur d'eau par kg MP par opération	0,339 kg de vapeur kg HE/cycle
Quantité de vapeur d'eau par kg de l'HE	16 kg de vapeur /kg HE
Energie consommée par kg d'HE	10 kWh/kg HE
Puissance du système de vapeur	36,84 kW
Puissance électrique (pompe à vide ; automatisation ; évaluations)	18 kW
La consommation d'énergie totale (brute)	54,84 kW
Énergie Totale par kg HE	14,96 kWh/kg HE
Énergie pour la séparation de l'émulsion par distillation /kg HE	10,12 kWh/kg HE
Extraction par HD	
Quantité d'eau initiale	900 kg eau/alembic
Taux de variation de l'eau	100 kg eau/h
Quantité totale de l'eau	5700 kg eau/alembic
Quantité total de l'eau / kg HE	700 kg eau/kg HE
Quantité de vapeur générée / kg HE	589 kg vapeur/kg HE

Tableau. IV. 13. Comparaison énergétique des deux méthodes d'extraction.

	Techniques d'extraction	
	HD	DIC
Temps d'extraction	48h	6min
La consommation totale d'énergie, y compris le refroidissement / kg HE	898 kWh/kg HE	27,24 kWh/kg HE
La consommation totale d'énergie, y compris le refroidissement / kg MP	19 kWh/kg MP	0,57 kWh/kg MP
émissions de CO ₂ / jour	64837 kg CO ₂ / jour	1967 kg CO ₂ / jour

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de ce travail ont consisté en l'intensification de l'opération unitaire d'extraction des huiles essentielles et la mise en place, l'optimisation et l'application d'un nouveau procédé d'extraction.

Afin d'intensifier les opérations d'extraction, il faut chercher à améliorer ou remettre en question les méthodes « conventionnelles ». Il s'agit des résultats d'un processus d'analyse théorique et expérimentale des divers phénomènes intervenant au cours de l'extraction. Il faut tout d'abord procéder à l'étude du végétal visant à déterminer la localisation des composés convoités. Ensuite déterminer les propriétés physico-chimiques des composés visés. Nous avons ainsi eu à déterminer la volatilité des composés recherchés par rapport à l'eau à différentes températures.

L'extraction des composés volatils (huiles essentielles...), par les méthodes conventionnelles (hydrodistillation et entraînement à la vapeur) est ralentie voire bloquée par « le processus paradoxal ». Ce dernier est dû au couplage du transfert de la vapeur avec celui de la chaleur ; les deux sont alors dirigés de la surface d'échange vers l'intérieur. Seul un processus de transfert partiel de la vapeur par front progressif assure l'évolution du processus ; la cinétique est ainsi inévitablement lente, générant un niveau élevé de consommation d'énergie et induisant une dégradation potentielle de la matière extraite.

Pour faire face à cette situation paradoxale, la modification de la nature du transfert est essentielle. Nous avons pu envisager le gradient de la pression totale au lieu du gradient de la pression partielle comme « driving force ». Nous avons ainsi choisi la Détente Instantanée Contrôlée (DIC) comme procédé générant, suite à la détente vers le vide, une autovaporisation instantanée, ce qui implique un transfert de type Darcy des vapeurs de l'intérieur du matériau vers le milieu environnant sous vide.

En ce qui concerne notre étude expérimentale, les travaux ont permis d'identifier par SPME-GC/MS, les composés volatils présents dans les copeaux de bois de santal. Au total, 27 composés ont pu être identifiés avec une prédominance de α -santalene, α -bergamotene, cis- β -santalene, α -Curcumene, Dendrolasin, α -Santalol et trans- β -Santalol.

Les copeaux de bois de santal ont été ensuite extraits par hydrodistillation, le rendement maximal obtenu est de 2,69% base sèche (bs) est récupéré après 140h de traitement. La composition chimique de l'huile essentielle des copeaux de bois de santal extraite par HD,

est alors dominée par α -santalene, cis- β -santalene, α -bergamotene, α -curcumene, dendrolasin, α -santalol, trans- β -santalol, trans- α -bergamotol et trans-nuciferol. Le suivi de la cinétique d'extraction des composés majoritaires montre que certains composés se dégradent sous l'effet thermique après 48h d'extraction. La réduction du temps d'extraction nécessite la réduction de la taille des copeaux, et l'augmentation de la valeur de la diffusivité effective.

La détente instantanée contrôlée (DIC) a été étudiée, selon la méthodologie des plans d'expériences dans le but d'évaluer l'impact des variables opératoires sur l'extraction et de définir les paramètres optimums. Le nombre de cycles et le temps de traitement ont été pris comme paramètres indépendants. Ces paramètres étaient appropriés pour représenter les aspects mécaniques et thermiques du processus DIC. D'une part, les effets thermiques sont représentés par la durée totale du traitement. D'autre part, l'aspect mécanique, illustré par la chute de pression, a été caractérisée par le nombre de cycles (nombre de chutes de pression). On peut conclure que l'extraction directe de l'huile essentielle du bois de santal par DIC-MP, gérée essentiellement par le nombre de cycles, indépendamment du temps de traitement, est une autovaporisation des composés volatils. Cette nouvelle méthode a ensuite été comparée tout au long de sa mise en application à l'Hydrodistillation. Alors que la méthode traditionnelle d'extraction requiert 140 h, l'optimisation de la DIC nous a permis de réaliser l'extraction de l'huile essentielle de bois de santal en seulement 6 minutes, avec des rendements pratiquement similaires. Une fois l'HE récupérée, la partie résiduelle peut subir une hydrodistillation permettant d'évaluer le procédé en termes de prétraitement et d'avoir le rendement global. Cette partie résiduelle se présente sous une forme sèche, puisque l'eau de constitution que le bois de santal contenait a servi à l'entraînement des composés volatils. Le produit sec est plus facile à valoriser qu'un résidu gorgé d'eau. La composition d'huile obtenue par DIC est plus riche que celle extraite par hydrodistillation à partir de la matière première non traitée. Ceci s'explique par le fait que le traitement par DIC doit pouvoir modifier la structure du végétal donnant lieu à une plus grande disponibilité des composés volatils et à l'expansion de la matière et par voie de conséquence, à faciliter la diffusivité de l'eau au sein des tissus cellulaires et à augmenter la teneur en composé volatiles. Une étude caractéristique de la matière première brute et la matière traitée par DIC, permet de corroborer les résultats précédemment énoncés.

Dans un dernier temps, une approche écologique et une compréhension du phénomène mis en jeu pour l'extraction des huiles essentielles par DIC ont été abordées. La rapidité de la procédure, la réduction du coût énergétique et l'impact environnemental font de la DIC une technique particulièrement innovante et hautement attrayante.

Par rapport à cette étude, le premier complément à apporter serait des modifications au niveau de l'appareil de micro-DIC, afin de réduire la condensation induite de la vapeur injectée et donc de la teneur en eau de la matière résiduelle.

Un deuxième complément indispensable concerne les huiles essentielles obtenues par DIC. Dans ces travaux, nous nous sommes limités à une analyse par SPME-CG. Nous n'avons donc identifié que les composées volatiles, de poids moléculaire relativement faible. Il serait intéressant de prévoir d'autres analyses, notamment par HPLC afin de déterminer l'absence ou la présence d'autre composé non volatiles ayant des poids moléculaires plus importants. Il serait aussi important, pour ces huiles essentielles obtenues par DIC, de préciser leur qualité d'une façon plus exhaustive : pouvoir rotatoire, indice d'ester, densité ..., mais surtout d'évaluer leur capacité de conservation. Nous pouvons émettre l'hypothèse 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'hydrodistillation. Lors de la DIC, la chute brutale de pression provoque un refroidissement immédiat, empêchant l'initiation de ces réactions.

Pour finir, la modification de l'appareillage de DIC pour intégrer le système de condensation des volatiles par distillation sous vide qui va servir également de moyen de déstabilisation de l'émulsion sera étudiée dans un projet spécifique. 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 fraction.

REFERENCES

- [1] Bardeau F, Fesneau M, Canavaté A. La Médecine aromatique: propriétés et utilisations des huiles essentielles végétales: R. Laffont; 1976.
- [2] Kristiawan M, Sobolik V, Allaf K. Isolation of Indonesian cananga oil using multi-cycle pressure drop process. *Journal of Chromatography A*. 2008;1192:306-18.
- [3] Robert G. Les sens du parfum: OEM; 2000.
- [4] Sell C. The chemistry of fragrances: From perfumer to consumer: Royal Society of Chemistry; 2006.
- [5] PIERRON C. Les huiles essentielles et leurs expérimentations dans les services hospitaliers de France : exemples d'applications en gériatrie gériatologie et soins palliatifs [Docteur en Pharmacie]: Université de Lorraine; 2014.
- [6] Besombes C. Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques : applications généralisées: Université de La Rochelle; 2008.
- [7] Bernard T, Perineau F, Bravo R, Delmas M, Gaset A. Extraction des huiles essentielles: chimie et technologie. *Informations chimie*. 1988:179-84.
- [8] normalisation. Afad. Huiles essentielles, Tome 2, Monographies relatives aux huiles essentielles. 6ième édition. AFNOR, Paris, 2000.
- [9] Durvelle J-P. Fabrication des essences et des parfums. 1930.
- [10] Bousbia N. Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires: Université d'Avignon; Institut national agronomique (El Harrach, Algérie); 2011.
- [11] Goletti NMM. Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya Aethiopica* et de *Ocimum Gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées: Thèse de Doctorat en Cotutelle, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier et École Nationale Supérieure des Sciences Agroindustrielles de l'Université de Ngaoundere; 2012.

- [12] Bruneton J. Pharmacognosie: phytochimie plantes médicinales. 1993.
- [13] GARNERO J. Huiles essentielles. Techniques de l'ingénieur Constantes chimiques. 2016;base documentaire : TIB337DUO.
- [14] Seigler DS. Plant secondary metabolism: Springer Science & Business Media; 2012.
- [15] Couic-Marinier F, Lobstein A. Les huiles essentielles en pratique à l'officine. Actualités pharmaceutiques. 2013;52:31-3.
- [16] GARNERO J. Les problèmes rencontrés au cours de l'obtention des huiles essentielles: le cas des huiles des labiées (1ère partie). Phytotherapy. 1985;13:5-8.
- [17] Assad Y, Torto B, Hassanali A, Njagi P, Bashir N, Mahamat H. Seasonal variation in the essential oil composition of *Commiphora quadricincta* and its effect on the maturation of immature adults of the desert locust, *Schistocerca gregaria*. Phytochemistry. 1997;44:833-41.
- [18] Charles DJ, Simon JE. A new geraniol chemotype of *Ocimum gratissimum* L. J Essent Oil Res. 1992;4:231-4.
- [19] Segur-Fantino N. Etude du polymorphisme au sein d'une population de lavande (*Lavandula angustifolia* Mill.): détermination de critères précoces de sélection: Nantes; 1990.
- [20] Croteau F. Biochemistry of monoterpenes and sesquiterpenes of the essential herbs: spices and medicinal plants, Recent advances in botany, horticulture and pharmacology. Vol., 1, Craken, Simon. Oryx Press, Phoenix; 1986.
- [21] Bruneton J, Barton DHR. Eléments de Phytochimie et de Pharmacognosie: Technique et documentation; 1987.
- [22] Hornok L. Effect of environmental factors on the production of some essential oil plants. Developments in food science. 1988.
- [23] Lacau Sionneau D. Séchage du poivre(*Piper nigrum*) et de la cardamome(*Elettaria cardamomum* Maton): influences sur la qualité aromatique et la couleur 1993.
- [24] Bocquel Baritaux O. Etudes des effets d'un traitement thermique sur la qualité(flaveur et couleur) de quelques plantes aromatiques: Basilic, *Oimum basilicum* L.; Menthe, *Mentha piperita*, Persil, *Petroselinum sativum* Hoffm; Estragon, *Artemesia Dracunculus* L 1991.
- [25] Takia ML. DOCTORAT En SCIENCES: Université Ferhat Abbas Sétif; 2010.
- [26] TUCAROV J. Influence des facteurs exogenes sur le rendement et la qualité de l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* L. La France et ses parfums. 1964;7:277-83.

- [27] Bouquet A. Plantes médicinales du Congo-Brazzaville: Uvariopsis, Pauridiantha, Diospyros. *Trav Lab Mat med*, Paris. 1973;57:112.
- [28] Won M-M, Cha E-J, Yoon O-K, Kim N-S, Kim K, Lee D-S. Use of headspace mulberry paper bag micro solid phase extraction for characterization of volatile aromas of essential oils from Bulgarian rose and Provence lavender. *Analytica chimica acta*. 2009;631:54-61.
- [29] Zougali B. *Etude physico-chimiques des plantes médicinales Algériennes* 2011.
- [30] Viollon C, Leger D, Chaumont J. Activités antagonistes, in vitro, de certains composés volatils naturels vis-à-vis de germes de la flore vaginale. *Plantes médicinales et phytothérapie*. 1993;26:17-22.
- [31] Viollon C, Chaumont J-P. Antifungal properties of essential oils and their main components upon *Cryptococcus neoformans*. *Mycopathologia*. 1994;128:151-3.
- [32] Kishore N, Mishra A, Chansouria J. Fungitoxicity of essential oils against dermatophytes. *Mycoses*. 1993;36:211-5.
- [33] Lima E, Gompertz O, Giesbrecht A, Paulo M. In vitro antifungal activity of essential oils obtained from officinal plants against dermatophytes. *Mycoses*. 1993;36:333-6.
- [34] Becerra J, Flores C, Mena J, Aqueveque P, Alarcón J, Bittner M, et al. Antifungal and antibacterial activity of diterpenes isolated from wood extractables of Chilean Podocarpaceae. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química*. 2002;47:151-7.
- [35] Shelef L. Antimicrobial effects of spices¹. *Journal of food safety*. 1984;6:29-44.
- [36] Smith CK, Moore CA, Elahi EN, Smart AT, Hotchkiss SA. Human skin absorption and metabolism of the contact allergens, cinnamic aldehyde, and cinnamic alcohol. *Toxicology and applied pharmacology*. 2000;168:189-99.
- [37] Naganuma M, Hirose S, Nakayama Y, Nakajima K, Someya T. A study of the phototoxicity of lemon oil. *Archives of dermatological research*. 1985;278:31-6.
- [38] Franchomme P, Jollois R, Péroël D. *L'aromathérapie exactement: encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles: fondements, démonstration, illustration et applications d'une science médicale naturelle*: R. Jollois; 1990.
- [39] Homburger F, Boger E. The carcinogenicity of essential oils, flavors, and spices: a review. *Cancer research*. 1968;28:2372-4.
- [40] Abrassart J-L. *Aromathérapie essentielle: huiles essentielles et parfums pour le corps et l'âme*: Guy Trédaniel; 1997.
- [41] Werner M. *Les huiles essentielles: réveil du corps et de l'esprit*: Vigot; 2004.

- [42] JOUAULT MS. LA QUALITE DES HUILES ESSENTIELLES ET SON INFLUENCE SUR LEUR EFICACITE ET SUR LEUR TOXICITE. Université de Lorraine, Nancy. 2012.
- [43] Lardry J-M, Haberkorn V. Les huiles essentielles: principes d'utilisation. Kinesithérapie, la revue. 2007;7:18-23.
- [44] Lamaureux G. Plantes sauvages des lacs, rivières et tourbières. Fleurbec 399p-col illus, maps ISBN 292017410X Fr Icones, Maps Plant records Geog. 1987;3.
- [45] Verlet N. Huiles essentielles: production mondiale, échanges internationaux et évolution des prix. Res Mediterranea Magazine. 1994;1:4-9.
- [46] FERNANDEZ X, CABROL-BASS D. Analyse des arômes. Techniques de l'ingénieur Analyse et caractérisation. 2007.
- [47] Peyron L. 9 Production of bitter orange neroli and petitgrain oils. Citrus: The Genus Citrus. 2002:148.
- [48] Bocchio E. Hydrodistillation des huiles essentielles: Théorie et applications. Parfums, cosmétiques, arômes. 1985:61-2.
- [49] Kristiawan M. Traitement thermo-mécanique des fleurs d'ylang-ylang indonésiennes par Détente Instantanée Contrôlée en vue de l'extraction de l'huile essentielle: La Rochelle; 2006.
- [50] Guenther E. The Essential Oils, Vol. IV. The Essential Oils, Vol IV. 1950.
- [51] Koedam A, Scheffer JJ, Svendsen AB. Comparison of isolation procedures for essential oils. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung. 1979;168:106-11.
- [52] Djerrari A. Influence du mode d'extraction et des conditions de conservation sur la composition des huiles essentielles de thym et de basilic: Montpellier 2; 1986.
- [53] Péroël D, Jollois R. Médecine aromatique, médecine planétaire: vers la fin d'une survie artificielle: R. Jollois; 1991.
- [54] Balz R. Les huiles essentielles. Éditions Crest, Eygluy-L'escoulin. 1986.
- [55] Bego P. Connaître l'essentiel sur les huiles essentielles 1999.
- [56] Worwood VA, Honnorat S. Aromathérapie pour l'esthéticienne: Vigot; 2002.
- [57] Jean C. Arômes alimentaires. Techniques de l'ingénieur. 1998;V1:F4100.
- [58] Colette B. Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques : applications généralisées Université de La Rochelle; 2008.

- [59] Cassel E, Vargas RMF, Martinez N, Lorenzo D, Dellacassa E. Steam distillation modeling for essential oil extraction process. *Industrial Crops and Products*. 2009;29:171-6.
- [60] Zizovic I, Stamenić M, Orlović A, Skala D. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils from plants with secretory ducts: Mathematical modelling on the micro-scale. *The journal of supercritical fluids*. 2007;39:338-46.
- [61] Morin P, Richard H. Thermal degradation of linalyl acetate during steam distillation. *Developments in food science*. 1985.
- [62] Guenther E. *The Essential Oils-Vol 1: History-Origin in Plants-Production-Analysis*: Read Books Ltd; 2013.
- [63] Khajeh M, Yamini Y, Bahramifar N, Sefidkon F, Pirmoradei MR. Comparison of essential oils compositions of *Ferula assa-foetida* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. *Food Chemistry*. 2005;91:639-44.
- [64] Yamini Y, Sefidkon F, Pourmortazavi S. Comparison of essential oil composition of Iranian fennel (*Foeniculum vulgare*) obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. *Flavour Fragrance J*. 2002;17:345-8.
- [65] Lo Presti M, Ragusa S, Trozzi A, Dugo P, Visinoni F, Fazio A, et al. A comparison between different techniques for the isolation of rosemary essential oil. *Journal of separation science*. 2005;28:273-80.
- [66] Wijesekera R, Ratnatunga C, Kürbeck K. *The Distillation of Essential Oils: Manufacturing and Plant Construction Handbook*: Protrade, Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ); 1997.
- [67] Duvillard E. *Les parfums: utilisations thérapeutiques et reformulation*: Université Lyon 1; 2013.
- [68] Peyron L. *Techniques classiques actuelles de fabrication des matières premières naturelles aromatiques*. 1992.
- [69] Kapetanovic S, Djugumovic S, RAMIC S. Isolement de l'huile essentielle de rose par distillation «sèche». *Parfums, cosmétiques, arômes*. 1984:77-8.
- [70] <http://boisdejasmin.com/2011/04/perfume-vocabulary-and-fragrance-notes-enfleurage.html>.
- [71] Lucchesi M-E. *Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles*: Université de la Réunion; 2005.
- [72] Nickerson GB, Likens S. Gas chromatography evidence for the occurrence of hop oil components in beer. *Journal of Chromatography A*. 1966;21:1-5.

- [73] Peng F, Sheng L, Liu B, Tong H, Liu S. Comparison of different extraction methods: steam distillation, simultaneous distillation and extraction and headspace co-distillation, used for the analysis of the volatile components in aged flue-cured tobacco leaves. *Journal of Chromatography A*. 2004;1040:1-17.
- [74] Siano F, Ghizzoni C, Gionfriddo F, Colombo E, Servillo L, Castaldo D. Determination of estragole, safrole and eugenol methyl ether in food products. *Food chemistry*. 2003;81:469-75.
- [75] Vagi E, Simandi B, Suhajda A, Hethelyi E. Essential oil composition and antimicrobial activity of *Origanum majorana* L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide. *Food research international*. 2005;38:51-7.
- [76] Zarnowski R, Suzuki Y. Expedient Soxhlet extraction of resorcinolic lipids from wheat grains. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2004;17:649-63.
- [77] Luque-Garcia J, De Castro ML. Focused microwave-assisted Soxhlet extraction: devices and applications. *Talanta*. 2004;64:571-7.
- [78] Luque-Garcia J, De Castro ML. Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment: application to the extraction of total fat from oleaginous seeds. *Journal of Chromatography A*. 2004;1034:237-42.
- [79] Lucchesi ME, Chemat F, Smadja J. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation. *Journal of Chromatography A*. 2004;1043:323-7.
- [80] Ferhat MA. Extraction sans solvant assistée par micro-ondes des huiles essentielles des citrus d'Algérie. compréhension, application et valorisation 2007.
- [81] Clifford A, Clifford T. *Fundamentals of supercritical fluids*: Oxford University Press; 1999.
- [82] Hannay J, Hogarth J. On the solubility of solids in gases. *Proceedings of the royal society of London*. 1879;30:178-88.
- [83] Cháfer A, Fornari T, Berna A, Ibanez E, Reglero G. Solubility of solid carnosic acid in supercritical CO₂ with ethanol as a co-solvent. *The Journal of supercritical fluids*. 2005;34:323-9.
- [84] Wang L, Weller CL. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*. 2006;17:300-12.
- [85] Pellerin P. Supercritical fluid extraction of natural raw materials for the flavor and perfume industry. *Perfumer & flavorist*. 1991;16:37-9.

- [86] PELLERIN P. Extraction par le CO₂ à l'état supercritique. *Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique: Société des experts-chimistes de France*; 2001. p. 51-62.
- [87] Reverchon E, Donsi G, Sesti Osseo L. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. *Industrial & engineering chemistry research*. 1993;32:2721-6.
- [88] Varona S, Martin A, Cocero M, Gamse T. Supercritical carbon dioxide fractionation of Lavandin essential oil: Experiments and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2008;45:181-8.
- [89] Herrero M, Cifuentes A, Ibanez E. Sub-and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae: A review. *Food chemistry*. 2006;98:136-48.
- [90] Reighard TS, Olesik SV. Bridging the gap between supercritical fluid extraction and liquid extraction techniques: alternative approaches to the extraction of solid and liquid environmental matrices. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 1996;26:61-99.
- [91] Reverchon E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *The Journal of Supercritical Fluids*. 1997;10:1-37.
- [92] Carvalho RN, Moura LS, Rosa PT, Meireles MAA. Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2005;35:197-204.
- [93] Gomes PB, Mata VG, Rodrigues AE. Production of rose geranium oil using supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2007;41:50-60.
- [94] Leal PF, Braga ME, Sato DN, Carvalho JE, Marques MO, Meireles MAA. Functional properties of spice extracts obtained via supercritical fluid extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2003;51:2520-5.
- [95] Sahena F, Zaidul I, Jinap S, Karim A, Abbas K, Norulaini N, et al. Application of supercritical CO₂ in lipid extraction—a review. *Journal of Food Engineering*. 2009;95:240-53.
- [96] Señoráns FJ, Ruiz-Rodriguez A, Cavero S, Cifuentes A, Ibañez E, Reglero G. Isolation of antioxidant compounds from orange juice by using countercurrent supercritical fluid extraction (CC-SFE). *Journal of agricultural and food chemistry*. 2001;49:6039-44.
- [97] Stashenko EE, Jaramillo BE, Martinez JR. Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian *Xylopia aromatica* (Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2004;1025:105-13.

- [98] Yamini Y, Khajeh M, Ghasemi E, Mirza M, Javidnia K. Comparison of essential oil compositions of *Salvia mirzayanii* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. *Food Chemistry*. 2008;108:341-6.
- [99] Khajeh M, Yamini Y, Shariati S. Comparison of essential oils compositions of *Nepeta persica* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and steam distillation methods. *Food and bioproducts processing*. 2010;88:227-32.
- [100] Simándi B, Keszei S, Fogassy E, Kemény S, Sawinsky J. Separation of enantiomers by supercritical fluid extraction. *The Journal of supercritical fluids*. 1998;13:331-6.
- [101] De Castro ML, Jiménez-Carmona M, Fernandez-Perez V. Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1999;18:708-16.
- [102] El Hattab M, Culioli G, Piovetti L, Chitour SE, Valls R. Comparison of various extraction methods for identification and determination of volatile metabolites from the brown alga *Dictyopteris membranacea*. *Journal of Chromatography A*. 2007;1143:1-7.
- [103] Roy BC, Goto M, Kodama A, Hirose T. Supercritical CO₂ extraction of essential oils and cuticular waxes from peppermint leaves. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1996;67:21-6.
- [104] Rozzi N, Phippen W, Simon J, Singh R. Supercritical fluid extraction of essential oil components from lemon-scented botanicals. *LWT-Food Science and Technology*. 2002;35:319-24.
- [105] Basile A, Jiménez-Carmona MM, Clifford AA. Extraction of rosemary by superheated water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1998;46:5205-9.
- [106] Moyler D. CO₂ extraction and other new technologies: an update on commercial adoption. International Federation of Essential Oils and Aroma Trades—21st International Conference on Essential Oils and Aroma's IFEAT, London 1998. p. 33-9.
- [107] Teixeira S, Mendes A, Alves A, Santos L. Simultaneous distillation–extraction of high-value volatile compounds from *Cistus ladanifer* L. *Analytica chimica acta*. 2007;584:439-46.
- [108] Gámiz-Gracia L, Luque de Castro MD. Continuous subcritical water extraction of medicinal plant essential oil: comparison with conventional techniques. *Talanta*. 2000;51:1179-85.
- [109] Vinatoru M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonics sonochemistry*. 2001;8:303-13.
- [110] Romdhane M, Gourdon C. Investigation in solid–liquid extraction: influence of ultrasound. *Chemical Engineering Journal*. 2002;87:11-9.

- [111] Mason TJ. Ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from plants and their constituents. *Advances in sonochemistry*. 1999;5:209.
- [112] Toma M, Vinatoru M, Paniwnyk L, Mason T. Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. *Ultrasonics sonochemistry*. 2001;8:137-42.
- [113] Chemat F, Tomao V, Viot M. Ultrasound-assisted extraction in food analysis. *Handbook of food analysis instruments*. 2008:85-103.
- [114] ALLAF T. Application de la Détente Instantanée Contrôlée pour l'Eco-Extraction des Produits Naturels : Intensification & Combinaison [Doctorat]: Université d'Avignon et des pays de Vaucluse 2013.
- [115] MEULLEMIESTRE A. Valorisation des déchets de la filière « Bois » en deux étapes : Isolation des molécules extractibles puis fabrication de charbon actif. Cas du pin maritime: Université de La Rochelle; 2014.
- [116] Chemat S, Lagha A, AitAmar H, Bartels PV, Chemat F. Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds. *Flavour Fragrance J*. 2004;19:188-95.
- [117] Roldán-Gutiérrez JM, Ruiz-Jiménez J, De Castro ML. Ultrasound-assisted dynamic extraction of valuable compounds from aromatic plants and flowers as compared with steam distillation and superheated liquid extraction. *Talanta*. 2008;75:1369-75.
- [118] Capote FP, de Castro ML. *Analytical applications of ultrasound*: Elsevier; 2007.
- [119] Camel V. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2000;19:229-48.
- [120] Berteaud A-J, Delmotte M. *Les Micro-Ondes: De La Cuisine A L'Industrie*. RECHERCHE-PARIS-. 1993:286-.
- [121] Loupy A. *Microwaves in organic synthesis*: Wiley-VCH; John Wiley, distributor]; 2006.
- [122] Luthria DL. *Oil extraction and analysis: Critical issues and competitive studies*: The American Oil Chemists Society; 2004.
- [123] Mason T, Cintas P, Clark J, Macquarrie D. *Handbook of green chemistry and technology*. Blackwell Science, Oxford. 2002;372.
- [124] Lau M, Tang J. Pasteurization of pickled asparagus using 915 MHz microwaves. *Journal of Food Engineering*. 2002;51:283-90.
- [125] Souraki BA, Mowla D. Experimental and theoretical investigation of drying behaviour of garlic in an inert medium fluidized bed assisted by microwave. *Journal of Food Engineering*. 2008;88:438-49.

- [126] Ganzler K, Salgó A, Valkó K. Microwave extraction: A novel sample preparation method for chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1986;371:299-306.
- [127] Lane D, Jenkins S. Microwave extraction: a novel sample preparation method for chromatography. *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Chemical Characterisation Carcinogenic 9th International Symposium*1986. p. 437-49.
- [128] Chemat F, Lucchesi M, Smadia J. Solvent-free microwave extraction of volatile natural substances. *Google Patents*; 2004.
- [129] Farid C, Vian M, Visinoni F. Microwave Hydrodiffusion for Isolation of Natural Products. *Google Patents*; 2008.
- [130] Golmakani M-T, Rezaei K. Comparison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vulgaris* L. *Food Chemistry*. 2008;109:925-30.
- [131] Wang Z, Ding L, Li T, Zhou X, Wang L, Zhang H, et al. Improved solvent-free microwave extraction of essential oil from dried *Cuminum cyminum* L. and *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. *Journal of Chromatography A*. 2006;1102:11-7.
- [132] Mengal P, Mompon B. Procédé et installation d' extraction sans solvant de produits naturels par micro-ondes. *Brevet Européen, EP*. 1996;698:B1.
- [133] Farhat A. Vapo-diffusion assistée par micro-ondes: conception, optimisation et application: *Université d'Avignon*; 2010.
- [134] Mengal P, Behn D, BELLIDO GIL M, Mompon B. VMHD: extraction d'huile essentielle par micro-ondes. *Parfums, cosmétiques, arômes*. 1993:66-7.
- [135] Toursel P. Extraction high-tech pour notes fraîches: Dossier arômes salés. *Process*. 1997:38-41.
- [136] Daniel M, Simona M, Ghiță B. Research regarding obtaining volatile oils from native plants in microwave assisted vacuum systems. 2007.
- [137] Paré J, Sigouin M, Lapointe J. Extraction de produits naturels assistée par micro-ondes. *Brevet européen*. 1990.
- [138] Pare JJ. Microwave extraction of volatile oils. *Google Patents*; 1994.
- [139] Pare JJ, Sigouin M, Lapointe J. Microwave-assisted natural products extraction. *Google Patents*; 1991.
- [140] Eskilsson CS, Björklund E. Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*. 2000;902:227-50.
- [141] Chemat F, Abert-Vian M, Visinoni F. Microwave hydrodiffusion for isolation of natural products. *European Patent EP*. 2008;1:749.

- [142] Ferhat MA, Meklati BY, Visinoni F, Vian MA, Chemat F. Solvent free microwave extraction of essential oils: green chemistry in the teaching laboratory. *Chimica oggi*. 2008;26:48-50.
- [143] Vian MA, Fernandez X, Visinoni F, Chemat F. Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils. *Journal of chromatography a*. 2008;1190:14-7.
- [144] Bousbia N, Vian MA, Ferhat MA, Petitcolas E, Meklati BY, Chemat F. Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity. *Food Chemistry*. 2009;114:355-62.
- [145] Vian MA, Maingonnat JF, Chemat F. Clean recovery of antioxidant flavonoids from onions: optimising solvent free microwave extraction method. *Journal of Chromatography A*. 2009;1216:7700-7.
- [146] Rezzoug S, Baghdadi M, Louka N, Boutekedjiret C, Allaf K. Study of a new extraction process: controlled instantaneous decompression. Application to the extraction of essential oil from rosemary leaves. *Flavour Fragrance J*. 1998;13:251-8.
- [147] Allaf K, Louka N, Bouvier J, Parent F, Forget M. Procédé de traitement de produits biologiques en vue de la modification de leur texture, installations pour la mise en œuvre d'un tel procédé et produits ainsi réalisés. Brevet français FR. 1993;93:09720.
- [148] Allaf K, Debs-Louka E, Louka N, Abraham G. 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. 1998.
- [149] Allaf K, Cioffi F, Rezzoug S, Contento M, Louka N, Sanya E. 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. 1997.
- [150] Thai-Cong D. Etude de l'application du procédé hydrothermique dans le traitement de différents types de riz: procédé d'étuvage et micro-expansion par détente instantanée contrôlée et impact sur les propriétés fonctionnelles. Université de La Rochelle, La Rochelle-France. 2003.
- [151] HADDAD J, LOUKA N, GADOULEAU M, JUHEL F, ALLAF K. Application du nouveau procédé de séchage/texturation par détente Instantanée Contrôlée (DIC) aux poissons: impact sur les caractéristiques physicochimiques du produit fini. *Sciences des aliments*. 2001;21:481-98.

- [152] Rochová K, Sovová H, Sobolík V, Allaf K. Impact of seed structure modification on the rate of supercritical CO₂ extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2008;44:211-8.
- [153] Louka N, Allaf K. Expansion ratio and color improvement of dried vegetables texturized by a new process "controlled sudden decompression to the vacuum": application to potatoes, carrots and onions. *Journal of food engineering*. 2004;65:233-43.
- [154] Kamal IM, Sobolik V, Kristiawan M, Mounir SM, Allaf K. Structure expansion of green coffee beans using instantaneous controlled pressure drop process. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2008;9:534-41.
- [155] Amor BB, Allaf K. Impact of texturing using instant pressure drop treatment prior to solvent extraction of anthocyanins from Malaysian Roselle (*Hibiscus sabdariffa*). *Food Chemistry*. 2009;115:820-5.
- [156] Besombes C, Albitar N, Allaf K, Barkat O. The Instantaneous Controlled Pressure Drop (DIC) for the Extraction of Essential Oils from: Oregano and Jasmine. *Proceedings 38th International Symposium on Essential Oils, Graz–Autriche2007*.
- [157] Kristiawan M, Sobolik V, Al Haddad M, Allaf K. Isolation of Indonesian cananga oil by instantaneous controlled pressure drop: Influence of processing parameters on compound yields. *Journal of chemical engineering of Japan*. 2007;40:1021-9.
- [158] Mellouk H. Extraction des volatils à partir du bois par détente instantanée contrôlée : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides Université de La Rochelle; 2007.
- [159] Rezzoug S-A, Boutekedjiret C, Allaf K. Optimization of operating conditions of rosemary essential oil extraction by a fast controlled pressure drop process using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*. 2005;71:9-17.
- [160] Berka-Zougali B, Hassani A, Besombes C, Allaf K. Extraction of essential oils from Algerian myrtle leaves using instant controlled pressure drop technology. *Journal of Chromatography A*. 2010;1217:6134-42.
- [161] Allaf T, Tomao V, Besombes C, Chemat F. Thermal and mechanical intensification of essential oil extraction from orange peel via instant autovaporization. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2013;72:24-30.
- [162] Kristiawan M, Sobolik V, Allaf K. Isolation of Indonesian Cananga Oil by Instantaneous Controlled Pressure Drop. *J Essent Oil Res*. 2008;20:135-46.
- [163] Mellouk H, Naji G, Allaf K. Etude de l'extraction des huiles essentielles de baies de Genievre par Détente Instantanée Contrôlée DIC comparée à l'entraînement à la vapeur. *Proceedings de 16es Rencontres Scientifiques et Technologiques des Industries Alimentaires (Agoral), Nantes, France*. 2004:265-9.

- [164] DESJARDINS F-S. Couleur Indienne http://www.couleur-indienne.net/Le-Santal-un-arbre-precieux-un-patrimoine-indien-important_a37.html. 2005.
- [165] Le bois de santal, un bois précieux et un trésor indien. <http://encensws/blog/2013/09/le-bois-de-santal-un-bois-precieux-et-un-tresor-indien/>.
- [166] Brunke E, Rojahn W. Sandalwood oil. *Dragoco Rep.* 1980;127-35.
- [167] Dev S. Molecular Engineering for Sandalwood Aroma. Proceedings of the 11th International Congress of Essential Oils, Fragrances and Flavours, New Delhi 1989.
- [168] Aubaile-Sallenave F. Histoire naturelle et culturelle des plantes à parfum. 2002.
- [169] Nageswara-Rao M, Padmini S, Ganeshiah K, Uma Shaanker R, SONEJI JR. Indian sandalwood crisis. *Perfumer & flavorist.* 2008;33:38-43.
- [170] Alpha T. ETUDE DES CONCRETES ET DES ESSENCES DE SANTALS D'ORIGINE OCEANIENNE ELUCIDATION DE NOUVEAUX SESQUITERPENOÏDES PAR LA RMN MULTI-IMPULSIONNELLE ET BIDIMENSIONNELLE: Université Française du Pacifique; 1997.
- [171] Nasi R, Ehrhart Y. Le Santal, un parfum de prospérité. I: Une longue histoire. Bois et forêts des tropiques. 1996;5-19.
- [172] Santalum album [en ligne]. Disponible sur: <http://www.iucnredlist.org/> Consulté le 28 juin 2016.
- [173] Bottin L. Déterminants de la variation moléculaire et phénotypique d'une espèce forestière en milieu insulaire: cas de Santalum austrocaledonicum en Nouvelle Calédonie: Ecole nationale supérieure agronomique de Montpellier-AGRO M; 2006.
- [174] Vahirua-Lechat I. Contribution à l'étude des composés organiques volatils d'huiles essentielles de plantes aromatiques médicinales polynésiennes: Montpellier 2; 1994.
- [175] Delasalle C. Relations structure-activité d'isolats de matières premières aromatiques: huile essentielle de bois de santal et absolue de bourgeon de cassis: Nice; 2010.
- [176] Baldovini N, Delasalle C, Joulain D. Phytochemistry of the heartwood from fragrant Santalum species: a review. *Flavour Fragrance J.* 2011;26:7-26.
- [177] Thomson L. Santalum austrocaledonicum and S. yasi (sandalwood), ver. 2.1. Species Profiles for Pacific Island Agroforestry Permanent Agriculture Resources (PAR), Hōlualoa, Hawaii 'i' <http://www.traditionaltree.org>. 2006.
- [178] Erligmann A. Sandalwood oils. *International Journal of Aromatherapy.* 2001;11:186-92.

- [179] Anonis DP. Sandalwood and sandalwood compounds. *Perfum Flavor*. 1998;23:19-24.
- [180] Bois Butaud J-F, Raharivelomanana P, Bianchini J-P, Baron V. A new chemotype of sandalwood (*Santalum insulare* Bertero ex A. DC.) from Marquesas Islands. *J Essent Oil Res*. 2003;15:238-41.
- [181] Burfield T. Sandalwood update. [en ligne] Disponible sur: <http://www.cropwatch.org/> 2006.
- [182] Burfield T. Cropwatch's sandalwood bibliography. [en ligne] Disponible sur: <http://www.cropwatch.org/> 2010.
- [183] Burdock GA, Carabin IG. Safety assessment of sandalwood oil (*Santalum album* L.). *Food and Chemical Toxicology*. 2008;46:421-32.
- [184] Jones CG, Plummer JA, Barbour EL. Non-destructive sampling of Indian sandalwood (*Santalum album* L.) for oil content and composition. *J Essent Oil Res*. 2007;19:157-64.
- [185] Piggott MJ, Ghisalberti EL, Trengove RD. Western Australian Sandalwood Oil: Extraction by Different Techniques and Variations of the Major Components in Different Sections of a Single Tree. *Flavour Fragrance J*. 1997;12:43-6.
- [186] Moretta P, Ghisalberti E, Piggott M, Trengove R. Extraction of oil from *Santalum spicatum* by supercritical fluid extraction. *ACIAR PROCEEDINGS: Australian Centre for International Agricultural Research*; 1998. p. 83-5.
- [187] Shankaranarayana K, Parthasarathi K. On the content and composition of oil from heartwood at different levels in sandal. *Indian Perfumer*. 1987;31:211-4.
- [188] Verghese J, Sunny T, Balakrishnan K. (+)- α -santalol and (-)- β -santalol (Z) concentration, a new quality determinant of East Indian sandalwood oil. *Flavour Fragrance J*. 1990;5:223-6.
- [189] Shankaranarayana K, Ravikumar G, Rajeevalochan A, Theagarajan K, Rangaswamy C. Content and composition of oil from the central and transition zones of the sandalwood disc. *ACIAR PROCEEDINGS: Australian Centre for International Agricultural Research*; 1998. p. 86-8.
- [190] Tran VN. Sandalwood Microwave Characterisation and Oil Extraction. *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*: Springer; 2006. p. 119-28.
- [191] Braun NA, Meier M, Hammerschmidt F-J. New Caledonian Sandalwood Oil—a Substitute for East Indian Sandalwood Oil? *J Essent Oil Res*. 2005;17:477-80.
- [192] Bulai P. Research, development, and tree improvement of sandalwood in Fiji. *Proceedings of the regional workshop on sandalwood research, development and extension in the Pacific Islands, Nadi, Fiji 2007*. p. 27-33.

- [193] Applegate GB, Chamberlain J, Daruhi G, Feigelson JL, Hamilton L, McKinnell FH, et al. Sandalwood in the Pacific: a state of knowledge synthesis and summary from the April 1990 symposium. Proceedings of the Symposium on Sandalwood in the Pacific: April 9-11, 1990, Honolulu, Hawaii: United States. Department of Agriculture. Pacific Southwest Research Station; 1990. p. 1-11.
- [194] TFS leading the world in sustainable Sandalwood supply..... [en ligne]. Disponible sur: <http://www.tfsltd.com.au/> Consulté le 24 juin 2016.
- [195] Ansel J-L. Les arbres à parfums: Eyrolles; 2001.
- [196] Narayana KS, Parthasarathi K. HESP-A new essential oil from the acid hydrolysate of spent sandal heartwood. Perfumer & Flavorist. 1986;10:60-1.
- [197] Naves Y-R. Technologie et chimie des parfums naturels. Essences concretes, resinoides, huiles et pommades aux fleurs 1974.
- [198] Braun NA, Meier M, Pickenhagen W. Isolation and Chiral GC Analysis of β -Bisabolols—Trace Constituents from the Essential Oil of *Santalum album* L.(Santalaceae). J Essent Oil Res. 2003;15:63-5.
- [199] Lawrence B. Recent progress in essential oils. Perfumer and Flavorist (USA). 1976.
- [200] Semmler F, Mayer E. Constituents of ethereal oils. Ber Dtsch Chem Ges. 1912;45:3384-94.
- [201] Ruzicka L, Isler O. Polyterpenes, and polyterpenoids. CVI. Oxidation of dihydrobetulinol and dihydrobetulonic acid with nitric acid. Helv Chim Acta. 1936;19:506-19.
- [202] Brunke E. (-)-(Z)- α trans-Bergamotol, un nouveau constituant de l'essence de bois de santal des Indes orientales, interessant sur le plan olfactif. Dragoco Rep. 1983;30:27-32.
- [203] Mookherjee B, Trenkle R, Wilson R. New insights in the three most important natural fragrance products: Wood, Amber and Musk. Indian Perfumer. 1992;36:313-.
- [204] Leung A, Foster S. Sandalwood Oil, Encyclopedia of Common Natural Ingredients used in Food, Drugs and Cosmetics, John Wiley and Sons Inc, New York. 1996.
- [205] Kuriakose S, Joe H. Qualitative and quantitative analysis in sandalwood oils using near infrared spectroscopy combined with chemometric techniques. Food Chemistry. 2012;135:213-8.
- [206] Teisseire PJ. Chimie des substances odorantes: Technique et documentation-Lavoisier; 1991.

- [207] Sciarrone D, Costa R, Ragonese C, Tranchida PQ, Tedone L, Santi L, et al. Application of a multidimensional gas chromatography system with simultaneous mass spectrometric and flame ionization detection to the analysis of sandalwood oil. *Journal of Chromatography A*. 2011;1218:137-42.
- [208] Jones CG, Ghisalberti EL, Plummer JA, Barbour EL. Quantitative co-occurrence of sesquiterpenes; a tool for elucidating their biosynthesis in Indian sandalwood, *Santalum album*. *Phytochemistry*. 2006;67:2463-8.
- [209] Burdock GA, Kotsonis F, Mackey M. Regulation of flavor ingredients. *Nutritional toxicology*. 2002:316-39.
- [210] Lawrence B. Progress in essential oils. *Perfumer & flavorist*. 1991;16:75-82.
- [211] Brunke E, Klein E, Theimer E. *Fragrance Chemistry, The Science of the Sense of Smell*. Academic Press, New York. 1982:397.
- [212] Chastrette M, Zakarya D, Pierre C. Relations structure-odeur de bois de santal: recherche d'un modèle d'interaction fondé sur le concept d'hypermotif santalophore. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 1990;25:433-40.
- [213] Misra BB, Dey S. Evaluation of in vivo anti-hyperglycemic and antioxidant potentials of α -santalol and sandalwood oil. *Phytomedicine*. 2013;20:409-16.
- [214] FCC. Sandalwood oil, East Indian type. National Academy of Science, Washington, DC. 2004:322-3.
- [215] Kumar S, Madaan T. rapid method for detecting adulteration in essential oils. *Research and industry*. 1979.
- [216] CoE. *Santalum album L., Natural sources of flavorings*. Council of Europe publishing, Strasbourg: Maisonneuve, France; 2000. p. 235-6.
- [217] Millet F. *Le grand guide des huiles essentielles*: Marabout; 2013.
- [218] Parfumeurs SFd. Les familles olfactives [en ligne]. Disponible sur: <http://www.parfumeurs-createurs.org/> Consulté le 13 juillet 2016.
- [219] Herbal P. Sandalwood, *Santalum album*, PDR for Herbal Medicine. Medical Economics Company, Montvale, NJ. 2004:702-3.
- [220] Pande M. Medicinal oils and their importance. *Medicine and Surgery*. 1977;17:13.
- [221] Blumenthal M. *Therapeutic guide to herbal medicines*. 1998.
- [222] Urbach F, Forbes P. Report to RIFM. May. 1972;26:1972.
- [223] Shelanski M. Report to RIFM, 14 November. Research Institute for Fragrance Materials, Inc, Englewood Cliffs, NJ. 1971.

- [224] Kligman A. May Report to RIFM (1976).
- [225] Rai SN. Status and cultivation of sandalwood in India. 1990.
- [226] Kumar AA, Joshi G, Mohan Ram H. Sandalwood: history, uses, present status and the future. *Current Science*. 2012;103:1408-16.
- [227] Hansda R. The outlook for non-wood forest products in Asia and the Pacific. Asia-Pacific Forestry Sector Outlook Study II Working Paper Series. 2009.
- [228] Allaf T, Allaf K. Instant controlled pressure drop (D.I.C.) in food processing : from fundamental to industrial applications. 2014.
- [229] Daïan J-F. Equilibre et transferts en milieux poreux. 2013.
- [230] Coussy O. Mécanique des milieux poreux: Editions Technip; 1991.
- [231] Mayor L, Sereno AM. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. *Journal of Food Engineering*. 2004;61:373-86.
- [232] Musy A, Soutter M. Physique du sol: PPUR presses polytechniques; 1991.
- [233] Rodts S. Etude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux. Application aux expériences de RMN-GCP: Ecole des Ponts ParisTech; 2001.
- [234] Carman PC. Flow of gases through porous media: Academic press; 1956.
- [235] Becker BR, Fricke BA. Food thermophysical property models. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 1999;26:627-36.
- [236] Kostaropoulos A, Saravacos G. Thermal diffusivity of granular and porous foods at low moisture content. *Journal of food engineering*. 1997;33:101-9.
- [237] Rahman MS, Chen X, Perera C. An improved thermal conductivity prediction model for fruits and vegetables as a function of temperature, water content and porosity. *Journal of Food Engineering*. 1997;31:163-70.
- [238] Ragland KW, Aerts DJ, Baker AJ. Properties of wood for combustion analysis. *Bioresource Technology*. 1991;37:161-8.
- [239] TenWolde A, McNatt JD, Krahn L. Thermal properties of wood and wood panel products for use in buildings. Other Information: Portions of this document are illegible in microfiche products 1988. p. Medium: X; Size: Pages: 55.
- [240] Miller R. On the solution of diffusion controlled adsorption kinetics for any adsorption isotherms. *Colloid and Polymer Science*. 1981;259:375-81.
- [241] Jannot Y. Isothermes de sorption: modèles et détermination. 16p.[Links]. 2008.

[242] Rouquerol J, Rouquerol F, Llewellyn P, Maurin G, Sing KS. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications: Academic press; 2013.

[243] Sing KS. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and applied chemistry. 1985;57:603-19.

[244] Boudhrioua N, Bonazzi C, Daudin JD. Moisture and Salt Transfers During Constant Temperature Drying of Gelatin Gels: Effects of Composition and of Water Flux Intensity. Chemical Engineering Research and Design. 2003;81:1113-22.

[245] Moyne C, Kechaou N, Do Amaral Sobral P, Roques M, Cairault A, BIZOT H. Séchage et mécanismes de transport de l'eau dans les gels. Entropie. 1992;28:9-17.

[246] Chemat F, Perino-Issartier S, Petitcolas E, Fernandez X. "In situ" extraction of essential oils by use of Dean–Stark glassware and a Vigreux column inside a microwave oven: a procedure for teaching green analytical chemistry. Analytical and bioanalytical chemistry. 2012;404:679-82.

[247] Lagunez Rivera L. Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe 2006.

[248] Stull DR. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds. Industrial & Engineering Chemistry. 1947;39:517-40.

[249] Besombes C, Berka-Zougali B, Allaf K. Instant controlled pressure drop extraction of lavandin essential oils: Fundamentals and experimental studies. Journal of Chromatography A. 2010;1217:6807-15.

[250] Besombes C. Contribution à l'étude des phénomènes d'extraction hydro-thermo-mécanique d'herbes aromatiques: applications généralisées: La Rochelle; 2008.

[251] Farhat A. Microwave steam diffusion : conception, optimization and application: Université d'Avignon; 2010.

[252] Ganou L. Contribution à l'étude des mécanismes fondamentaux de l'hydrodistillation des huiles essentielles 1993.

[253] Ben Amor B. Maîtrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d'extraction de principes actifs: texturation par détente instantanée contrôlée (DIC): La Rochelle; 2008.

[254] Poirot R. Méthodologie pour le passage en continu d'extraction de solute à partir de matière végétale: l'Institut National Polytechnique de Toulouse; 2007.

[255] Allaf K. The new instant controlled pressure-drop DIC technology. Essential oils and aromas: green extraction and application Har Krishan Bhalla and Sons, New Delhi. 2009:85-121.

- [256] KarimSalim A, Colette B, Baya B, Magdalena K, Vaclav S, TamaraSabrineVicenta A. Instant Controlled Pressure Drop Technology in Plant Extraction Processes. *Enhancing Extraction Processes in the Food Industry*: CRC Press; 2011. p. 255-302.
- [257] Allaf K. Transfer phenomena and industrial applications. Teaching book published by the Lebanese University, Faculty of Science. 1982:135.
- [258] Al Haddad M. Contribution théorique et modélisation des phénomènes instantanés dans les opérations d'autovaporisation et de déshydratation: Université de La Rochelle; 2007.
- [259] Lucchesi M-E. Solvent Free Microwave Extraction
Conception and application to the extraction of essential oils: Université de la Réunion; 2005.
- [260] Bousbia N. Extraction of the antioxidants from natural products and agro-alimentary co-products: Université d'Avignon
Institut national agronomique (El Harrach, Algérie); 2011.
- [261] Choi Y, Okos M. Thermal properties of liquid foods: review. 1986.
- [262] Sulaiman I. Approches fondamentales et expérimentales des processus d'autovaporisation et de modification structurelle de matériaux surchauffés pendant la détente instantanée contrôlée vers le vide: Université de La Rochelle; 2013.
- [263] Goupy J, Creighton L. Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre+ CD-Rom: Dunod; 2006.
- [264] MOUNIR S. Etude de nouveaux procédés de fabrication de poudres par insertion de la technologie de détente instantanée contrôlée (DIC), dans les processus d'atomisation et de broyage couplé au séchage-texturation de produits laitiers [thèse de doctorat]: université de La Rochelle; 2007.
- [265] Box GE, Hunter JS. Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces. *The Annals of Mathematical Statistics*. 1957:195-241.
- [266] Myers RH, Khuri AI, Carter WH. Response Surface Methodology: 1966–1988. *Technometrics*. 1989;31:137-57.
- [267] Daudin J-J, Duby C. Mathematical techniques for the agrofood industry: Editions Tec & Doc; 2002.
- [268] Chang L-H, Jong T-T, Huang H-S, Nien Y-F, Chang C-M]. Supercritical carbon dioxide extraction of turmeric oil from *Curcuma longa* Linn and purification of turmerones. *Separation and Purification Technology*. 2006;47:119-25.

- [269] Rezzoug SA, Boutekedjiret C, Allaf K. Optimization of operating conditions of rosemary essential oil extraction by a fast controlled pressure drop process using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*. 2005;71:9-17.
- [270] Sonsuzer S, Sahin S, Yilmaz L. Optimization of supercritical CO₂ extraction of *Thymbra spicata* oil. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2004;30:189-99.
- [271] Carlier M, Rémériéras G. *Hydraulique générale et appliquée*: Eyrolles; 1986.
- [272] ACD/Structure Elucidator, version 15.01, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com, 2015.
- [273] Allaf T. *Application de la détente instantanée contrôlée pour l'eco-extraction des produits naturels: intensification & combinaison*. Avignon; 2013.
- [274] Lehotay SJ, Hajšlová J. Application of gas chromatography in food analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2002;21:686-97.
- [275] Laylin JK. *Nobel Laureates in Chemistry, 1901-1992*: Wiley; 1993.
- [276] Tranchant J, Arpino P. *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*. Paris: Masson; 1995.
- [277] Ragunathan N, Krock KA, Klawun C, Sasaki TA, Wilkins CL. Gas chromatography with spectroscopic detectors. *Journal of Chromatography A*. 1999;856:349-97.
- [278] Marriott PJ, Massil T, Hügel H. Molecular structure retention relationships in comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of separation science*. 2004;27:1273-84.
- [279] Kubeczka K-H, Formáček V. *Essential oils analysis by capillary gas chromatography and carbon-13 NMR spectroscopy*: John Wiley & Sons Ltd; 2002.
- [280] Jean T. *Chromatographie en phase gazeuse. Techniques de l'ingénieur Chromatographie et techniques séparatives*. 1996;base documentaire : TIB385DUO.
- [281] Xavier F, Daniel C-B. *Analyse des arômes. Techniques de l'ingénieur Études de structure et caractérisation*. 2007;base documentaire : TIB386DUO.
- [282] Joulain D. *Investigations new essential oils: Rationale, Results and limitations*. *Perfumer & flavorist*. 1996;21:1-10.
- [283] Constantin E. *Spectrométrie de masse: Technique et Documentation*; 1996.
- [284] Longevialle P, McLafferty FW. *Principes de la spectrométrie de masse des substances organiques*: Masson; 1980.
- [285] De Hoffmann E, Charette J, Stroobant V. *Spectrométrie de masse*. 1994.

- [286] McLafferty FW, Tureček F. Interpretation of mass spectra: University Science Books; 1993.
- [287] Focant J-F. Chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol (GCxGC-TOFMS): un nouvel outil pour la biosurveillance humaine? *Environnement, Risques & Santé*. 2006;5:489-501.
- [288] Menet M-C. Principes de la spectrométrie de masse. *Revue Francophone des Laboratoires*. 2011;2011:41-53.
- [289] CAVALLI J-F. Characterization by GC, GC-MS and Carbon-13 NMR of essential oils from Madagascar: Université Pascal Paoli; 2002.
- [290] McNair HM, Miller JM. Basic gas chromatography: John Wiley & Sons; 2011.
- [291] Gwenola B, Fernand P. Microextraction en phase solide (SPME). *Techniques de l'ingénieur Chromatographie et techniques séparatives*. 2003;base documentaire : TIB385DUO.
- [292] Chapuis F, Pichon V, Hennion M-C. Méthode de préconcentration par extraction en phase solide : principe et application aux industries environnementales et pétrolières. *Oil & Gas Science and Technology - Rev IFP*. 2005;60:899-912.
- [293] Lesellier E. Extraction and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by solid phase micro-extraction/supercritical fluid chromatography (SPME/SFC). *Analisis*. 1999;27:363-8.
- [294] Arthur CL, Pawliszyn J. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Analytical Chemistry*. 1990:2145-8.
- [295] Pawliszyn J. Solid Phase Microextraction: Theory and Practice,. Wiley-VCH ed1997.
- [296] Humbert L. Extraction en phase solide (SPE) : théorie et applications. *Ann Toxicol Anal*. 2010;22:61-8.
- [297] Schmitt B, Schulz H, Storsberg J, Keusgen M. Chemical Characterization of *Allium ursinum* L. Depending on Harvesting Time. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005;53:7288-94.
- [298] Lubbers S, Decourcelle N, Vallet N, Guichard E. Flavor Release and Rheology Behavior of Strawberry Fatfree Stirred Yogurt during Storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004;52:3077-82.
- [299] Wang Z, Hennion B, Urruty L, Montury M. Solid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography: a complementary technique to solid-phase microextraction-gas chromatography for the analysis of pesticide residues in strawberries. *Food Additives & Contaminants*. 2000;17:915-23.

- [300] Issaadi N. Effets de la variabilité des propriétés de matériaux cimentaires sur les transferts hygrothermiques : développement d'une approche probabiliste [Doctorat]: Université de La Rochelle, Ecole Royale Militaire de Bruxelles; 2015.
- [301] Malakhov A, Volkov V. Cooperative Multimolecular Sorption Equation: Application of an Alcohol-Poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) System. POLYMER SCIENCE SERIES AC/C OF VYSOKOMOLEKULIARNYE SOEDINENIYA. 2000;42:1120-6.
- [302] d'Arcy R, Watt I. Analysis of sorption isotherms of non-homogeneous sorbents. Transactions of the Faraday Society. 1970;66:1236-45.
- [303] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society. 1938;60:309-19.
- [304] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical society. 1918;40:1361-403.
- [305] Henderson S. A basic concept of equilibrium moisture. Agricultural engineering. 1952;33:29-32.
- [306] Anderson RB. Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation¹. Journal of the American Chemical Society. 1946;68:686-91.
- [307] Oswin C. The kinetics of package life. III. The isotherm. Journal of the Society of Chemical Industry. 1946;65:419-21.
- [308] Smith SE. The sorption of water vapor by high polymers. Journal of the American Chemical Society. 1947;69:646-51.
- [309] Sparkman OD. Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy Robert P. Adams. Journal of the American Society for Mass Spectrometry. 1997;8:671-2.
- [310] VARIAN. Librairie NIST MS Database. VARIAN1998.
- [311] Howes M-JR, Simmonds MSJ, Kite GC. Evaluation of the quality of sandalwood essential oils by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 2004;1028:307-12.
- [312] Royal Society of Chemistry. Piccadilly, London: <http://www.rsc.org>; 2015.
- [313] Adams DR, Bhatnagar SP, Cookson RC. Sesquiterpenes of Santalum album and Santalum spicatum. Phytochemistry. 1975;14:1459-60.
- [314] Misra BB, Das SS, Dey S. Volatile profiling from heartwood of East Indian sandalwood tree. Journal of Pharmacy Research. 2013;7:299-303.
- [315] Buchbauer G, Leonhardsberger K, Winiwarter S, Wolschann P. Investigations of the Molecular Surface of a Few Sandalwood-Odor Molecules and Related Structures:

Conformational calculations on sandalwood odorants. VI. *Helvetica Chimica Acta*. 1992;75:174-83.

[316] Zdzisław P, Arun SM. Basic Process Calculations and Simulations in Drying. *Handbook of Industrial Drying*, Third Edition: CRC Press; 2006.

[317] Babalis SJ, Belessiotis VG. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. *Journal of Food Engineering*. 2004;65:449-58.

[318] Crank J. *The Mathematics of Diffusion*: Clarendon Press; 1979.

[319] Mounir S, Allaf K. Study and modeling of dehydration and rehydration kinetics within porous medium. AFSIA, Lyon (France); 2009. Lyon, France 2009. p. x.

[320] Eitelberger J, Hofstetter K, Dvinskikh SV. A multi-scale approach for simulation of transient moisture transport processes in wood below the fiber saturation point. *Composites Science and Technology*. 2011;71:1727-38.

[321] Société Française d'Énergie Nucléaire, [en ligne]. Disponible sur: <http://www.sfen.org/fr/societe/developpement/edf.htm/> Consulté le 01 août 2016

Annexes

Les documents suivants concernent des résultats supplémentaires des propriétés thermodynamiques d'équilibre liquide-vapeur des composés volatils présents dans différentes matière végétales (lavandin, romarin, origan, ylang-ylang, myrte, pin maritime, bois de chêne, fenouil, cardamom, clou de girofle)

