
No d'ordre : 2360

THÈSE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

SPECIALITE : Sciences des Agroressources

par

Luicita LAGUNEZ RIVERA

**ETUDE DE L'EXTRACTION DE METABOLITES
SECONDAIRES DE DIFFERENTES MATIERES
VEGETALES EN REACTEUR CHAUFFE PAR INDUCTION
THERMOMAGNETIQUE DIRECTE**

Soutenue le 11 juillet 2006 devant le jury composé de :

M.	M. HMAMOUCI Professeur, Directeur de l'Institut National des plantes Médicinales et Aromatiques Taounate – Maroc	Rapporteurs
M.	B. MARZOUK Professeur à l'Unité des Plantes Aromatiques et Médicinales, Centre de Biotechnologie du Technopole à Borj-Cedria-Tunisie.	
M.	G. VILAREM Directeur CRITT Agroressources à l'INP-ENSIACET-LCA -Toulouse	Examineurs
M.	Z. MOULOUNGUI Directeur de Recherche INRA à l'INP-ENSIACET-Toulouse	
Mlle.	E. BORREDON Professeur à l'INP-ENSIACET- LCA-Toulouse	
M.	Y. LEFEVRE Chargé de Recherche CNRS à l'INP-ENSEEIH-Toulouse	
M.	J.M. BESSIERE Professeur Honoraire à l'ENSC-Montpellier.	Invités

* Directeur de thèse

Laboratoire de Chimie Agro - Industrielle - UMR 1010 INRA/INPT - ENSIACET

118, Route de Narbonne - 31077 Toulouse Cedex 04

Le présent travail a été réalisé dans le Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA) de l'Ecole National Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques de Toulouse (ENSIACET) dirigé par le Professeur A. GASET, puis par le Professeur E. BORREDON. Mademoiselle le Professeur E. BORREDON, Monsieur le Professeur A. GASET, je vous remercie de m'avoir accueilli au sein de votre laboratoire.

Ces recherches ont été réalisées sous la direction de Monsieur G. VILAREM. Je tiens à vous exprimer toute ma gratitude pour avoir encadré ce travail pendant ces ans, aussi pour m'avoir accordé votre confiance. Merci pour avoir toujours été disponible pour être à mon écoute, pour m'avoir guidée tout en me laissant libre dans mes choix et surtout pour m'avoir enseigné les prémices de l'hydrodistillation. Je tiens à vous exprimer également infiniment toute ma gratitude pour les nombreuses heures investies dans la correction du présent manuscrit.

Monsieur Z. MOULOUGUI je vous remercie de tous les conseils que vous m'avez apportés et aussi je tiens à vous exprimer toute ma gratitude pour les heures investies dans la correction du présent manuscrit.

J'exprime mes remerciements à Messieurs M. HMAMOUCI et B. MARZOUK d'avoir accepté et pris le temps d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie Mademoiselle E. BORREDON, Messieurs Z. MOULOUGUI, Y. LEFEVRE et J.M. BESSIERE, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse.

J'adresse également mes remerciements sincères à toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ce projet.

Je voudrais remercier l'ensemble du personnel du Laboratoire pour leur aide, leur efficacité et leur disponibilité.

Mes amis et collègues, pour avoir simplement été eux-mêmes et pour les moments inoubliables qu'ils m'ont permis de partager.

Par ailleurs, je tiens à remercier l'ensemble des organismes et des sociétés qui ont participé au financement et particulièrement, à la réalisation du pilote d'induction thermique : le ministère de la Recherche et des Technologies, le Département TPV de l'INRA, le CRITT Agroressources, le Conseil Régional Midi-Pyrénées, EDF, la SCLE.

Je tiens à remercier le financement conféré par CONACYT, la permission concédé par mon institution **Instituto Politécnico Nacional de México-CIIDIR-Oaxaca** pour la réalisation de mon doctorat.

Mes remerciements plus particulièrement à ma Mère et à la mémoire de mon Père, mes trois frères, ma famille et à mes amis en Mexique.

SOMMAIRE GENERALE

<i>Introduction</i>	<i>1</i>
CHAPITRE I. BILAN BIBLIOGRAPHIQUE DES CONNAISSANCES	6
A. L'EXTRACTION DE METABOLITES SECONDAIRES	6
I.1 Bref historique de l'extraction	6
I.2 Cas particulier des huiles essentielles	9
I.2.1. Analyse du processus d'hydrodiffusion	10
I.2.1.1 Influence de diverses forces physiques s'exerçant dans le milieu d'extraction	12
I.2.1.2 Migration des composés odorants au sein du substrat végétal	14
I.2.1.2.1 Diffusivité capillaire	14
I.2.1.2.2 Diffusivité moléculaire	17
I.2.2. Analyse de la co-distillation	20
I.2.2.1 Durée et rapport d'entraînement	23
I.2.2.2 Sélectivité d'entraînement des constituants	26
I.2.3 Séparation de l'huile essentielle des condensats: coalescence et décantation	27
I.2.4 Facteurs intervenant dans la qualité des huiles essentielles	28
I.3 Méthodes et équipement d'extraction	31
I.3.1 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau	31
I.3.2 Extraction par hydrodistillation d'huile essentielle	31
I.3.2.1 Hydrodistillation sous pression	32
I.3.2.2 Le système de thermopompage	33
I.3.2.3 Turbodistillation	33
I.3.2.4 L'hydrodistillation assistée par micro ondes	34
I.3.2.5 L'hydrodistillation assistée par ultrasons	37
I.3.3 L'expression à froid	38
I.4 Autres extractions et méthodes	39
I.4.1 Extraction par solvant organique	39
I.4.2 Extraction par fluide à l'état supercritique	40
I.5 Conclusion	42
B. PROCÉDÉS ASSISTÉS PAR INDUCTION THERMOMAGNÉTIQUE	43
I.1 Le chauffage par induction thermomagnétique	43
I.1.2 Principe	44
I.1.3 Applications de l'induction électromagnétique à l'industrie chimique	46
I.1.4 Chauffage par induction thermomagnétique directe	55
I.1.4.1 Équations du système	57
I.1.4.2 Développement de thermoplongeurs inductifs	61
I.1.4.3 Synthèse de réaction par induction thermomagnétique directe (ITMD)	65
I.1.5 Conclusion	67
CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES	70
II.1 Matière première végétale	70
II.1.1 Origine	71
II.1.2 Broyage	71
II.1.3 Caractérisation des matières végétales	71
II.1.3.1 Détermination des matières sèche, minérale et organique	71
II.1.3.1.1 Matière sèche	71
II.1.3.1.2 Matière minérale	72
II.1.3.1.3 Matière organique	72
II.1.3.2 Pouvoir absorbant, taux de gonflement et densité apparente	73
II.1.3.2.1 Pouvoir absorbant	73

II.1.3.2.2 Taux de gonflement	73
II.1.3.2.3 Densité apparente	74
II.2 Réactifs	74
II.3 Protocoles d'extraction	75
II.3.1 L'hydrodistillation	75
II.3.1.1 L'hydrodistillation à l'échelle laboratoire	75
II.3.1.2 L'hydrodistillation à l'échelle pilote	76
II.3.1.2.1 Méthode d'hydrodistillation en pilote Tournaire	76
II.3.1.2.1.1 Description de l'hydrodistillateur pilote Tournaire	76
II.3.1.2.1.2 Hydrodistillation en appareil Tournaire	80
II.3.1.2.2 Hydrodistillation assistée par ITMD	81
II.3.1.2.2.1 Description de l'hydrodistillateur par ITMD EDF/SCLE	81
II.3.1.2.2.2 Méthodologie d'hydrodistillation par ITMD	85
II.3.2 L'extraction par solvant	87
II.3.2.1 Extraction à l'échelle laboratoire	87
II.3.2.1.1 Cas de la garance	87
II.3.2.1.2 Cas de la paille de blé	89
II.3.2.2 Extraction par ITMD	90
II.3.2.2.1 Cas de la garance	90
II.3.2.2.1.1 Description de l'extracteur par ITMD	90
II.3.2.2.1.2 Méthodologie d'extraction par ITMD	92
II.3.2.2.2 Cas de la paille de blé	93
II.3.2.2.2.1 Méthodologie d'extraction par ITMD	93
II.4 Données analytiques	94
A. Cas des huiles essentielles de carvi	94
II.4.1 Les méthodes analytiques	94
II.4.2 Conditions opératoires	94
II.4.3 Quantification des constituants	95
II.4.4 Spectroscopie d'absorption atomique des eaux aromatiques	95
B. Cas des colorants	95
II.4.1 Les méthodes analytiques	95
II.4.2 Conditions opératoires	96
II.4.3 Quantification des constituants	97
II.4.4 Mesure de conductivité et pH	97
C. Cas des hémicelluloses	97
II.4.1 Les méthodes	97
II.4.2 Mesure de conductivité	97
CHAPITRE III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	100
III.1 Phases préparatoires et résultats préliminaires	100
III.1.1 Extracteur solide-liquide	100
III.1.1.1 Extraction de l'hémicellulose de la paille de blé par la méthode classique à l'échelle laboratoire et par la méthode d'ITMD	100
III.1.1.2 Extraction des molécules tinctoriales de la garance à l'échelle laboratoire et par ITMD	101
III.1.1.3 Résultats obtenus par l'extraction des hémicelluloses et des molécules tinctoriales de la garance par ITMD	102
III.1.1.3.1 Aspect visuel	102
III.1.1.3.2 Puissance et fréquence	103
III.1.1.3.3 Température	105
III.1.1.3.4 Etude quantitative	107
III.1.1.3.4.1 Extraction des hémicelluloses	107
III.1.1.3.4.2 Extraction des fractions colorantes de <i>Rubia tinctorium L.</i>	111
III.1.1.3.5 Etude qualitative des fractions colorantes de <i>Rubia tinctorium L.</i>	113
III.1.1.4 Conclusion	115
III.1.2 Extracteur solide-liquide combiné à un système de distillation	116

III.1.2.1 Hydrodistillation d'huile essentielle de carvi en équipement conventionnel	117
III.1.2.2 Hydrodistillation d'huiles essentielles de carvi en pilote assisté par induction thermomagnétique directe (ITMD)	129
III.1.2.2.1 Étude de l'influence des principaux facteurs impliqués dans le procédé d'hydrodistillation des huiles essentielles	130
III.1.2.2.1.1 Localisation des glandules sécrétrices des huiles essentielles dans la graine de carvi (<i>Carum carvi</i> L.)	130
III.1.2.2.1.2 Propriétés d'absorption des graines de carvi	136
III.1.2.2.1.3 Effet de la puissance de consigne	137
III.1.2.2.1.4 Hydrodistillation par ITMD avec système de cohobage	143
III.1.2.2.1.5 Réponse de l'ITMD à différentes teneurs de chlorure de sodium (NaCl)	147
III.1.2.2.1.5.1 Vitesses d'échauffement du milieu	147
III.1.2.2.1.5.2 Débit d'hydrodistillation/apport énergétique	152
III.1.2.2.1.5.3 Aspect qualitatif et quantitatif	154
III.1.2.3 Conclusion	158
III.2 Mise en œuvre de l'hydrodistillation chauffée par ITMD	160
III.2.1 Étude de l'hydrodistillation classique à l'échelle laboratoire	160
III.2.2 Étude de l'hydrodistillation d'huile essentielle de carvi par ITMD	170
III.2.2.1 Étude de l'influence des principaux facteurs impliqués dans le procédé d'hydrodistillation des huiles essentielles	171
III.2.2.1.1 Choix des paramètres pour l'étude de l'hydrodistillation en équipement chauffé par ITMD	171
III.2.2.1.2 Effet du cohobage	172
III.2.2.1.2.1 L'hydrodiffusion et la co-distillation des huiles essentielles	172
III.2.2.1.2.2 Séparation de l'huile essentielle des condensats: coalescence et décantation	181
III.2.2.1.3 Effet du rapport pondéral	187
III.2.2.1.4 Effet de la teneur en NaCl dans la solution conductrice	208
III.2.2.2 Conclusion sur l'hydrodistillation assistée par ITMD	219
III.2.3 Étude de l'hydrodistillation en unité pilote Tournaire	221
III.2.3.1 Effet du rapport pondéral	224
III.2.3.2 Effet de la teneur en NaCl	237
III.2.3.3 Conclusions sur l'hydrodistillation en pilote Tournaire	247
III.2.4 Comparaison entre les différentes méthodes d'hydrodistillation	248
Figure III.2.4-3. Schéma de suivi des essais en l'hydrodistillateur pilote Tournaire.	251
III.2.4.1 Conductivité électrique de la solution de NaCl	253
III.2.4.2 Cinétiques d'hydrodistillation	254
III.2.4.3 Rapport d'entraînement essence/eau	260
III.2.4.4 Evaluation qualitative des huiles essentielles obtenues par les différentes méthodes testées	261
III.2.4.5 Evaluation quantitative des distillats obtenus par différentes méthodes testées	265
III.2.4.6 Effet de l'hydrodistillation par ITMD sur la sélectivité de distillation des molécules	270
III.2.4.7 Efficacité de la méthode d'hydrodistillation par ITMD	278
III.2.4.7.1 Qualité des huiles essentielles distillées par ITMD	278
III.2.4.7.2 Rapidité de l'hydrodistillation	280
III.2.4.8 Changement structural des tissus de la graine après l'hydrodistillation	282
Conclusion générale	292
Bibliographies	300
Annexes	308
Annexe 1. Gammes d'étalonnage du limonène et la carvone déterminées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.	308
Annexe 2. Courbe d'étalonnage de Na ⁺ déterminé par spectroscopie d'absorption atomique.	308
Annexe 3. Courbes d'étalonnages pour l'alizarine et pour la purpurine	309
Annexe 4. Analyse par CLHP des molécules standard.	310

<i>Annexe 5. Analyse par CLHP des extraits colorants de garance obtenus à l'aide de différents solvants.</i>	311
<i>Annexe 6. Mesure de l'humidité analysée dans Karl Fischer Scott Instruments d'huile essentielle lors l'hydrodistillation par ITD</i>	314
<i>Annexe 7. Relevé de puissance, fréquence et température opérationnelle lors le suivie d'essai AI menés sur ITMD commence</i>	315
<i>SOMMAIRE TABLEAUX</i>	318
<i>SOMMAIRE FIGURES</i>	321

Introduction

Les industries chimiques et pétrochimiques ont permis la mise au point, toujours revue et améliorée, d'innombrables procédés de fabrication de produits et de leur transformation, de matériaux, etc. Les méthodologies développées pour ces industries, enrichies par le développement de l'électronique, de l'automatique et de l'informatique ont été progressivement appliquées à d'autres secteurs économiques (agro-alimentaire, industrie pharmaceutique, industrie du papier, etc.). L'apport des industries chimiques et biochimiques à l'agriculture a entraîné un surplus de production pour les pays développés (Lucas, 1996 ; Lawrencet, 2000).

Par contre le secteur des industries agroalimentaires est toujours en la recherche des innovations qui correspondent à une meilleure qualité des produits et rentabilité des procédés.

Le secteur de la chimie est responsable de 30% de la consommation énergétique industrielle. Il est le deuxième consommateur énergétique français après la sidérurgie (Lucas, 1996). L'indépendance du mode de chauffage vis-à-vis de tout système centralisé est un critère de compétitivité de l'électricité (Fache et col. 1992). Donc le chauffage assisté par induction thermomagnétique directe apparaît comme une alternative contre le chauffage classique. Cette méthode permet homogénéité et rapidité de chauffage, grâce à son principe de produire la chaleur au sein même du matériau à chauffer (Salfati, 1996).

Dans le secteur agroindustriel et particulièrement des extractions, il existe différentes méthodes d'exploitation des plantes aromatiques, tinctoriales et riches en matière lignocellulosiques dont l'expression à froid, l'extraction par solvant organique volatil, l'extraction par gaz liquéfié, par fluide à l'état supercritique, par micro ondes, par ultrasons, entraînement à la vapeur d'eau et enfin l'hydrodistillation (Wang et Weller, 2006 ; Martini et Seiller, 1999; Starmans et Nijhuis, 1996; Sankarikutty et Narayanan, 1993; Qin, 1993; Richard et Peyron, 1992). De tous ces procédés, ce dernier est le plus employé à l'échelle industrielle pour la production d'huiles essentielles (Mastelic, 2001). Les principales raisons de cette préférence sont liées à la facilité de mise en œuvre du procédé, sa sélectivité et donc la qualité des produits obtenus. En effet, les installations d'hydrodistillation sont relativement simples (Ganou, 1993).

Les procédés d'extraction classiques à partir de la matière végétale sont souvent réalisés dans des installations spécifiquement pour chacune d'entre elles (Martini et Seiller, 1999; Ganou, 1993).

La recherche d'un nouvel équipement 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
- Définir l'utilisation du réacteur assisté par induction thermomagnétique directe dans le domaine des extractions de métabolites secondaires.

Nous ont conduits à la mise en œuvre de l'extracteur assisté par induction thermomagnétique directe développé par EDF/SCLE. Il est alors exploité comme un extracteur solide-liquide, combiné à un système de distillation.

Etudier cette nouvelle méthode d'extraction, en faisant progresser la compréhension des phénomènes liés au chauffage par induction thermomagnétique directe dans le système d'extraction de produits naturels, constitue l'objectif de ce travail. L'étude a porté sur l'extraction de trois matières très différentes, **les graines de carvi, la racine de garance et la paille de blé**.

Par conséquent dans le premier chapitre de ce mémoire, nous présenterons un bilan bibliographique des connaissances sur les différentes méthodes d'extraction en abordant plus particulièrement l'hydrodistillation.

Le second chapitre décrit le matériel utilisé et la méthodologie de la mise en œuvre de la méthode d'extraction assistée par induction thermomagnétique directe, autant que le suivi des méthodes classiques qui sont utilisées comme témoin comparative.

La première partie du troisième chapitre sera consacrée à une première approche expérimentale de la mise en œuvre de l'extracteur assisté par induction thermomagnétique directe. Après avoir décrit la transformation d'un réacteur à induction thermomagnétique directe en extracteur, nous sélectionnerons trois matières premières représentatives de différentes fractions végétales, que nous caractériserons. Les paramètres et conditions

d'extraction seront alors adaptés aux caractéristiques de ces matières, en vue de l'obtention des huiles essentielles, d'un extrait colorant et d'un extrait hémicellulosique.

L'absence de données sur l'influence des facteurs opératoires dans le cas d'extraction assisté par induction thermomagnétique directe et la complexité des phénomènes mis en jeu, nous ont conduits à aborder dans la deuxième partie du troisième chapitre l'étude de l'influence des principaux facteurs impliqués dans le procédé d'hydrodistillation d'huile essentielle de carvi (*Carum carvi L.*) selon une approche semi empirique d'acquisition des connaissances, grâce à la réalisation de plans d'expérience. L'analyse nous permettra de dégager des corrélations entre :

- Les variables opératoires, telles la cohobation des eaux aromatiques, le rapport pondéral (matière végétale/solution conductrice), la teneur de la solution conductrice et l'équipement utilisé pendant l'hydrodistillation.
- Les variables dépendantes que sont les réponses: cinétiques d'hydrodistillation, rendements et concentration de limonène et carvone dans l'huile essentielle.

A partir des connaissances acquises, grâce à ces approches semi empiriques relatives à l'hydrodistillation assistée par induction thermomagnétique directe, il sera possible de faire une comparaison qualitative et quantitative entre ce mode opératoire et le chauffage classique. Cette étude comparative portera tant sur les extraits obtenus que sur les cinétiques d'extraction propres aux deux méthodes.

SOMMAIRE CHAPITRE I

CHAPITRE I. BILAN BIBLIOGRAPHIQUE DES CONNAISSANCES	6
A. L'EXTRACTION DE METABOLITES SECONDAIRES	6
I.1 Bref historique de l'extraction	6
I.2 Cas particulier des huiles essentielles	9
I.2.1. Analyse du processus d'hydrodiffusion	10
I.2.1.1 Influence de diverses forces physiques s'exerçant dans le milieu d'extraction	12
I.2.1.2 Migration des composés odorants au sein du substrat végétal	14
I.2.1.2.1 Diffusivité capillaire	14
I.2.1.2.2 Diffusivité moléculaire	17
I.2.2. Analyse de la co-distillation	20
I.2.2.1 Durée et rapport d'entraînement	23
I.2.2.2 Sélectivité d'entraînement des constituants	26
I.2.3 Séparation de l'huile essentielle des condensats: coalescence et décantation	27
I.2.4 Facteurs intervenant dans la qualité des huiles essentielles	28
I.3 Méthodes et équipement d'extraction	31
I.3.1 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau	31
I.3.2 Extraction par hydrodistillation d'huile essentielle	31
I.3.2.1 Hydrodistillation sous pression	32
I.3.2.2 Le système de thermopompage	33
I.3.2.3 Turbodistillation	33
I.3.2.4 L'hydrodistillation assistée par micro ondes	34
I.3.2.5 L'hydrodistillation assistée par ultrasons	37
I.3.3 L'expression à froid	38
I.4 Autres extractions et méthodes	39
I.4.1 Extraction par solvant organique	39
I.4.2 Extraction par fluide à l'état supercritique	40
I.5 Conclusion	42
B. PROCÉDÉS ASSISTÉS PAR INDUCTION THERMOMAGNÉTIQUE	43
I.1 Le chauffage par induction thermomagnétique	43
I.1.2 Principe	44
I.1.3 Applications de l'induction électromagnétique à l'industrie chimique	46
I.1.4 Chauffage par induction thermomagnétique directe	55
I.1.4.1 Équations du système	57
I.1.4.2 Développement de thermoplongeurs inductifs	61
I.1.4.3 Synthèse de réaction par induction thermomagnétique directe (ITMD)	65
I.1.5 Conclusion	67

CHAPITRE I. BILAN BIBLIOGRAPHIQUE DES CONNAISSANCES

A. L'EXTRACTION DE METABOLITES SECONDAIRES

I.1 Bref historique de l'extraction

Si la bibliographie résultant du mot clef « extraction » révèle un très grand nombre de travaux, aucun d'entre eux ne concerne directement notre approche de l'extraction de la matière végétale assistée par induction directe, et très peu d'entre eux concernent plus particulièrement le domaine des réactions de synthèse assistées du même procédé. En effet, l'extraction est présentée, la plupart du temps, comme un procédé de séparation par lequel un matériau peut être traité par différentes méthodes. Dans le cas particulier des huiles essentielles, d'une façon générale, l'extraction est faite par entraînement à la vapeur d'eau. Cette méthode est un procédé de séparation basé après condensation sur la différence de composition entre l'eau et la vapeur produite pendant l'exécution de l'opération unitaire (Lawrencet, 2000; Rose, 1965).

Sur le plan historique, le développement des procédés d'extraction a ses origines dès l'antiquité. Par exemple, les colorants ont toujours joué un rôle très important dans la vie de l'homme. Des fragments de tissus teints à partir de garance, datés de 3500 ans avant JC, ont été découverts dans les ruines de certaines civilisations indiennes (Cristea, 2003). Le bleu maya a été découvert en 1931 sur les peintures murales de Chichen Itza en Yucatan, Mexique (Tourbe, 1996).

Plus tard, au cours du 18^{ième} siècle, commence l'utilisation de solvants d'origine pétrochimique pour extraire les matières naturelles. En France, a été breveté par E. Deiss en 1855, un procédé pour extraire la graisse à partir d'arêtes, d'os et de bois qui utilise du disulfite de carbone comme solvant. Une année plus tard, le même auteur a développé une méthode pour l'extraction des huiles de graines et a construit une usine productrice d'huile d'olive à Marseille (Johnson et Lusas, 1983).

En 1870, l'extraction par solvant en batch a été mise en œuvre comme un procédé industriel en Europe; cette innovation industrielle s'est développée dans toute la France et l'Italie. Par ailleurs, le disulfite de carbone, le naphte, le trichloréthylène et l'éthanol sont commercialisés très tôt comme solvants pour l'extraction des huiles de graines.

Aux alentours de 1905 – 1910, le naphte et le gasoil commencent à être des produits recherchés. Pendant et après la première guerre mondiale, l'Europe a stocké des graisses et huiles pour l'usage alimentaire, produire des explosifs ainsi que pour d'autres usages industriels.

Les analyses de Johnson et Lusas en 1983, indiquent qu'avant 1920 une méthode d'extraction continue et à contre-courant du haricot de soja a été mise en œuvre par Bollman et Hildebrandt en Allemagne. A partir des années 1940, l'industrie d'extraction des huiles exige un produit exempt de solvant. Alors, les produits sont portés à ébullition et distillés pour avoir une meilleure pureté.

Likens et Nickerson en 1964, inventent un procédé de distillation – extraction simultanée pour l'industrie de la bière. Leurs travaux vont constituer la base d'innombrables recherches afin d'améliorer la qualité des produits et de réduire les temps d'extraction.

I.2 Cas particulier des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des produits obtenus soit à partir des matières premières naturelles par distillation à l'eau, soit à partir des fruits de citrus par des procédés mécaniques et qui sont séparés de la phase aqueuse par des procédés physiques (AFNOR, Peyron et Richard en 1992).

Les huiles essentielles sont extraites principalement par deux méthodes de distillation et une méthode d'expression à froid :

- L'entraînement à la vapeur de l'eau
- L'hydrodistillation
- L'expression à froid (cas particulier des agrumes)

lesquelles peuvent être mises en œuvre sur les systèmes discontinus ou continus, à la pression ambiante, en surpression ou en dépression (Romdhane et Tizaoui, 2005 ; Starmans et Nijhuis, 1996 ; Richard, 1992). La durée de la distillation peut être ramenée de quelques minutes jusqu'à 30 heures, davantage, suivant les paramètres intervenant au cours du procédé.

Avant d'aborder chacune des méthodes, il est intéressant de procéder à l'étude des paramètres régissant les mécanismes d'extraction des huiles essentielles.

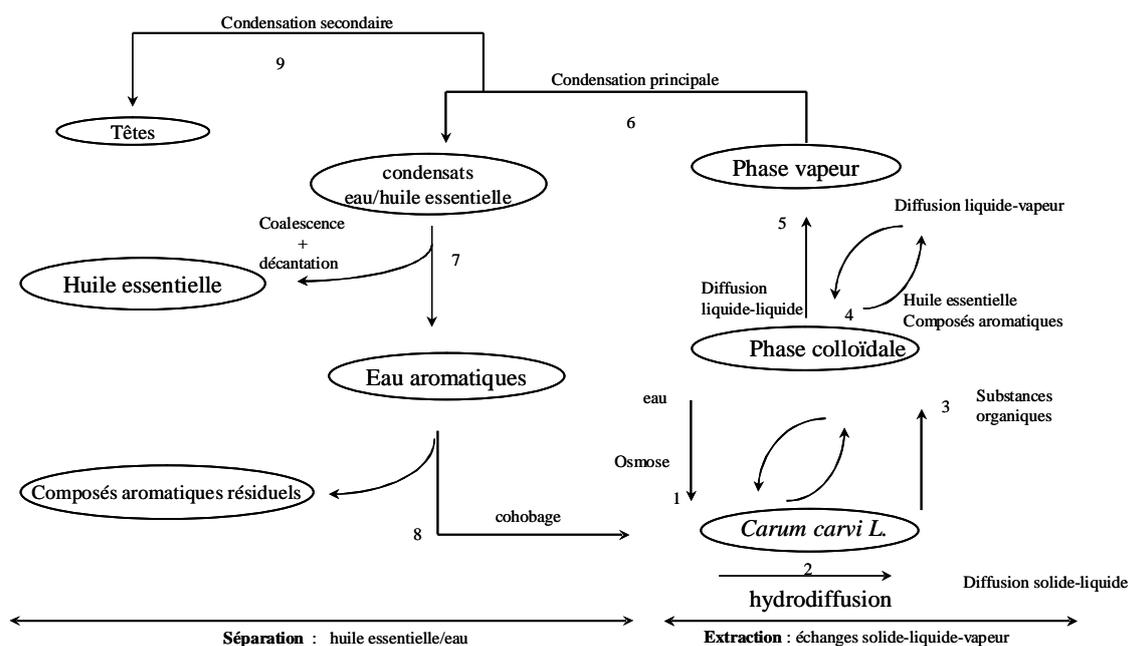
D'une façon générale, la production des huiles essentielles peut être assimilée à une combinaison de trois processus :

- L'extraction proprement dite, appelée hydrodiffusion conduisant au relargage des composés volatils dans le milieu aqueux sous l'action physique qu'exerce le gonflement de la matière végétale (phénomènes d'absorption d'eau ou osmotiques) via la pression interne, et de l'action chimique exercée par l'eau (Romdhane et Tizaoui, 2005 ; Kubátová et col. 2002, Perineau, 1992).
- La co-distillation eau/composés odorants (Bird et col. 1987 ; Rodriguez et col. 2002, Perineau, 1992 ; Shove et col. 1950).
- La séparation de l'huile essentielle des condensats impliquant la coalescence et la décantation (Sankarikutty et Narayanan, 1993, Toulgoat, 1996).

I.2.1. Analyse du processus d'hydrodiffusion

L'étude de l'hydrodistillation des différentes matières premières a permis de mettre en évidence l'influence de l'hydratation de la matière végétale ainsi que celle de l'homogénéisation du milieu d'extraction due aux facteurs opératoires tels que l'agitation sur la production des huiles essentielles. L'analyse montre que le processus d'hydrodiffusion implique des facteurs physico-chimiques liés aux échanges «osmotiques» qui s'opèrent entre le substrat végétal et la phase aqueuse d'immersion (Kubátová et col. 2002).

La littérature n'apporte pas d'information sur les caractéristiques structurales (porosité ...) des matières premières. Néanmoins nous tenterons de considérer leur influence en faisant appel aux mécanismes généraux de la diffusion solide-liquide et liquide-liquide. En 1993, Ganou (figure I.2.1-1) propose une description schématique du processus d'hydrodistillation.



Paramètres

Cohobage (7,8)
 Débit (6, 7, 8, 9)
 Durée (7,8)
 pH (7,8)
 Concentration (6,7,8)
 Température (6,7,8,9)
 Composition (6,7,8,9)

Paramètres

hydratation de *Carum carvi L.* (1)
 composition essence (2,4,5)
 localisation essence (2)
 rapport matière végétale/eau (1,2,3,4,5)
 taux de chargement (4,5)
 préchauffage (4)
 apport énergétique/débit (4,5,6)
 niveau d'agitation (1,2,3,4,5)
 broyage (1,2,3)
 durée (1,2,3,4,5)

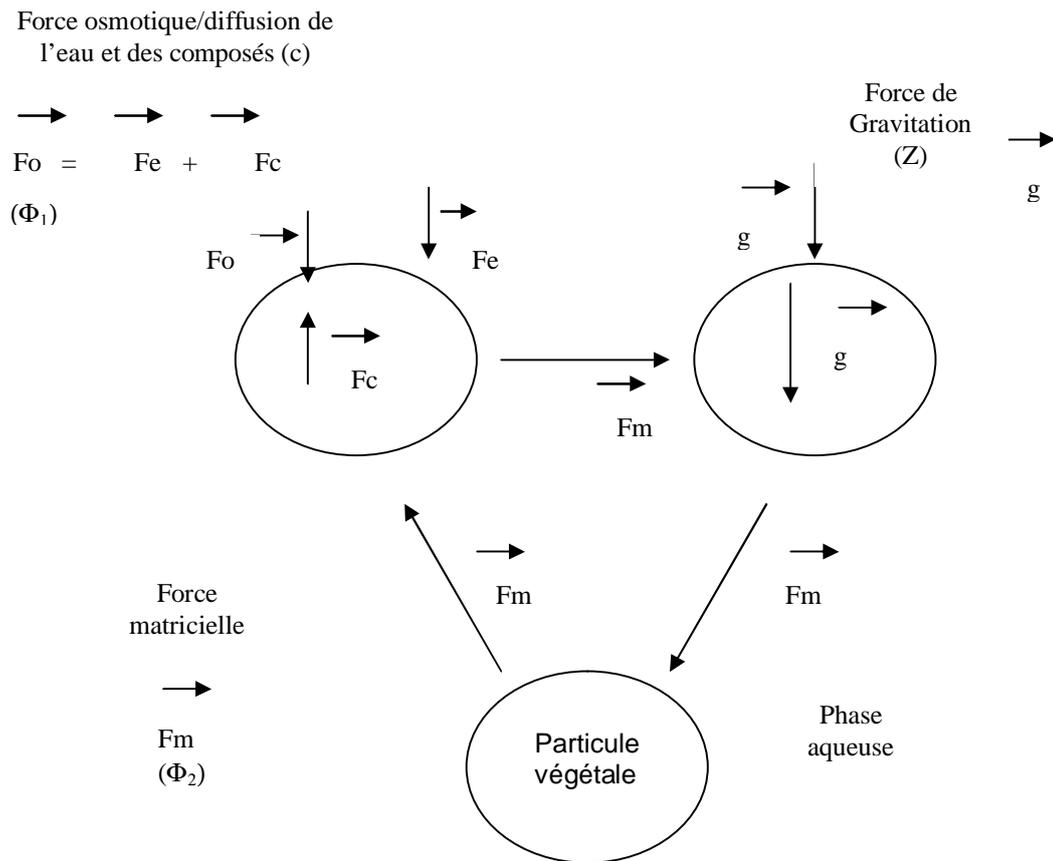
Figure I.2.1-1. Schéma du mécanisme d'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation (Ganou, 1993).

I.2.1.1 Influence de diverses forces physiques s'exerçant dans le milieu d'extraction

La saturation en eau du substrat induit l'établissement de diverses pressions hydrauliques (Downes, 1955; Marshall et Holmes, 1979). Celles-ci peuvent avoir une influence sur les mécanismes d'hydrodiffusion. En effet, elles sont liées à des forces physiques s'exerçant sur les particules végétales (immergées dans la phase aqueuse) comme l'indique le schéma descriptif proposé dans la figure I.2.1.1-1.

La pression hydraulique totale (Φ) s'exerçant sur chaque particule végétale se décompose comme suit (figure I.2.1.1-1) :

- La pression osmotique (Φ_1) : elle résulte de l'équilibre des pressions engendrées par la diffusion de l'eau dans la plante qui s'oppose à celle de composés hydrophiles végétaux à travers les membranes cellulaires.
- La pression matricielle (Φ_2), liée au film d'eau s'établissant entre les particules du substrat.
- La pression statique (Φ_3) exercée sur les membranes végétales. Liée aux conditions opératoires, elle est nulle à la pression atmosphérique.



- Pression d'hydrodistillation = 1 atm
- Φ , pression hydraulique
- Z, action de la pesanteur

Figure I.2.1.1-1. Influence de diverses forces physiques sur les particules végétales soumises l'hydrodistillation (Ganou, 1993).

Leurs effets se combinent à celui de l'action de la pesanteur (Z) sur le mouvement du fluide dans la matrice végétale.

En hydrodistillation, le substrat est totalement immergé, ce qui abaisse la pression matricielle. De même l'équilibre osmotique conduisant à la libération des composés odorants se traduit par l'identité de forces de sens contraires entre le milieu aqueux et la particule végétale. La pression hydraulique à l'équilibre est nulle et le principal facteur intervenant dans la migration des composés volatils (lors de l'hydrodistillation à pression atmosphérique) est réduit à l'action de la pesanteur que l'on assimile à celle d'une colonne de fluide : $Z = \rho \cdot g \cdot h$.

I.2.1.2 Migration des composés odorants au sein du substrat végétal

I.2.1.2.1 Diffusivité capillaire

Si l'on considère la porosité de la matière végétale on peut préconiser l'intervention d'une diffusion capillaire pour assurer le déplacement de l'essence.

Dans le cas général la vitesse d'écoulement d'un fluide dans un cylindre de longueur (L) peut s'exprimer en fonction de la pression hydrostatique de la façon suivant (Bird et col. 1987) :

$$V_{\max} = \frac{(P_o - P_L)R^2}{4\mu \cdot L} \quad \text{I.2.1.2-1}$$

V_{\max} = vitesse de diffusion maximale

P_o et P_L = pression à l'entrée et à la sortie du cylindre, résultat de l'effet combiné de la pression statique et de la pression exercée par la force de gravitation.

μ = viscosité du liquide

L = longueur du cylindre de rayon R .

Il est difficile d'évaluer l'influence d'une telle pression sur la diffusivité de l'essence en raison de la complexité et de l'hétérogénéité des substrats végétaux. C'est par simplification, que l'on tentera de décrire la vitesse d'hydrodiffusion (V_H) en fonction de l'effet de l'accélération de la pesanteur, identifiée précédemment comme la principale force s'exerçant sur les particules végétales par analogie à la relation (I.2.1.2-1).

$$V_H = \frac{\Delta Z \cdot r^2}{4\mu \cdot D} = \frac{(\rho \cdot g \cdot h) \cdot r^2}{4\mu \cdot D} \quad \text{I.2.1.2-2}$$

Où

ρ = densité de l'eau

μ = viscosité de l'essence

g = accélération de la pesanteur

r = rayon des pores de la matrice végétale

h = colonne d'eau dans la particule, liée à sa dimension (d)

D = distance de migration liée à la localisation du site producteur d'essence.

En effet, les cellules sécrétrices sont soit superficielles, appartenant à l'épiderme (par exemple, glandes sécrétrices de l'épicarpe de fruit de clémentine) soit sous cutanées, comprises dans des assises définies (par exemple, bandelettes sécrétrices situées dans le mésocarpe de fruits de céleri, canaux sécréteurs localisés dans les graines de carvi) (Bagchi et Srivastava, 2003 ; Svoboda, 2003).

La vitesse d'hydrodiffusion ainsi exprimée dépend principalement de données dimensionnelles du substrat. La diffusion capillaire permettrait une migration non sélective de l'ensemble des constituants d'une essence en raison de l'absence de facteurs discriminatifs.

On remarque cependant que les données opératoires peuvent influencer la vitesse de transfert de matière. Par exemple l'agitation du milieu d'hydrodistillation et à moindre niveau, la turbulence initialement engendrée par l'ébullition de la phase aqueuse, permettraient d'atteindre une accélération supérieure à celle de la pesanteur d'où une augmentation de la vitesse de transfert. Ce facteur peut agir sur la sélectivité d'hydrodiffusion en favorisant la migration des composés les plus denses.

De même, le broyage du substrat, en réduisant la distance de migration des molécules est responsable d'un accroissement du transfert de masse. Il limite la sélectivité d'hydrodiffusion. En revanche l'ensemble des composés étant libéré simultanément, le broyage aura indirectement, des conséquences sur la sélectivité lors de la co-distillation.

En ce qui concerne l'intervention des propriétés de l'essence, la densité des constituants apparaît comme le facteur principal. La mobilité du fluide en milieu poreux étant inversement proportionnelle à sa viscosité, si l'on considère l'effet thermique sur ce paramètre, les hydrocarbures de faible viscosité seront peu affectés par rapport aux composés oxygénés par implication de la polarité des molécules.

1.2.1.2.2 Diffusivité moléculaire

Le mouvement des composés odorants peut avoir lieu par simple diffusion moléculaire à travers les tissus végétaux.

Ce mode de transport s'effectue suivant un gradient de concentration. Dans les systèmes binaires, on utilise généralement l'équation de Stokes-Einstein (Pangborn et col. 1978; Bird et col. 1987; Wilke et chang, 1955) pour déterminer le coefficient de diffusion (D_{AB}) d'un soluté (A) dans une phase liquide (B).

$$D_{AB} = \frac{RT}{6\pi\eta_B\gamma_A} \quad 1.2.1.2-3$$

D_{AB} = Coefficient de diffusion (cm^2/s)

R = Constante universelle des gaz (1,98 cal/mole/°K)

T = température exprimée en °K

η_B = viscosité de la solution (en centipoise)

γ_A = rayon du soluté (cm)

Pour les faibles concentrations de la solution (environ 10%), une corrélation du coefficient de diffusion a été établie avec le volume molaire du soluté par Wilke et Chang (Bird et col. 1987) sur la base de l'équation de Stokes-Einstein.

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(Q \cdot M)^{0,5}}{V^{0,6}} \cdot \frac{T}{\mu} \quad 1.2.1.2-4$$

D_{AB} = Coefficient de diffusion pour de faibles concentrations (en cm^2/s)

M = Masse moléculaire du solvant

T = Température (en $^{\circ}\text{K}$)

μ = Viscosité de la solution (en centipoise)

V = Volume molaire du soluté liquide à son point d'ébullition à pression atmosphérique (en cm^3/mole)

Q = Coefficient d'association du solvant (par exemple, sa valeur est de 2,6 pour l'eau quelques soit le soluté ne réagissant pas chimiquement avec elle).

On voit que la diffusivité dépend essentiellement du volume molaire des composés pour un milieu donné. Ce mécanisme peut induire une migration préférentielle de certains constituants.

Le tableau 1.2.1.2-1 compare les volumes molaires de quelques composés odorants. Les valeurs présentées sont nettement plus faibles pour les

monoterpènes que pour les sesquiterpènes, variant très peu pour les hydrocarbures monoterpéniques.

En conséquence, le mécanisme d'hydrodiffusion moléculaire peut induire une migration plus rapide des composés en C₁₀ par rapport aux C₁₅, avec une diffusivité supérieure des molécules polaires (de densité plus élevée) à celle des hydrocarbures.

Ceci corrobore les interprétations antérieures du processus d'hydrodiffusion basées uniquement sur le gradient de polarité des constituants. On remarque que la polarité tout comme le volume molaire, sont des facteurs proportionnels au poids moléculaire et inversement proportionnels à la densité.

Les mécanismes présentés montrent avant tout que le processus d'hydrodiffusion implique une pluralité de propriétés physico-chimiques de niveaux variables. En conséquence, sa cinétique dépendra de l'intervention relative des caractéristiques des molécules odorantes et de la structure anatomique des substrats végétaux. Ces facteurs sont difficilement quantifiables bien que l'on puisse préciser l'implication des données opératoires d'ordre méthodologique ou technologique, celles-ci se répercutent sur l'ensemble des étapes de l'hydrodistillation. Nous allons donc aborder à présent les phases de co-distillation et de décantation.

Tableau I.2.1.2-1. Constantes physicochimiques de quelques constituants volatils (Cu, 1990).

Composés	Masse moléculaire	Densité	Volume molaire (cm ³ /mole)	Constante de polarité
α - pinène	136	0,8580	158,51	1,04
β - pinène	136	0,8650	157,23	1,02
limonène	136	0,8450	160,95	1,01
Acétate de géranyle	196	0,9174	213,65	2,88
β-selinène	204	0,9140	223,19	0,86
carotol	222	0,9624	230,67	4,49

I.2.2. Analyse de la co-distillation

Après l'hydrodiffusion, l'essence est transférée de la surface de la particule végétale dans le bain aqueux au sein duquel elle se disperse. L'influence des facteurs impliqués dans l'entraînement des molécules organiques correspondant à une distillation hétérogène, dépend de l'équilibre des phases liquide-vapeur régi par deux lois physiques (Bocchio, 1985 ; Garnero, 1985):

- la loi de Dalton
- la loi de Raoult

La loi de Dalton, montre que la pression du mélange de vapeur est égale à la somme des tensions de vapeurs de divers constituants.

La loi de Raoult indique que le rapport des quantités des entités distillées simultanément est fonction de la tension et des densités de vapeurs à la température de distillation choisie.

Les relations donnent la pression totale (1.2-1) et la composition de vapeurs en fonction des pressions partielles (1.2-2), d'où le calcul du taux de corps entraîné ou rapport d'entraînement (1.2-3).

$$P_T = T_H + T_E \quad 1.2.2-1$$

$$\frac{\text{Mole}H}{\text{Mole}E} = \frac{T_H}{T_E} \quad 1.2.2-2$$

$$R = \frac{T_H}{T_E} \cdot \frac{M_H^{\circ}}{M_E^{\circ}} = \frac{P_H}{P_E} \quad 1.2.2-3$$

H = l'huile essentielle

E = l'eau

P_T = pression totale

T = tension de vapeur

M^o = masse moléculaire

P = poids

R = rapport d'entraînement

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. Par contre, les températures d'ébullition des composés aromatiques sont pour la plupart très élevées. La figure I.2.2-1 montre l'évolution de la température de co-distillation d'un mélange hétérogène d'eau et d'huile essentielle.

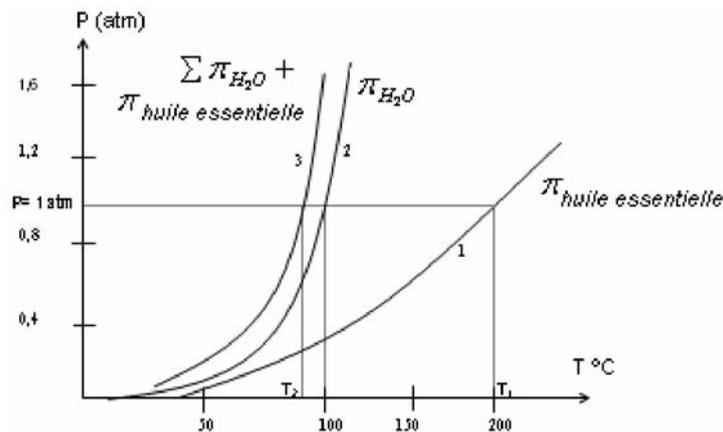


Figure I.2.2-1. Evolution des températures de distillation de l'eau et de l'huile essentielle, ainsi que du mélange eau/huile essentielle en fonction de la pression du milieu (Martínez, 1981).

Pendant l'entraînement à la vapeur, les liquides immiscibles semblent distiller simultanément comme à partir de deux compartiments séparés, bien qu'en pratique, ils soient mêlés. Leurs vapeurs constituent un gaz homogène, on parle de co-distillation. Par exemple, si la pression partielle de l'eau est égale à celle de l'huile ($P_E^\circ = P_H^\circ$), on a respectivement : le cas I et II (tableau I.2.2-1).

Tableau I.2.2-1. Comportement de l'eau et de l'huile essentielle entre les phases liquides et vapeur en fonction de la pression lors de l'hydrodistillation.

Cas	Phase liquide	Phase vapeur
I	Mole d'eau = mole d'huile	Mole d'eau = mole d'huile
II	Mole d'eau > mole d'huile	Mole d'eau = mole d'huile

La pression totale (P_T) est indépendante des quantités d'eau et d'huile :

$$P_T = P_E^\circ + P_H^\circ \quad \text{I.2.2-4}$$

Où

P_T = pression totale

P_E° = pression partielle de l'eau

P_H° = pression partielle de l'huile

I.2.2.1 Durée et rapport d'entraînement

On considère la distillation d'une masse m d'essence impliquant la vaporisation d'une masse M d'eau, conduite approximativement à la pression

atmosphérique. Soit D le débit de distillation et R le rapport massique essence/eau dans le condensât. La durée s'exprime :

$$T = \frac{m}{D \cdot R} \quad \text{I.2.2.1-1}$$

Dans le distillat les proportions moléculaires huile/eau sont obtenues par le rapport des tensions de vapeur soit :

$$\frac{T_H}{T_E} \quad \text{I.2.2.1-2}$$

D'où le rapport d'entraînement moléculaire (R) :

$$R = \frac{T_H \cdot M_H^\circ}{T_E \cdot M_E^\circ} \quad \text{I.2.2.1-3}$$

La durée de la co-distillation dépend principalement de la tension de vapeur des composés aromatiques. Or celle-ci est très variable: relativement élevée pour les hydrocarbures monoterpéniques (environ 70 mmHg pour le limonène à 100°C) mais faible pour les sesquiterpènes (10 mmHg pour la carvone à 100°C) Tableau I.2.2.2-1. En conséquence, les premiers co-distillent rapidement

alors que la présence de certains composés de faible tension de vapeur rend les huiles essentielles difficilement hydrodistillables.

Pour une essence donnée, les écarts entre la tension de vapeur d'une part, et le poids moléculaire des constituants d'autre part, montrent qu'il peut s'établir une sélectivité d'entraînement probablement selon le gradient de température d'ébullition, elle-même liée à ces deux facteurs.

Le fractionnement d'une essence au cours de la co-distillation est due principalement à la différence de volatilité entre les divers constituants. Nous appellerons volatilité la résultante des propriétés physico-chimiques d'un composé qui déterminent le rapport d'entraînement de ce composé lors de sa co-distillation en présence d'eau. Ces propriétés sont la tension de vapeur, le poids moléculaire et la température d'ébullition.

Le rapport d'entraînement moléculaire des constituants des huiles essentielles est très divers. Par exemple il est de 1/9,5 pour le limonène, de 1/78,2 pour la carvone (Denny, 1991). Ce rapport d'entraînement définit la durée de distillation, soit le nombre de cycle d'évaporation pour une distillation menée avec un cohobage pour la production d'une quantité d'essence donnée. Il peut évoluer au cours du traitement si la volatilité des constituants est différente d'où l'éventuelle sélectivité de co-distillation.

I.2.2.2 Sélectivité d'entraînement des constituants

Les valeurs du rapport d'entraînement calculées pour quelques constituants (Tableau I.2.2.2-1) montrent qu'il peut s'établir une sélectivité d'entraînement entre les groupes chimiques d'une huile essentielle, par exemple entre les hydrocarbures monoterpéniques, hydrocarbures sesquiterpéniques ou entre hydrocarbures monoterpéniques et composés oxygénés monoterpéniques.

Pour des molécules de tensions de vapeur voisines, leur volatilité apparaît alors inversement proportionnelle à leurs poids moléculaire respectifs. Ceci corrobore les données sur la diffusion liquide-vapeur à savoir que pour un milieu donné, le coefficient de diffusion (D) est inversement proportionnel à la masse moléculaire du composé. Il est représenté par la relation suivante (Bird et col. 1987) :

$$D = 0,001858^{3/2} \frac{M_1 + M_2}{M_1 \cdot M_2} \cdot \frac{1}{P \cdot \sigma^2 \cdot \pi} \quad \text{I.2.2.2-1}$$

D = Coefficient de diffusion liquide-vapeur (cm²/s)

M₁, M₂ = Masses moléculaires du soluté et du solvant

P = Pression de distillation (atm)

σ = Paramètre de Lennard Jone (Å)

π = Paramètre de collision moléculaire entre le solvant et le soluté, dépendant de la température.

Toutefois l'évolution de la teneur des constituants d'une essence au cours du traitement dépend également du débit de distillation : rappelons que pour des valeurs relativement élevées, ce facteur favorise la production des composés polaires tel que la carvone, au détriment des hydrocarbures terpéniques.

Tableau I.2.2.2-1. Caractéristiques physico-chimiques liées à la volatilité de quelques constituants odorants (Denny, 1991).

Composé	Formule	Poids moléculaire (M_H)	Point d'ébullition à 760 mmHg (°C)	Tension de vapeur calculée à 373 °K (mm Hg)	Rapport d'entraînement à 760 mm Hg (mole d'he/mole de l'eau)
α - pinène	$C_{10}H_{16}$	136	155,0	141,0	1/4,4
β - pinène	$C_{10}H_{16}$	136	158,3	120,0	1/5,3
d-limonène	$C_{10}H_{16}$	136	175,0	72,6	1/9,5
carvone	$C_{10}H_{14}O$	150	227,5	9,6	1/78,2
carvacrol	$C_{10}H_{14}O$	150	237,0	5,3	1/142,4
camphre	$C_{10}H_{16}O$	152	209,2	20,0	1/37,0

he (huile essentielle)

I.2.3 Séparation de l'huile essentielle des condensats: coalescence et décantation

L'hydrodiffusion et la vaporisation ne constituent pas les seuls mécanismes mis en jeu lors de l'hydrodistillation. Il faut leur associer la décantation qui fait intervenir une vitesse de transfert de matière entre deux phases liquides. L'isolement de composés volatils après leur distillation est déterminé dans une large mesure par leur degré de solubilité dans l'eau. En conséquence, l'eau

résiduelle peut être plus ou moins saturée en constituants polaires selon la difficulté de séparation des phases. Celle-ci peut avoir trois origines (Toulgoat, 1996 ; Boelens et col. 1990).

- Une partie de l'huile distillée est dissoute dans l'eau, soit 1% environ de la fraction décantée, rarement plus de 2% et exceptionnellement supérieure à 5% dans le cas de certains composés polaires phénoliques.
- Une autre fraction est émulsionnée dans l'eau, le plus souvent de l'ordre de 10%.
- Enfin une quantité est fortement émulsionnée avec l'eau et des molécules organiques tierces, à l'interface huile/eau. Elle peut être supérieure à 10%.

La séparation de l'huile essentielle après condensation est en fait l'étape déterminante pour recueillir les composés préalablement libérés.

I.2.4 Facteurs intervenant dans la qualité des huiles essentielles

Les facteurs prédominants dans la qualité des huiles essentielles peuvent avoir deux types d'origines:

- Technologique
- Naturel

De profondes modifications de l'huile essentielle peuvent intervenir lors de l'exploitation des végétaux depuis leur collecte jusqu'à leur transformation industrielle (Garnero, 1985).

Le mode de récolte, les conditions de transport, de séchage et de stockage peuvent générer des dégradations enzymatiques. Les changements les plus importants interviennent pendant l'hydrodistillation sous l'influence des conditions opératoires, notamment du milieu (pH, température) et de la durée d'extraction. D'autres facteurs tels que les traitements auxquels on peut procéder avant ou pendant l'hydrodistillation (broyage, dilacération, dégradation chimique ou enzymatique, pression, agitation) contribuent à la variation du rendement et de la qualité de l'huile essentielle (Richard et Peyron, 1992).

Au cours de l'hydrodistillation, le milieu aqueux résultant de l'immersion du matériel végétal atteint des pH compris entre 4 et 7 et occasionnellement, des valeurs inférieures à 4 pour certains fruits (Koedam, 1987). Les constituants de l'essence native sont soumis aux effets combinés de l'acidité et de la chaleur, et peuvent subir des modifications chimiques. L'huile essentielle récupérée est un produit qui diffère sensiblement de l'essence originelle, d'autant plus que l'ébullition est longue, et le pH est faible (Morin et Richard, 1985). La matière végétale est l'objet de réactions chimiques diverses : hydrolyses, déprotonations, hydratations et cyclisations (Morin et Richard, 1985) pouvant être catalysées par des métaux présents à l'état de trace dans la plante (Koedam, 1987) ou provenant des équipements de récolte et d'extraction

provoquant des transformations chimiques des constituants. L'hydrolyse d'esters est souvent la première réaction qui se produit. Elle conduit à la formation d'acides organiques qui, à leur tour, catalysent les réactions de cyclisation et de déshydratation (Teisseire, 1987).

Pour limiter les artéfacts, Morin et Richard en 1985 préconisent de maintenir le pH proche de la neutralité et de minimiser la durée d'hydrodistillation, quand bien même, on sait que la dégradation de la matière végétale induit la formation d'un milieu acide fortement tamponné.

Les facteurs d'origine naturelle peuvent être intrinsèques, spécifiques du bagage génétique de la plante ou extrinsèque, liée aux conditions de croissance et de développement de la plante (Morin et Richard, 1985).

I.3 Méthodes et équipement d'extraction

I.3.1 Extraction par entraînement à la vapeur d'eau

Dans ce système d'extraction, le matériel végétal est soumis à l'action d'un courant de vapeur sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés volatils sont condensées puis décantées. L'injection de vapeur se fait à la base de l'alambic.

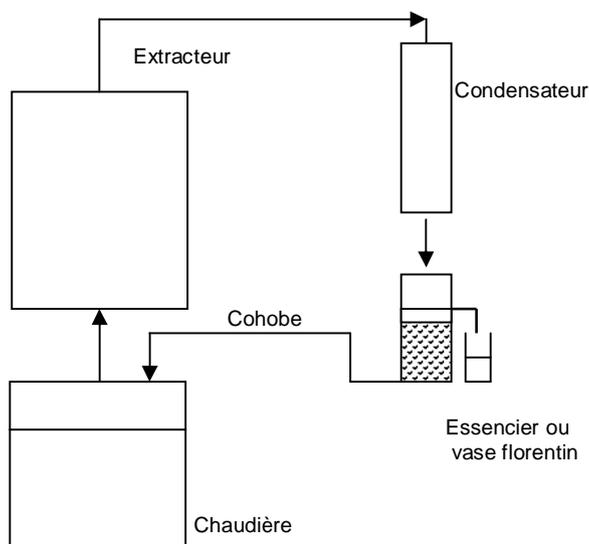


Figure I.3.1-1 Principe schématisé de l'appareillage d'extraction par entraînement à la vapeur de l'eau (Richard et Peyron, 1992).

I.3.2 Extraction par hydrodistillation d'huile essentielle

L'hydrodistillation consiste à immerger la matière première dans un bain d'eau. L'ensemble est porté à ébullition. Elle est généralement conduite à pression

atmosphérique. La distillation peut s'effectuer avec ou sans cohobage des eaux aromatiques obtenues lors la décantation.

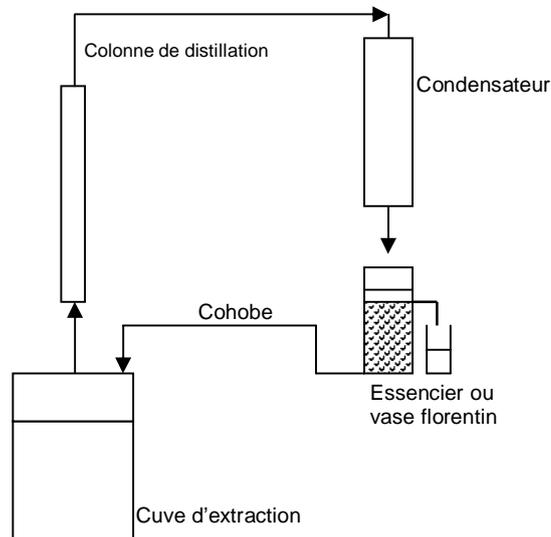


Figure I.3.2-1 Principe schématisé de l'appareillage d'hydrodistillation.

I.3.2.1 Hydrodistillation sous pression

C'est une technique de choix pour les essences difficilement distillables (Bocchio, 1985). On traite ainsi certaines matières premières dont les constituants ne peuvent être entraînés par la vapeur à la pression atmosphérique du fait de leur masse moléculaire élevée, par exemple le santal, le girofle, les rhizomes de vétiver, de gingembre ou encore d'iris (Garnero, 1985 ; Tournaire, 1980). Bien que le procédé sous pression conduise à une amélioration du rapport d'entraînement, donc, à des économies d'énergie (Bocchio, 1985 ; Garnero, 1985), l'influence d'une température élevée (supérieure à 100°C) sur la qualité de l'huile essentielle donne lieu à certains

artéfacts. De plus, les prix et les contraintes des équipements nécessaires contribuent à freiner l'utilisation du procédé (Tournaire, 1980).

I.3.2.2 Le système de thermopompage

Le séparateur Tournaire consiste à pomper la chaleur du condenseur et à l'utiliser pour la production de vapeur de telle sorte que l'on se retrouve en présence d'un cohobage en phase gazeuse. Les économies d'énergie calorifique et d'eau de refroidissement se situeraient entre 60 et 90% (Tournaire, 1980).

I.3.2.3 Turbodistillation

C'est une hydrodistillation accélérée en discontinu. Son objectif est de limiter les inconvénients d'une longue durée d'extraction ou d'une surpression. Pour activer la distillation à la pression atmosphérique, l'alambic est équipé d'une turbine qui permet d'une part, la dilacération des matières végétales, d'autre part une agitation turbulente, d'où un meilleur coefficient de transfert thermique et une augmentation de la surface de vaporisation. Le procédé permet en outre la récupération des fractions les plus volatiles grâce à un système de condensation secondaire. La présence d'une colonne à plateaux contribue à l'enrichissement des vapeurs en huile essentielle, d'où une amélioration du rapport d'entraînement. Un système de cohobage recycle les eaux aromatiques

en tête de colonne afin de favoriser l'entraînement des composés non décantés (Ganou, 1993).

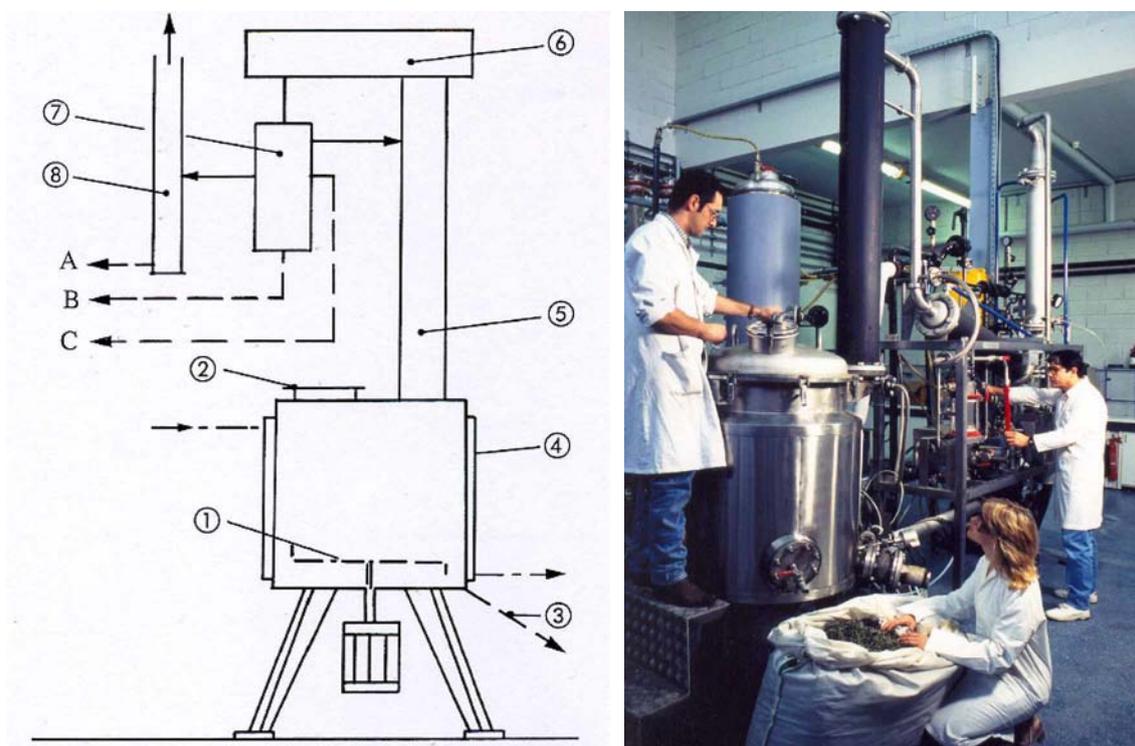


Figure I.3.2.3-1 Principe schématisé de l'appareillage de Turbodistillation (DCF-AROMAPROCESS). 1) broyeur humide à turbine ; 2) ouverture de chargement ; 3) vidange du broyat ; 4) chauffage/double enveloppe ; 5) colonne de distillation ; 6) condensation et reflux ; 7) système de décantation ; 8) piégeage des têtes. Recette : A. Eaux aromatique ou terpènes ; B. Huiles lourdes ; C. Huiles légères. (Martini et Seiller, 1999).

I.3.2.4 L'hydrodistillation assistée par micro ondes

Il existe divers exemples d'applications de cette technique à l'extraction de certains organes végétaux : épices de *Cuminum cyminum L.* et *Zanthoxylum*

bungeanum L. par Wang et col. (2006), fruits de *Xilopia* par Stashenko et col. (2004), hysope, sariette, marjolaine, sauge (*Salvia officinalis*) et thym par Collin (1991), feuilles de *Lippia sidoïdes* par Craveiro et col. (1989), menthe poivrée et persil commun par Pare et col. (1989). L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée de distillation (ramenée à quelques minutes) et incrémente le rendement d'extrait. 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. Nombre d'expérimentations stipulent l'intervention conjointe d'un solvant organique (tétrachlorure de carbone, dichlorométhane, hexane, éthanol) sans en préciser la mise en œuvre.

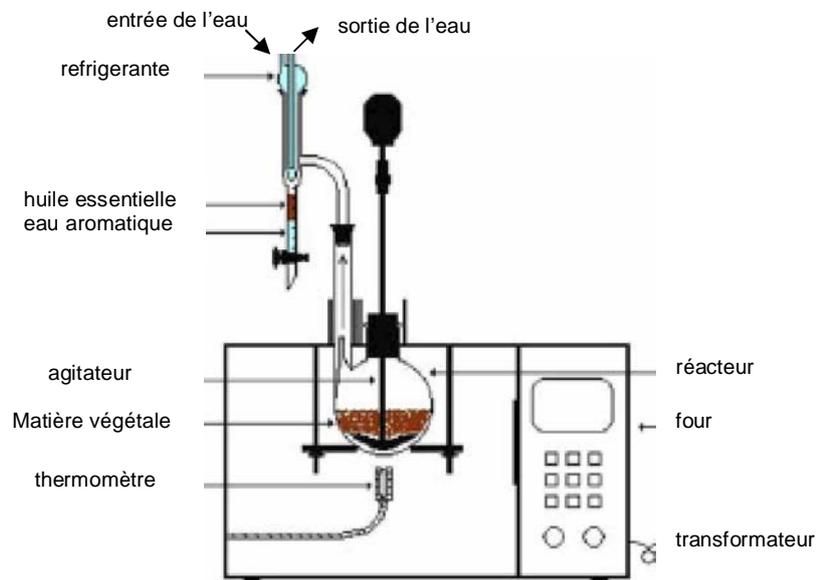


Figure I.3.2.4-1 Principe schématisé de l'appareillage de système de l'hydrodistillation sous micro ondes (Wang et col, 2006).

D'autres recherches sont menées sur l'extraction des métabolites secondaires dans l'optique de développement de technologies innovantes : étude de l'extraction par micro ondes sans solvant de (*Cuminum cyminum L.*) et (*Zanthoxylum bungeanum*) où le rapport matière sèche par poudre de carbonyle de fer (matière inerte à l'huile et absorbante de rayonnement) a été 1/6 (Wang et col. 2006).

I.3.2.5 L'hydrodistillation assistée par ultrasons

Il s'agit dans ce cas précis d'un traitement « pré » ou « post » opératoire. En effet, les micro cavitations générées par les ultrasons, désorganisent la structure des parois végétales, notamment les zones cristallines cellulosiques. Les ultrasons favorisent la diffusion et peuvent modifier l'ordre de distillation des constituants des huiles essentielles. Dans certains cas, les rendements en huile essentielle sont augmentés et les cinétiques accélérées.

L'utilisation des ultrasons pendant l'hydrodistillation est vaine. Une unité d'hydrodistillation équipée d'une fontaine d'ultrasons peut produire plus vite des points d'ébullition, mais ne dégonflent pas les bulles (Vinatoru, 2001). Par conséquent, les ultrasons ne sont pas une bonne option pour les procédés par ébullition. Cependant, l'extraction assistée par les ultrasons est une technique de choix pour les solvants de faible point d'ébullition, à des températures d'extraction inférieures au point d'ébullition. De nombreux travaux d'extraction assistée par ultrasons sont décrits, pour des cas récents comme l'extraction des graines de carvi par Chemat et col. (2004), de fenouil (*Foeniculum vulgare*), houblon (*Humulus lupulus*), consoude (*Calendula officinale*), Rue de Syrie (*Peganum harmala*), menthe (*Mentha piperita*), tilleul (*Tilia cordata*), et inule aulnée (*Inula helenium*) par Toma et col. (2001), de menthe, camomille (*Camomilla commune*), arnica (*Arnica montana*), sauge (*Salvia officinalis*), coriandre (*Coriandrum sativum*), aneth (*Anethum graveolens*) et fenouil (*Foeniculum vulgare*) par Vinatoru et col. (1997). L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée d'extraction, d'augmenter le

rendement en extrait et de permettre on faciliter l'extraction de molécules thermosensibles.

I.3.3 L'expression à froid

L'expression à froid est réservée à l'extraction des composés volatils dans les péricarpes des hespéridés. Il s'agit d'un traitement mécanique qui consiste à déchirer les péricarpes riches en cellules sécrétrices. L'essence libérée est recueillie par un courant d'eau et reçoit tout le produit habituel de l'entraînement à la vapeur d'eau, d'où la dénomination d'huile essentielle (AFNOR).

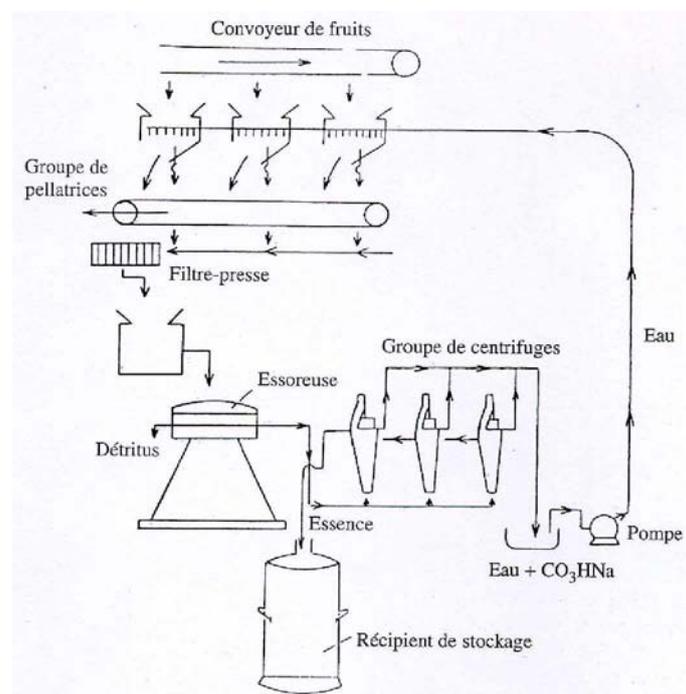


Figure I.3.3-1. Schéma du « procédé de récupération de l'huile essentielle de citron et autres agrumes » (Martini et Seiller, 1999).

I.4 Autres extractions et méthodes

I.4.1 Extraction par solvant organique

L'extraction par solvant organique volatil reste la méthode la plus pratiquée. Les solvants les plus utilisés à l'heure actuelle sont l'hexane, cyclohexane, l'éthanol moins fréquemment le dichlorométhane et l'acétone (Kim et Lee, 2002 ; Dapkevicius et col, 1998 ; Legrand, 1993).

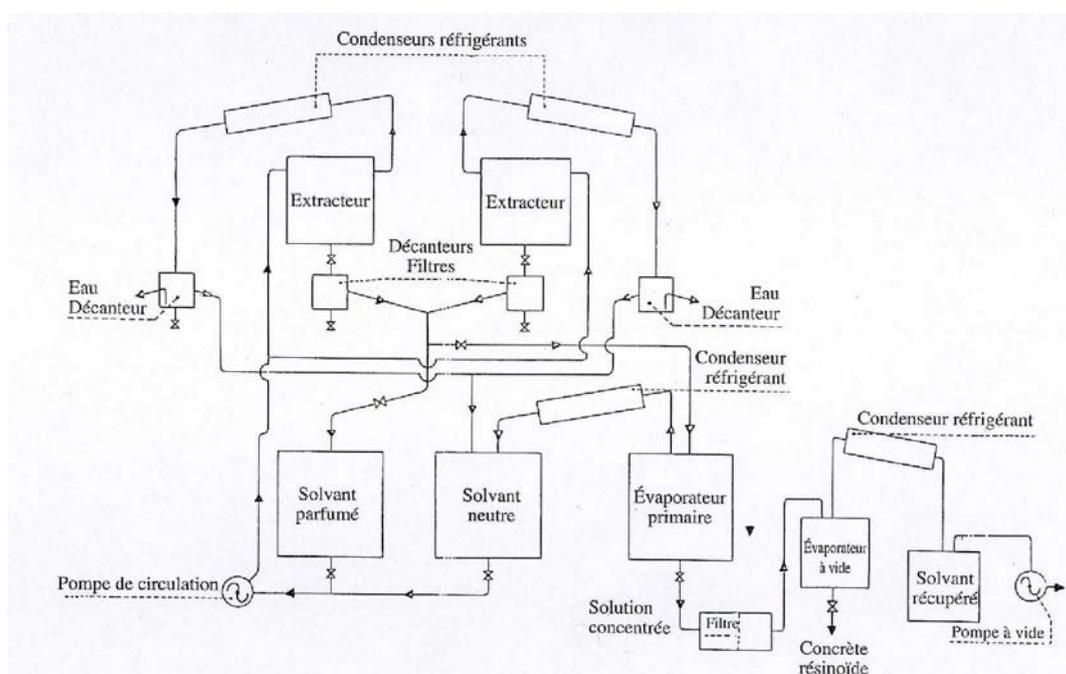


Figure I.4.1-1. Schéma d'une batterie d'extraction par solvant pour végétaux bruts. (Martini et Seiller, 1999).

En fonction de la technique et du solvant utilisé on obtient (AFNOR) :

- Des hydrolysats : extraction par solvant en présence d'eau
- Des alcoolats : extraction avec de l'éthanol dilué

- Des teintures ou solutions non concentrées obtenues à partir de matières premières traitées par l'éthanol ou des mélanges éthanol/eau.
- De résinoïdes ou extraits éthanoliques concentrés
- Des oléorésines et des concrètes qui sont respectivement des extraits à froid et à chaud au moyen de solvants divers.

L'emploi restrictif de l'extraction par solvants organiques volatils se justifie par son coût, les problèmes de sécurité et de toxicité, ainsi que la réglementation liée à la protection de l'environnement.

I.4.2 Extraction par fluide à l'état supercritique

L'extraction par gaz liquéfié ou par fluide à l'état supercritique met en œuvre généralement le dioxyde de carbone (Khajeh et col. 2005 ; Braga et Col. 2005 ; Carvalho et col. 2005, Moura et col. 2005, Khajeh et col. 2004 ; Aghel et col. 2004 ; Baysal et Starmans, 1999). D'autres travaux de recherches de Deng et col. (2005), Ozel et col. (2003), Gámiz-Gracia et Luque de Castro (2000), Luque de Castro et Jiménez (1998) montrent l'utilisation de l'eau dans son état supercritique. Dans ce système 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. La séparation de l'extrait a lieu en phase gazeuse par simple détente.

L'avantage de cette méthode est la possibilité d'éliminer et de recycler le solvant par simple compression détente. De plus les températures d'extraction sont basses dans le cas de dioxyde de carbone et non agressives pour les constituants les plus fragiles. A ces différents avantages s'ajoutent ceux de l'innocuité, d'inertie et d'inflammabilité de CO_2 . En outre, en fonction des conditions de pression et de température, on modifie le pouvoir solvant. Il est donc possible dans certaines limites d'orienter la composition de l'extrait, d'autant qu'il est envisageable d'utiliser un agent de co-extraction pour réguler la polarité. Le frein du développement de cette technologie est le coût élevé des appareillages lié à l'application de pressions de plusieurs centaines de bars.

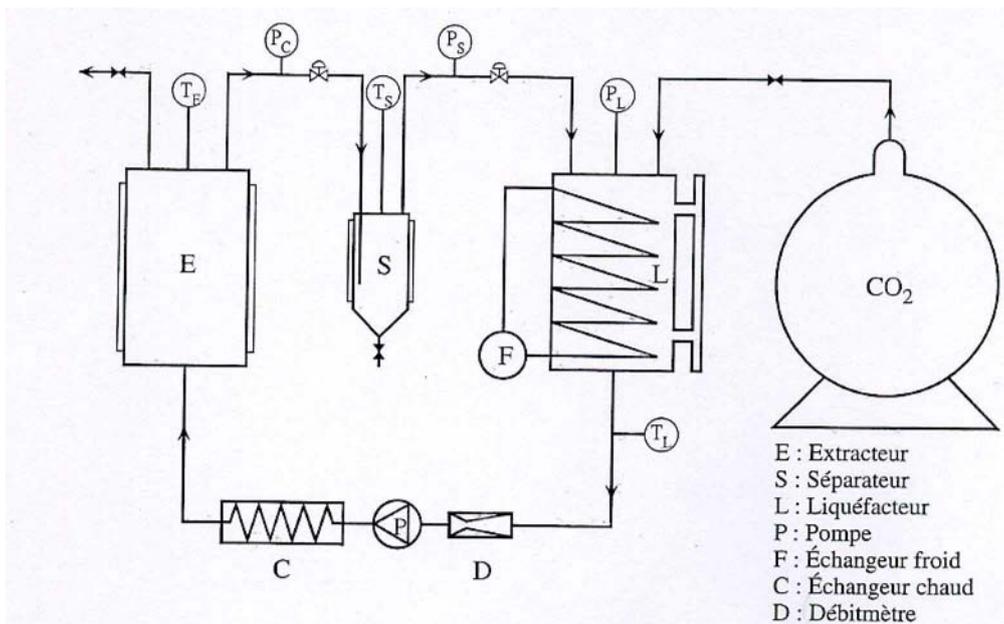


Figure I.4.2-1. Schéma du système d'extraction CO_2 des solides (Martini et Seiller, 1999).

I.5 Conclusion

Les huiles essentielles sont des produits obtenus soit à partir de matières premières naturelles par distillation ou par l'expression à froid (Peyron et Richard, 1992). L'hydrodistillation des huiles essentielles est contrôlée par l'hydrodiffusion (diffusivité capillaire et moléculaire), la co-distillation (due principalement à la différence de volatilité entre les divers constituants) et la séparation de l'huile essentielle du condensât (en fonction du degré de solubilité dans l'eau).

Les facteurs déterminant de la qualité des huiles essentielles peuvent avoir deux types d'origines : naturel et technologique. Donc, il est possible de contrôler les fluctuations induites par les conditions technologiques en contrôlant des paramètres du procédé et en choisissant l'appareillage adapté.

B. PROCÉDÉS ASSISTÉS PAR INDUCTION THERMOMAGNÉTIQUE

I.1 Le chauffage par induction thermomagnétique

Le secteur de la chimie est responsable de 30% de la consommation énergétique industrielle. Il est le deuxième consommateur énergétique français après la sidérurgie. L'énergie est une composante importante de la chimie, et dans certains cas, elle peut même être considérée comme une matière première. On retrouve effectivement l'électricité dans toutes les opérations mécaniques, les pompes, les circulateurs, les agitateurs, les compresseurs, les engins de convoyage et conditionnement des produits. C'est ainsi que l'électricité met au service des industriels ses qualités dans la production de chaleur, que ce soit pour le chauffage des réacteurs de chimie fine et des procédés de chimie de base, la stérilisation des produits ou le traçage de canalisations.

L'utilisation de l'électricité peut prendre des formes très différentes selon les besoins : effet Joule, induction, magnétisme, micro-ondes, hautes fréquences, ultrasons. Elle permet bien souvent une approche totalement nouvelle d'un procédé existant. S'il apparaît généralement de façon indirecte (résistance de chauffage d'un fluide intermédiaire ou moteur d'entraînement d'une pompe), il arrive aussi d'être directement présent au cœur du procédé comme c'est le cas dans l'électrosynthèse organique. L'électricité peut également être un acteur important pour le respect de l'environnement, on la retrouve en effet aussi bien

dans l'utilisation des techniques de séparation par membranes que dans l'électrofloculation, le piégeage des composés organiques volatils, ou encore l'ozonisation.

Jusqu'à présent, l'industrie chimique utilisait majoritairement la vapeur comme vecteur de l'énergie thermique, le chauffage électrique des procédés tend lui aussi à se généraliser, apportant des progrès significatifs en termes de qualité, de sécurité et de protection de l'environnement. L'évolution des technologies durant ces dernières années a notamment permis de faire du réacteur chauffé par induction un outil particulièrement performant de la chimie.

I.1.2 Principe

Le chauffage par induction est une application très directe à la fois de la loi de l'induction (loi de Lenz) et de l'effet Joule (Gauthier, 2001) (figure I.1.2-1). Tout conducteur appelé alors inducteur parcouru par un courant périodique crée un champ magnétique, lui aussi périodique, qui engendre des courants induits (dits de Foucault) dans un autre conducteur placé dans ce champ. Ce courant induit, produit alors de la chaleur par effet Joule dans le conducteur où il a pris naissance.

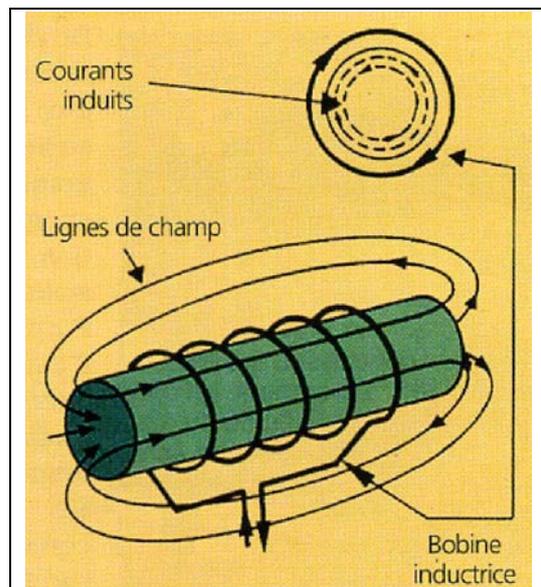


Figure I.1.2-1 Principe de chauffage par induction (Salfati, 1996).

Le chauffage par induction (figure I.1.2-2) des réacteurs chimiques consiste à disposer autour d'un réacteur à paroi métallique un enroulement métallique parcouru par un courant alternatif. Cet enroulement sert d'inducteur et provoque dans la paroi métallique du réacteur des courants de Foucault qui vont produire de la chaleur par effet Joule. Les configurations d'inducteurs sont très variées et sont liées à la forme du produit et à l'application concernée. L'objectif est que la plus grande partie possible de l'énergie nécessaire à l'alimentation des inducteurs soit effectivement dissipée par l'effet Joule des courants induits dans la pièce à chauffer. Les inducteurs sont généralement au nombre de trois (ou multiple de trois), à savoir une bobine de fond et deux bobines latérales autour de la virole, alimentées chacune par une phase à travers son propre gradateur à thyristors (Salfati, 1996).

Les performances de l'induction dépendent des paramètres suivants :

- Disposition géométrique des inducteurs ainsi que des pièces à chauffer
- La fréquence d'alimentation
- Les propriétés magnétiques, électriques et thermiques des pièces à chauffer.
- La technologie de l'inducteur.

Les caractéristiques du chauffage par induction en font une technique très particulière. La chaleur est créée au sein même du matériau à chauffer, ce qui évite tous les problèmes liés aux fluides intermédiaires que l'on rencontre avec la plupart des autres systèmes. La faible inertie thermique du chauffage par

induction entraîne une très grande souplesse dans le fonctionnement. La densité de puissance peut être très élevée, d'où la possibilité d'obtenir une rapidité de chauffe peu commune.

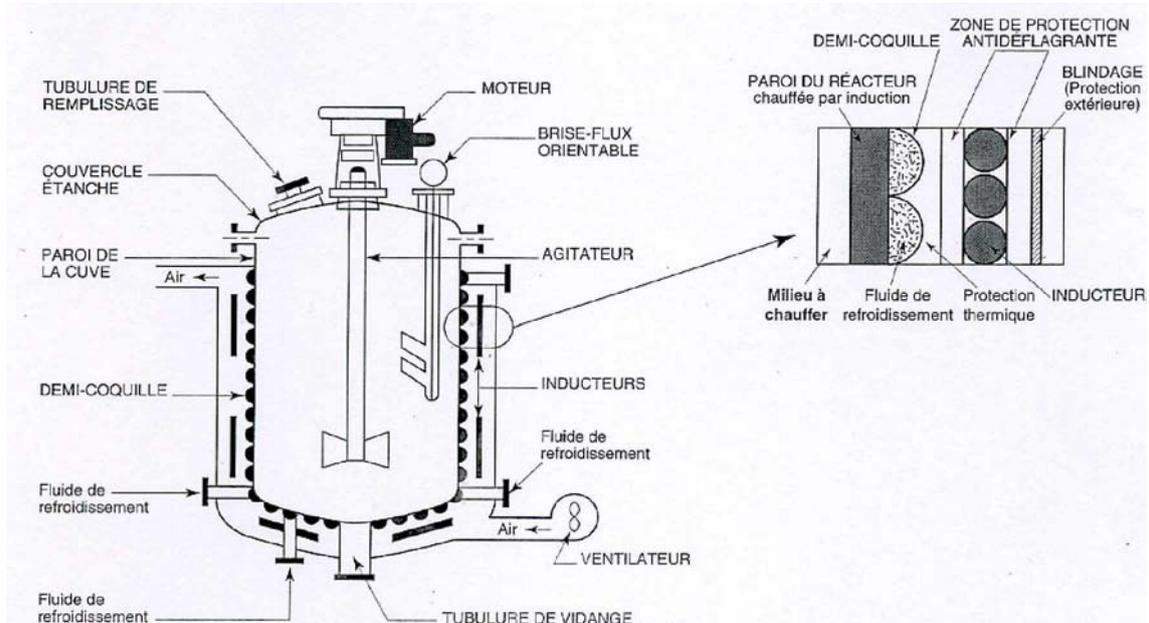


Figure I.1.2-2. Le réacteur à induction de troisième génération (Lucas, 1996).

I.1.3 Applications de l'induction électromagnétique à l'industrie chimique

Dans la chaîne de fabrication des produits en chimie fine, on trouve des réacteurs qui assurent la production des produits actifs. Ceux-ci sont à la base des produits utilisables par le consommateur final, comme les médicaments, les cosmétiques, etc. La plupart de ces réacteurs fonctionnent en discontinu. Il y en a quatre mille actuellement en France. Deux cents fonctionnent à l'électricité. Les autres sont chauffés de manière indirecte à partir d'un fluide. Trois générations de réacteurs à induction se sont succédées. La première est

apparue dans les années 60, la deuxième génération date de 1985 et la troisième du début des années 90. Cette évolution technique a été caractérisée par une compatibilité croissante entre l'induction et les solutions classiques en génie chimique, pour le choix des matériaux et pour le système de refroidissement.

D'une manière générale, l'industrie chimique évoluera d'autant plus vers les solutions électriques qu'elle y trouvera :

- Des techniques fiables, donc des frais d'entretien réduits
- Une finesse de régulations
- Des effets positifs sur l'environnement
- Des adaptations simples pour les procédés déjà en place

L'indépendance du mode de chauffage vis-à-vis de tout système centralisé est un critère de compétitivité de l'électricité.

Les applications de l'induction concernent plus particulièrement le domaine de la chimie fine. Il s'agit de produits de base de la chimie organique, de la pharmacie, de la cosmétique et de la parachimie. On peut citer :

- L'industrie chimique de base avec, par exemple, la fabrication de colorants ou de pigments.
- La fabrication de produits agrochimiques
- La fabrication de peintures et de vernis
- La fabrication de produits pharmaceutiques de base et de médicaments

- La fabrication de savons, de parfums, de produits d'entretien
- La fabrication de produits chimiques divers comme les colles et les gélatines, les huiles essentielles, les produits photographiques, les supports de données, etc.

La recherche de l'augmentation des débits de production, de l'automatisation, de la reproductibilité, de la qualité des produits, constituent des critères de choix du chauffage par induction.

Du point de vue des équipements, les applications de l'induction concernent surtout des réacteurs, généralement en discontinu, pour les réactions qui ont besoin de températures de fonctionnement supérieures à 180°C, mais aussi des distillateurs et des évaporateurs. Dans ces applications, l'induction est utilisée de manière indirecte, comme moyen de chauffage des parois des dispositifs dans lesquels s'effectuent les réactions chimiques. L'avantage des applications indirectes de l'induction est de permettre de transférer des densités de puissance importantes de façon efficace, homogène et avec une faible inertie.

La société Chimex fabrique les matières premières cosmétiques originales de l'Oréal dont elle est filiale à 100%. Ces substances sont développées et fabriquées sur deux sites. Le premier site se trouve au Thillay en région parisienne, le second à Mourenx. Les productions de Chimex sont réalisées en traitement par lots. L'usine du Thillay dont l'atelier comporte vingt réacteurs à induction, et Mourenx a deux réacteurs chauffés à induction.

Les raisons du choix par Chimex du chauffage par induction par rapport à un chauffage par circulation d'huile sont les suivantes :

- La possibilité de travailler sur une très large plage de température, jusqu'à 400°C.
- Une régulation souple et précise de la température
- La suppression des inconvénients dus à l'utilisation des huiles. Leur transfert thermique est médiocre et il dépend de la température. Leur mise en œuvre est difficile car ces fluides sont visqueux lorsqu'ils sont froids.
- La propreté, l'absence de corrosion et une maintenance facilitée

Implantée à Banquefort, l'entreprise «Labso chimie fine» fait partie du groupe allemand Boehringer Ingelheim exerçant l'essentiel de son activité (80%) dans le domaine de la pharmacie. La distillation des précurseurs cycliques constitue l'étape décisive du procédé. Elle exige des températures élevées (environ 200°C) parfaitement contrôlées, un vide poussé et le respect absolu de règles de propreté extrêmement sévères, dans la mesure où le matériel final est appelé à séjourner longtemps à l'intérieur de l'organisme. Cette unité est un équipement résultant d'un partenariat entre EDF Industrie, SNPE Ingénierie, SCLÉ (pour l'induction) et Les-caut pour la chaudronnerie inox qui a été choisi et mis en place au début de 1992.

À Saint-Priest près de Lyon, l'entreprise Gattefossé fabrique des excipients pour la pharmacie, la cosmétique et la diététique. L'entreprise travaille donc

dans le secteur de l'oléochimie. Elle s'est spécialisée dans les composés amphiphiles (à la fois lipophiles et hydrophiles), mélanges d'esters obtenus à partir d'acides gras d'une part, et d'alcools à plus ou moins longue chaîne carbonée, d'autre part. La réaction étant réversible, les trois composants sont présents dans le mélange. Gattefossé propose ainsi à l'industrie pharmaceutique des excipients adaptés à différentes formes médicamenteuses. Elle est aujourd'hui deuxième fournisseur mondial des masses suppositoires.

L'entreprise travaille aussi en biologie végétale et animale avec la maîtrise de toutes les technologies d'extraction de principes actifs à partir des plantes fraîches et séchées (huiles essentielles, extraits végétaux) et de matières premières d'origine animale (collagène, extraits d'organes).

Les réactions mises en œuvre dans l'atelier d'oléochimie nécessitent des températures élevées, comprises entre 170 et 250°C. Avec le réacteur installé en 1990, le flux thermique peut dépasser 15 W/cm². Tous les niveaux de température entre -20 et +350°C sont envisageables. Le réacteur (figure I.1.3-1) qu'a une capacité théorique de sept mille litres et cinq mille litres de capacité utile, est chauffé par trois inducteurs ventilés de 110kW chacun. Il peut fonctionner à pression atmosphérique ou à pression égale à cinq millibars. L'unité comporte aussi une installation de production de vide.

Ainsi, l'exploitation de ce réacteur coûte moins cher que celle d'un réacteur classique, notamment en personnel. La maîtrise du cycle thermique, associée à une faible maintenance, a permis d'améliorer nettement la productivité.

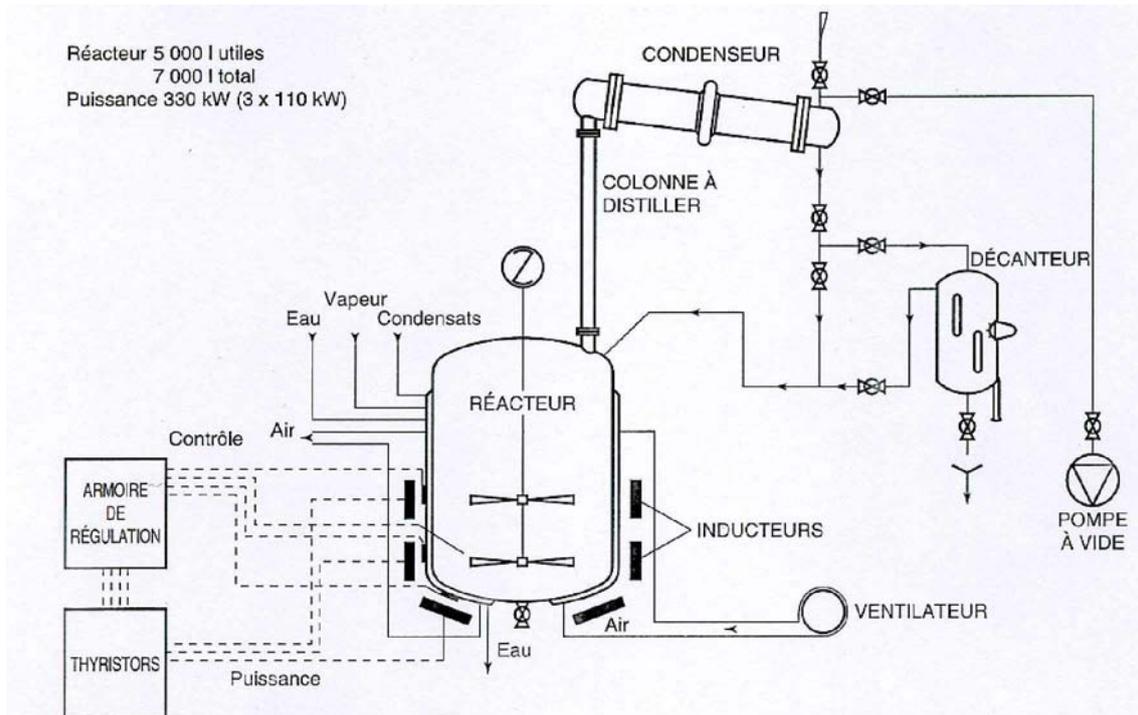


Figure I.1.3-1. Schéma de principe de l'installation de distillation de l'entreprise Gattefossé (Lucas, 1996).

EDF Industrie a réuni une douzaine d'industriels du secteur de la Chimie afin de déterminer le cahier des charges d'un atelier de synthèse mobile (figure I.1.3-2) qui serait mis à la disposition des chimistes. Cette unité a été mise en service depuis la fin 1988, elle a été prêtée à plus d'une douzaine d'industriels qui ont pu en apprécier les qualités et reconnu les avantages du chauffage des réacteurs par induction. Entre elles École supérieure de Chimie de Marseille, Sanofi, Finorga, Oril, Cordikem, Chimex, ICI, Nigay, Comptoir Lyon Allemand Louyot, Witco, Shell, Labso chimie fine, Calliope, Plantes et industrie et Atochem (Salfati, 1993; Tersiguel et col. 1987).

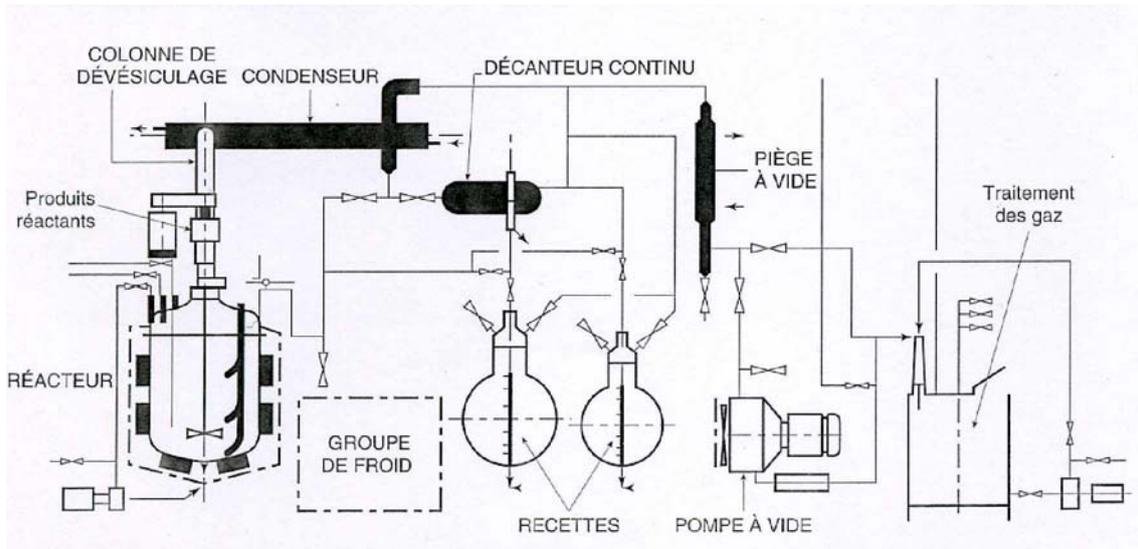


Figure I.1.3-2. Schéma de l'unité mobile de démonstration de synthèse chimique (Salfati, 1993).

Une unité de distillation moléculaire est l'aboutissement d'un effort de recherche initié par le centre de recherche d'EDF des Renardières. Il s'agit d'utiliser l'induction dans un procédé de synthèse chimique issu des techniques de laboratoire (Nuns et col. 1990).

Ainsi, la technique des colonnes de distillation sous vide classique est très utilisée mais elle présente encore des inconvénients. En effet, il existe un gradient élevé de pression entre le bouilleur et la tête de colonne. Par ailleurs, le produit séjourne longtemps dans le bouilleur, à une température supérieure à celle de la distillation. La distillation moléculaire est donc un procédé d'évaporation en couche mince sous vide poussé (10^{-3} mbar), jusqu'à 300°C , avec des temps de chauffage extrêmement courts (de 0,1 à 1 seconde) qui permet de traiter des produits particulièrement fragiles ou à très haut point d'ébullition.

Pour tous les produits supportant mal la distillation classique sous vide, la distillation moléculaire évite une dégradation thermique et permet d'obtenir des standards de qualité et des rendements élevés.

La distillation moléculaire permet d'effectuer des opérations de séparation, purification, décoloration, désodorisation, etc. Elle s'applique à des produits organiques de poids moléculaire compris entre 150 et 1200, voire des organométalliques comme des silicones de poids moléculaire égal à 4000.

L'appareil de distillation moléculaire comporte :

- une enceinte sous vide équipée d'un plateau circulaire oblique, le rotor, légèrement conique, chauffé électriquement sur sa face inférieure.
- des pompes de transfert pour l'introduction et l'extraction des produits.

Le liquide à traiter est injecté au centre du plateau incliné (figure I.1.3-3). Sa mise en rotation oblige le liquide, sous l'effet de la force centrifuge, à s'étaler uniformément en couche mince sur toute la surface. Les parties les plus volatiles distillent et se condensent sur un serpentin et les parois du dôme de l'enceinte. Elles sont recueillies à sa base. Le résidu lourd est collecté par une goulotte située à la périphérie du rotor.

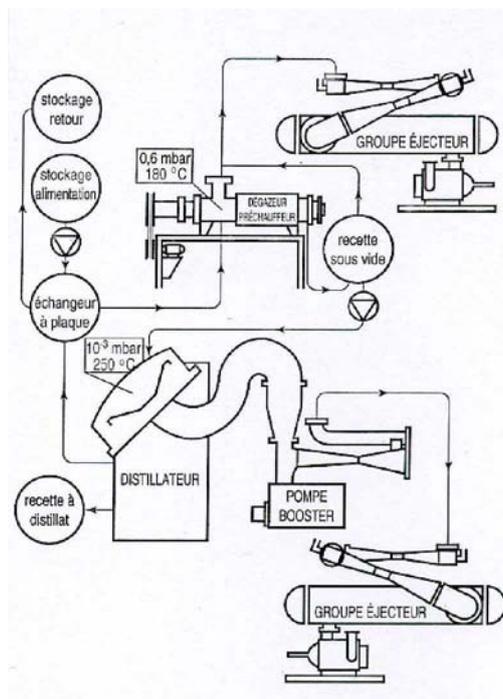


Figure I.1.3-3. Schéma du procédé de distillation moléculaire à induction d'huile végétale (Nuns et col. 1990).

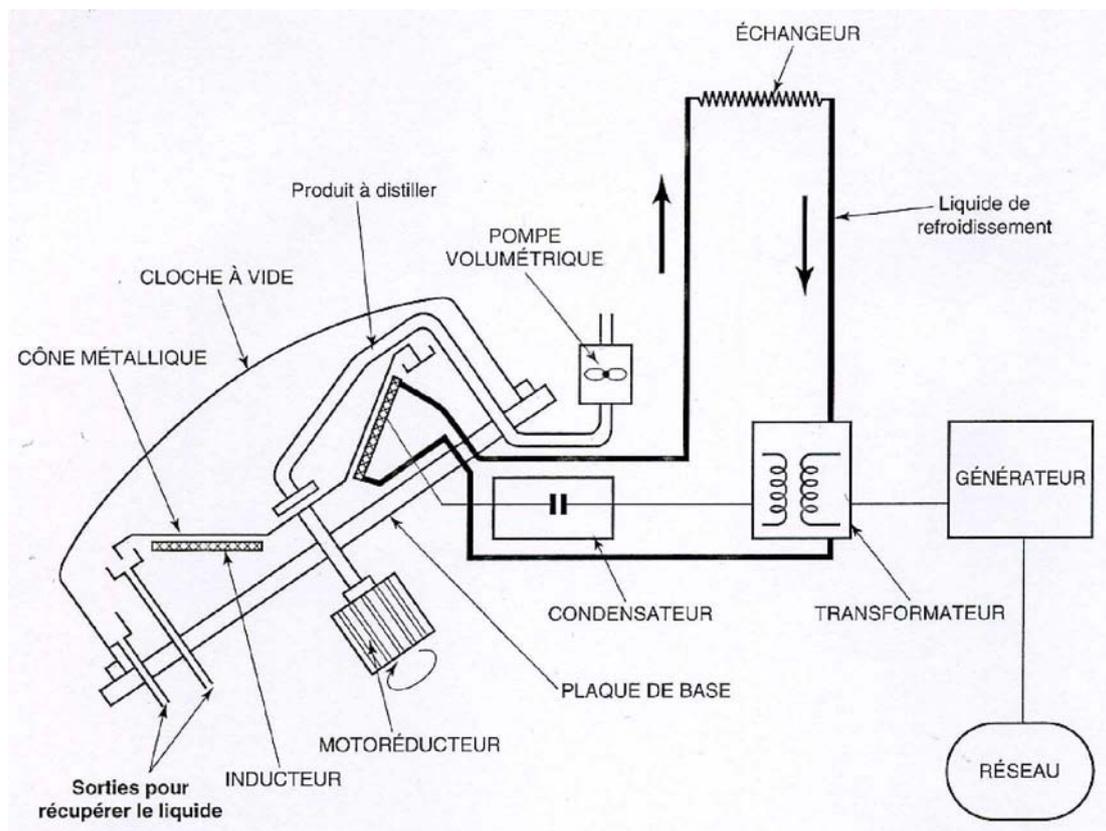


Figure I.1.3-4. Schéma d'un appareil de distillation moléculaire à induction (Nuns et col. 1990).

L'entreprise Expanchimie dispose de deux pilotes de 10 à 25 kg/h, l'un chauffé par résistances, l'autre par induction, et de deux appareils industriels de 100 à 150 kg/h, l'un chauffé par résistances, l'autre par induction. Ces appareils fonctionnent en continu car l'usine tourne en 3 x 8 (Marchand et Coevoet, 1993; Lucas, 1996).

I.1.4 Chauffage par induction thermomagnétique directe

Le chauffage par induction thermomagnétique directe possède beaucoup d'avantages par rapport au système traditionnel (présenté dans la section précédente). Cependant des limites physiques se présentent: si on veut obtenir de fortes concentrations dans les milieux acides ou basiques, la température de la source chaude peut devenir incompatible avec la tenue à la corrosion de l'échangeur. D'autre côté, si on veut augmenter la puissance transmissible au fluide, la surface d'échange impose des installations de grandes dimensions. Les calculs aboutissent vite à des systèmes complexes, onéreux et volumineux (Lucas, 1996).

Néanmoins, l'industrie recherche toujours des solutions simples et fiables permettant de concentrer plus fortement encore, de mieux distiller, et d'accroître les volumes à traiter en conservant une compétitivité à la mesure du marché.

Le chauffage par micro-onde permet d'obtenir d'excellentes performances, mais le coût d'investissement d'une telle technique reste encore élevé (Lucas, 1996). Il convient donc d'orienter la réflexion vers un système de chauffage des produits acides ou basiques permettant de faire abstraction de la surface (Herzig, 1995). De ce fait, la recherche est orientée au développement de nouveaux procédés de chauffage des liquides fortement conducteurs de l'électricité. De façon qu'apparaître l'induction thermomagnétique directe.

Le principe de cette méthode consiste à utiliser la propriété de conductivité électrique des solutions acides ou basiques. Pour ces liquides fortement conducteurs, ce sont les ions qui assurent le transport du courant sous l'effet d'une différence de potentiel. Le mouvement ionique provoqué par l'action d'une différence de potentiel alternative entraîne un échauffement de la solution (Fache et col. 1995; Herzig, 1995).

Le chauffage ohmique consiste à imposer une tension aux bornes de deux électrodes plongées dans le liquide. Cet effet physique est déjà exploité, mais il est en principe limité à des liquides de conductivité inférieure à 10 S/m (Salfati, 1996).

Pourtant, la technique du chauffage par induction thermomagnétique directe apporte dans le cas des conductivités plus élevées, une solution en permettant d'induire directement les courants dans le liquide. Cette technique a été développée en collaboration entre Cogema, EDF et le constructeur CFEI. Elle

fait l'objet d'un dépôt de brevet (Fr. n° 92 10230) au nom de Cogema et d'EDF (Fache et col. 1992).

En partant du même principe, mais avec des mises en œuvre différentes, des recherches en laboratoire ont abouti à la réalisation de thermoplongeurs inductifs (Lucas, 1996).

I.1.4.1 Équations du système

Le système se compose d'une cuve en matériau isolant électrique contenant le liquide à chauffer. La veine liquide doit entourer une partie d'un circuit magnétique. Celui-ci comporte les bobinages constituant l'inducteur.

La description analytique du système peut s'appuyer sur trois grandeurs (Nuns, 2002, Lucas, 1996) :

La résistance de la charge à chauffer, qui est déterminée par la géométrie de la cuve et du circuit électrique réalisé.

La tension aux bornes de la spire liquide, qui est fonction des paramètres électriques, magnétiques et géométriques du circuit magnétique.

Les pertes du circuit magnétique, qui sont aussi fonction des paramètres électriques, magnétiques et géométriques du circuit.

Le système peut être analysé à partir des relations suivantes, dans lesquelles toutes les grandeurs sont sous forme scalaire :

$$R = \frac{\int_a^b EdI}{\iint_s JdS}$$

$$U = 2\pi fBS$$

$$P_m = kmB^x f^y$$

Dans ces relations :

R est la résistance du circuit électrique constituant la charge (Ω)

E est l'amplitude du champ électrique dans une section droite du circuit électrique (V/m)

a et b sont deux points situés dans les plans de section droite servant de référence pour la définition de la tension U

J est l'amplitude de la densité de courant dans une section droite du circuit (A/m^2)

S est la section utile du circuit électrique (m^2)

v est le volume de la veine liquide (m^3)

U est la f.e.m. induite dans le liquide (V)

F est la fréquence de l'alimentation (Hz)

B est l'amplitude de l'induction du circuit magnétique (T)

P_m est la puissance dissipée dans le circuit magnétique (kW)

K est le coefficient de pertes magnétiques ($kW.T^x.Hz^y.kg^{-1}$)

m est la masse magnétique (kg)

x et y sont des nombres sans dimension ($x > y$)

La puissance transférée à la charge par une résistance formée par une spire

liquide de un ohm est :

$$P = \frac{U^2}{R}$$

Le calcul d'une telle installation est basé sur le calcul de **la puissance dissipée dans le liquide** et du **rendement**, en fonction de **l'induction**, de la **fréquence**, de la **géométrie** des circuits, et de la **nature** des matériaux.

Dans le cas de la spire liquide en forme de tore, la résolution des équations de base peut se faire de façon analytique.

La géométrie du tore de section rectangulaire est définie par la hauteur H de fluide, et les rayons extérieur et intérieur de la veine liquide, R_{ext} et R_{int} . Ces trois grandeurs sont exprimées en mètre.

L'amplitude de la densité de courant J est liée à l'amplitude du champ électrique E par la conductivité σ (S/m) :

$$J = \sigma E$$

L'amplitude du champ électrique est égale à l'opposé de l'amplitude du potentiel U, soit, en coordonnées cylindriques définies par le rayon r, l'angle θ , et la hauteur h :

$$E = -\frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial \theta}$$

On en déduit en intégrant sur une circonférence du tore de rayon r :

$$E = -\frac{U}{2\pi \cdot r}$$

En coordonnées cylindriques,

$dl = r d\theta$, d'où :

$$R = \frac{\int_0^{2\pi} E r d\theta}{-\iint_s \frac{\sigma U}{2\pi \cdot r} dr dh}$$

$$R = \frac{2\pi U}{\sigma H U \int_{R_{int}}^{R_{ext}} \frac{1}{r} dr}$$

$$R = \frac{2\pi}{\sigma H \ln\left(\frac{R_{ext}}{R_{int}}\right)}$$

On en déduit la puissance dans le liquide :

$$P = 2\pi \sigma H f^2 B^2 S^2 \ln\left(\frac{R_{ext}}{R_{int}}\right)$$

Le rendement électrique d'inducteur dépend essentiellement des pertes du circuit magnétique, devant lesquelles les pertes de la bobine d'induction sont négligeables.

Le rendement η est donné par

$$\eta = \frac{P}{P_m + P}$$

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{km}{2\pi\sigma H f^{2-y} B^{2-x} S^2 \ln\left(\frac{R_{ext}}{R_{int}}\right)}}$$

Cette relation montre que pour une fréquence et une géométrie données, le rendement augmente quand la conductivité ou l'induction augmente.

I.1.4.2 Développement de thermoplongeurs inductifs

Dans sa recherche de la diversification du chauffage par induction, la direction des études et recherches d'EDF s'est orientée sur le chauffage de liquides conducteurs de l'électricité, corrosifs ou non. Ces liquides ont une conductivité faible, de l'ordre de 30 à 50, jusqu'à 200 S/m à 20°C. C'est peu; les métaux sont beaucoup plus conducteurs que cela (Salfati, 1996).

Deux types de thermoplongeurs inductifs ont été développés par le centre de recherches d'EDF à Moret-sur-Loing (Seine-et-Marne). Le principe du premier type de thermoplongeur inductif est celui de l'immersion de l'inducteur solénoïdal dans le liquide à chauffer. Il s'agit d'un inducteur classique sans culasse magnétique (figure I.1.4.2-1) trempé dans le liquide que l'on veut chauffer. Les lignes de champ sont générées à l'intérieur de l'inducteur et se rebouclent dans le liquide. Le liquide est chauffé aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de l'inducteur. Pour chauffer le liquide à l'intérieur de l'inducteur il faut

utiliser des fréquences très élevées, supérieures à 50 kHz. Dans le second type de thermoplongeur inductif à culasse magnétique (figure I.1.4.2-2), un circuit magnétique en ferrite (ou en tôle magnétique) est placé à l'intérieur de l'inducteur afin de rejeter les lignes de champ à l'extérieur de l'inducteur. L'ensemble est enfermé dans une enceinte fabriquée dans un matériau (type Téflon) isolant de l'électricité, transparent au champ magnétique et résistante aux produits corrosifs et à la température (de 100 à 150°C). Les courants induits se développent donc à l'extérieur dans le liquide à chauffer. Un seul inducteur de ce type peut transmettre des puissances de l'ordre de plusieurs centaines de kW et à des fréquences de l'ordre de 10 à 20 kHz (Lucas, 1996).

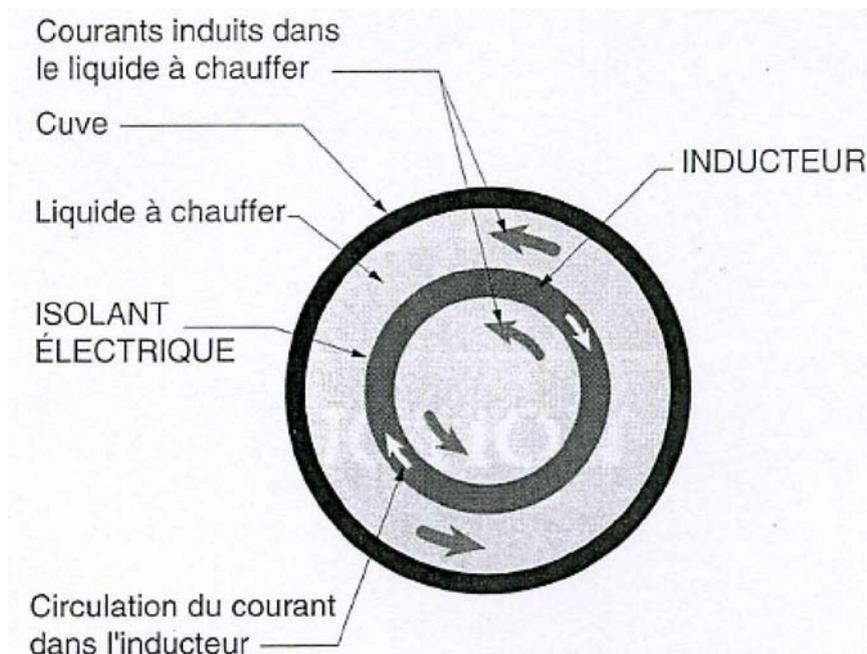


Figure I.1.4.2-1. Schéma de principe du thermoplongeur inductif sans culasse magnétique.

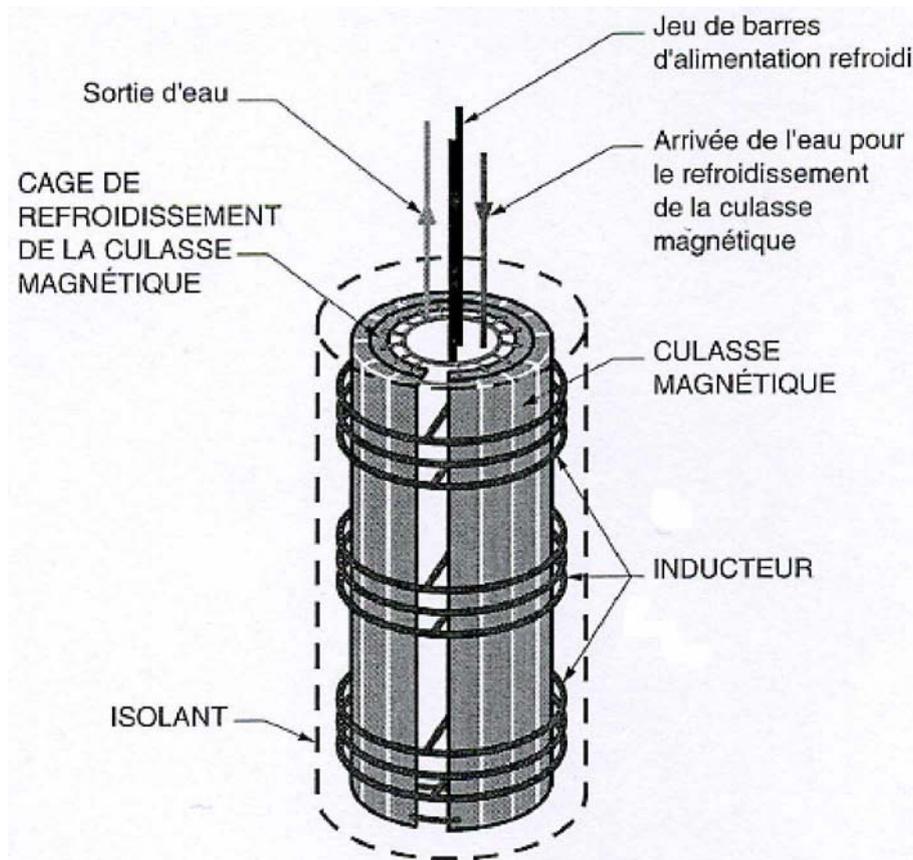


Figure I.1.4.2-2. Schéma de principe du prototype du thermoplongeur inductif à culasse magnétique.

A titre d'exemple, un seul thermoplongeur de 1,50 m de haut et 50 cm de diamètre peut transférer 300 kW avec un rendement électrique voisin de 90% (figure I.1.4.2-3). Le chauffage d'un acide ou d'une base constitue souvent un problème complexe et coûteux. Pour ces liquides fortement conducteurs, la technique du chauffage par induction apporte une solution intéressante. Un système a été développé par la Cogema, EDF et le constructeur CFEI (Salfati, 1996; Herzing, 1995).

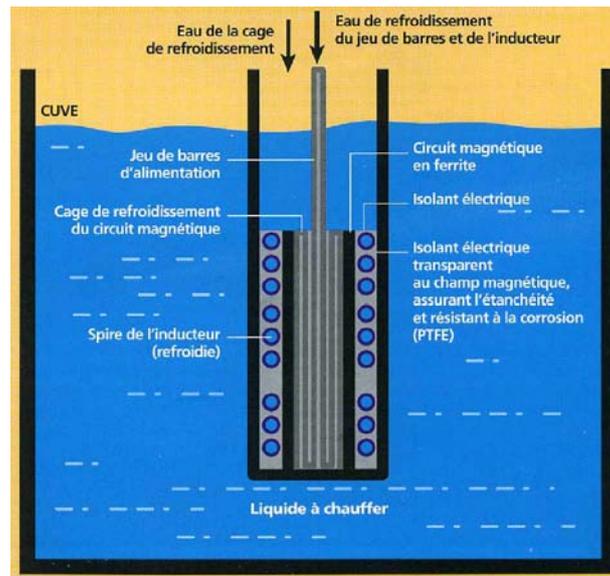


Figure I.1.4.2-3. Schéma de principe du thermoplongeur inductif moyenne fréquence.

Le montage imaginé est celui d'un transformateur électrique à «anneaux liquides», c'est-à-dire d'un transformateur dont le secondaire est formé par une ou plusieurs veines liquides en court-circuit (figure I.1.4.2-4).

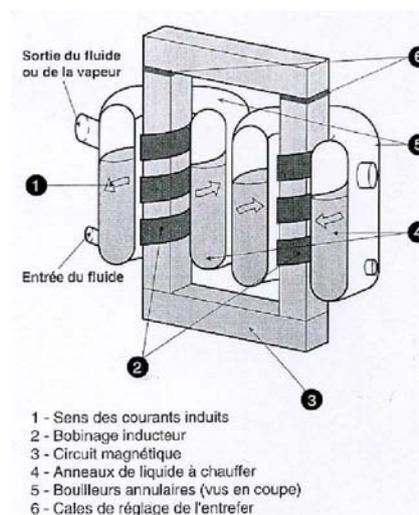


Figure I.1.4.2-4. Chauffage par induction directe : le transformateur à «anneaux liquide».

Un pilote de 350 kW a été construit et essayé sur une charge de 120 litres d'une solution saturée de chlorure de potassium puis sur de l'acide nitrique à des dosages compris entre 12 et 50%. Les rendements énergétiques sur cette installation de moyenne puissance se situent entre 80 et 90%. Les études menées sur un système industriel de chauffage de fluide de 2 X 1 600 kW utiles ont montré qu'il serait possible d'obtenir des rendements énergétiques supérieurs à 90%.

En 1996, EDF industrie de France après trois ans de recherches a développé le chauffage par induction directe des liquides conducteurs de l'électricité. Cet outil innovant ouvre de nouvelles perspectives en matière de traitement d'effluents liquides, de concentrations et de distillation. Ses avantages (absence d'inertie, absence de matériaux métalliques en contact avec le fluide, rendement supérieur à 80%, compacité extrême couplée à un niveau élevé de puissance spécifique injectée et absence de pièces d'usure) en font une technique de pointe efficace qui devrait trouver des débouchés industriels dans les années à venir.

I.1.4.3 Synthèse de réaction par induction thermomagnétique directe (ITMD)

En 2003, Poulenat a fait la transformation d'un substrat spécifique, tel que l'huile de tournesol fortement oléique, en sel alcalin hydrosoluble, puis en sel métallique non-hydrosoluble obtenue par la rupture et la formation successives

de liaisons O-métal. Cette transformation est régie à la fois par des réactions de transferts de matières et d'énergie et par des échanges de cations. Elle a utilisé la spectroscopie infrarouge et la mécanique quantique qui permettent de définir la structure du groupement carboxylate et le type de liaison O-métal suivant le cation impliqué dans le sel métallique lipophile formé. Les données spectroscopiques ainsi que la connaissance des paramètres physico-chimiques et thermodynamiques (chaleurs, constantes de dissociation et/ou de micellisation) sont nécessaires pour suivre les réactions de saponification et d'échange de cations par des approches physico-chimiques et cinétiques.

La réaction de saponification met en jeu des systèmes évolutifs complexes et n'est pas généralisable. Elle souligne l'importance de l'étude des réactions d'échange de cations (transferts de matière et de cations conduisant à la formation de sels métalliques non-hydrosolubles). L'influence des sels inorganiques mis en jeu sur l'évolution des réactions a été abordée en mettant en valeur les effets salting-out ou désémulsifiant de ces sels sur le milieu réactionnel.

Elle a fait la mise au point de deux réacteurs : un réacteur batch agité chauffé par fluide caloporteur et un réacteur hydrothermal chauffé par induction thermique plus approprié pour la mise en œuvre des milieux électrolytiques. Ainsi, des sels organiques alcalins ou métalliques ; tensioactifs ou non-tensioactifs par rapport au système considéré, ont été obtenus à partir d'huile de tournesol fortement oléique.

Elle soutient que les savons obtenus par induction ne sont pas homogènes mais sont relativement de bonne qualité. Elle a observé que l'émulsion est très stable et décante rapidement pendant la réaction en présence du champ magnétique. Elle conclut que la séquence réaction/séparation est améliorée par l'utilisation du système par induction thermomagnétique directe par rapport à celle du réacteur classique.

II.1.5 Conclusion

En 1996, des solutions parfaitement industrialisables sont disponibles pour le chauffage par induction directe des liquides fortement conducteurs, et des solutions complémentaires sont en développement par EDF industrie de France.

Ces outils innovants ouvrent de nouvelles perspectives en matière de traitement d'effluents liquides, de concentration et de distillation. Ils conviennent pour des traitements en continu ou en discontinu. Leur principe peut s'adapter à des configurations géométriques très diverses.

Ils imposent cependant le choix d'un réacteur en matériau isolant. Ils conviennent donc pour des installations nouvelles, où cette caractéristique est prise en compte dès la conception. Le choix du matériau constituant le réacteur peut alors apparaître comme plus simple que dans le cas d'un chauffage indirect, puisqu'il n'est plus nécessaire qu'il assure le transfert thermique.

Le thermoplongeur inductif par son principe, peut s'adapter à des cuves déjà en fonctionnement sans apporter de modifications au procédé existant. Il convient particulièrement aux procédés discontinus.

L'inducteur solénoïde simple (sans culasse magnétique) est peu cher, mais il doit être alimenté à des fréquences élevées supérieures à 50 kHz, ce qui nécessite des convertisseurs onéreux.

L'inducteur solénoïde à culasse magnétique est plus cher et plus difficile à réaliser, mais il peut être alimenté à fréquence plus basse, de l'ordre de 20 kHz. Le convertisseur est alors moins onéreux.

Les domaines d'applications respectifs de ces systèmes ont été évalués entre autres en 2003 pour connaître l'influence des sels inorganiques obtenus à partir d'huile de tournesol fortement oléique sur l'évolution des réactions en mettant en valeur les effets salting-out ou désémulsifiant de ces sels sur le milieu réactionnel en donnant de bons résultats (Poulenat, 2003). D'autres travaux sont toujours en cours.

SOMMAIRE CHAPITRE II

CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES	70
II.1 Matière première végétale	70
II.1.1 Origine	71
II.1.2 Broyage	71
II.1.3 Caractérisation des matières végétales	71
II.1.3.1 Détermination des matières sèche, minérale et organique	71
II.1.3.1.1 Matière sèche	71
II.1.3.1.2 Matière minérale	72
II.1.3.1.3 Matière organique	72
II.1.3.2 Pouvoir absorbant, taux de gonflement et densité apparente	73
II.1.3.2.1 Pouvoir absorbant	73
II.1.3.2.2 Taux de gonflement	73
II.1.3.2.3 Densité apparente	74
II.2 Réactifs	74
II.3 Protocoles d'extraction	75
II.3.1 L'hydrodistillation	75
II.3.1.1 L'hydrodistillation à l'échelle laboratoire	75
II.3.1.2 L'hydrodistillation à l'échelle pilote	76
II.3.1.2.1 Méthode d'hydrodistillation en pilote Tournaire	76
II.3.1.2.1.1 Description de l'hydrodistillateur pilote Tournaire	76
II.3.1.2.1.2 Hydrodistillation en appareil Tournaire	80
II.3.1.2.2 Hydrodistillation assistée par ITMD	81
II.3.1.2.2.1 Description de l'hydrodistillateur par ITMD EDF/SCLE	81
II.3.1.2.2.2 Méthodologie d'hydrodistillation par ITMD	85
II.3.2 L'extraction par solvant	87
II.3.2.1 Extraction à l'échelle laboratoire	87
II.3.2.1.1 Cas de la garance	87
II.3.2.1.2 Cas de la paille de blé	89
II.3.2.2 Extraction par ITMD	90
II.3.2.2.1 Cas de la garance	90
II.3.2.2.1.1 Description de l'extracteur par ITMD	90
II.3.2.2.1.2 Méthodologie d'extraction par ITMD	92
II.3.2.2.2 Cas de la paille de blé	93
II.3.2.2.2.1 Méthodologie d'extraction par ITMD	93
II.4 Données analytiques	94
A. Cas des huiles essentielles de carvi	94
II.4.1 Les méthodes analytiques	94
II.4.2 Conditions opératoires	94
II.4.3 Quantification des constituants	95
II.4.4 Spectroscopie d'absorption atomique des eaux aromatiques	95
B. Cas des colorants	95
II.4.1 Les méthodes analytiques	95
II.4.2 Conditions opératoires	96
II.4.3 Quantification des constituants	97
II.4.4 Mesure de conductivité et pH	97
C. Cas des hémicelluloses	97
II.4.1 Les méthodes	97
II.4.2 Mesure de conductivité	97

CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODES

II.1 Matière première végétale

Nous avons sélectionné trois matières premières représentatives des métabolites secondaires, que nous caractériserons. Les paramètres et conditions d'extraction seront alors adaptés aux caractéristiques de ces matières, en vue de l'obtention des huiles essentielles. Nous avons choisi les graines de carvi, un extrait colorant: la racine de garance et un extrait hémicellulosique: la paille de blé (figure II.1).



Figure II.1 Matières premières végétales utilisées pour les extractions de métabolites secondaires.

II.1.1 Origine

- Les graines de carvi (*Carum carvi L.*) sont fournies par Alp'Erbo S.A. à 43 Bld des tilleuls Bp n° 235 – 04102 MANOSQUE CEDEX, Marseille en France.
- La racine de garance (*Rubia tinctorium L.*) est fournie par Les Fraîches à Z.A. de Montendre – 49120 Saint Lézin en France.
- La paille de blé est fournie par la Coopérative Agricole « La Toulousaine des Céréales ».

II.1.2 Broyage

La racine de garance est reçue déjà broyée et la paille de blé est broyée par un broyeur à marteau ELECTRA selon une longueur moyenne de 2 cm.

II.1.3 Caractérisation des matières végétales

II.1.3.1 Détermination des matières sèche, minérale et organique

II.1.3.1.1 Matière sèche

La matière sèche est déterminée selon la norme NF B 51- 004, à partir d'une masse E de matière végétale introduite dans un creuset taré, puis séchée dans une étuve à 105°C jusqu'à poids constant. Après refroidissement dans un dessiccateur, le creuset est pesé. Le taux de matière sèche est :

$$M.S.(%) = \frac{S}{E} \times 100$$

M.S.= matière sèche

S = masse du creuset sorti dessiccateur moins la tare

II.1.3.1.2 Matière minérale

La matière minérale est déterminée selon la norme T 211 om-93, à partir du creuset contenant la matière sèche (hémicelluloses extraites). Celle-ci est introduite dans un four à 550°C durant 3 heures. Le creuset est pesé après refroidissement dans un dessiccateur. La fraction de matière minérale est donnée par la relation:

$$\text{M.M. (\% matière initiale)} = \frac{m}{E} \times 100$$

$$\text{M.M. (\% matière sèche)} = \frac{m}{S} \times 100$$

M.M. = matière minérale

m = masse du creuset après refroidissement tare

S = masse du creuset sorti du dessiccateur moins la tare

E = masse de la matière végétale.

II.1.3.1.3 Matière organique

La matière organique est déterminée par différence entre la matière sèche et la matière minérale.

$$\text{M.O. (\% matière initiale)} = \frac{S - m}{E} \times 100$$

$$\text{M.O. (\% matière sèche)} = \frac{S - m}{S} \times 100$$

M.O. = matière organique

m = masse du creuset après refroidissement moins la tare

S = masse du creuset sorti du dessiccateur moins la tare

E = masse de la matière végétale.

II.1.3.2 Pouvoir absorbant, taux de gonflement et densité apparente

Les graines de carvi sont caractérisées par rapport à leur capacité d'absorption de l'eau.

II.1.3.2.1 Pouvoir absorbant

Le taux d'absorption d'eau est défini par le nombre de litres d'eau absorbée par kg de matière végétale. Le taux d'hydratation initial correspond au taux d'humidité que l'on détermine par la méthode de dessiccation à 105°C selon la norme NF V03 903.

II.1.3.2.2 Taux de gonflement

Le taux de gonflement est désigné par le rapport de la masse de la matière végétale après absorption, sur sa masse initiale. L'indice de gonflement de la

matière végétale est déterminé par le volume en millilitres occupé par un gramme de drogue mis à gonfler pendant 4 heures selon la pharmacopée.

II.1.3.2.3 Densité apparente

La densité apparente est définie par le rapport entre la masse de la matière végétale et le volume mesuré avant et après absorption. On a utilisé un appareillage GRANULOSHOP DENSITAP ETD – 20 ACIL Sarl pour faire la détermination de volume selon la pharmacopée « 616 » section 2.

II.2 Réactifs

- Le réactif (NaCl) est un produit de qualité alimentaire avec une spécification de >99,8% de chlorure de sodium analysé par la méthode ASTM 534-98. Les impuretés et contaminants sont conformes aux exigences du CODEX ALIMENTARIUS. Ce produit est fourni par Gaches – Chimie à 8, rue Labouche, Z.I. Thibaud, F-31084, Toulouse, France.
- Les réactifs (NaOH, éthanol) sont des produits techniques de laboratoire.
- Les réactifs analytiques sont des produits de qualité « *purish* » de laboratoire.
- Molécule de terpène standard pour chromatographie de gaz (+) – carvone $\geq 99\%$ qualité *purissima* « Fluka » fournie par SUBRA S.A. à 7 rue Jean de Guerlins BP 1708 Z.I. Thibaud 31103, Toulouse CEDEX 1, France.

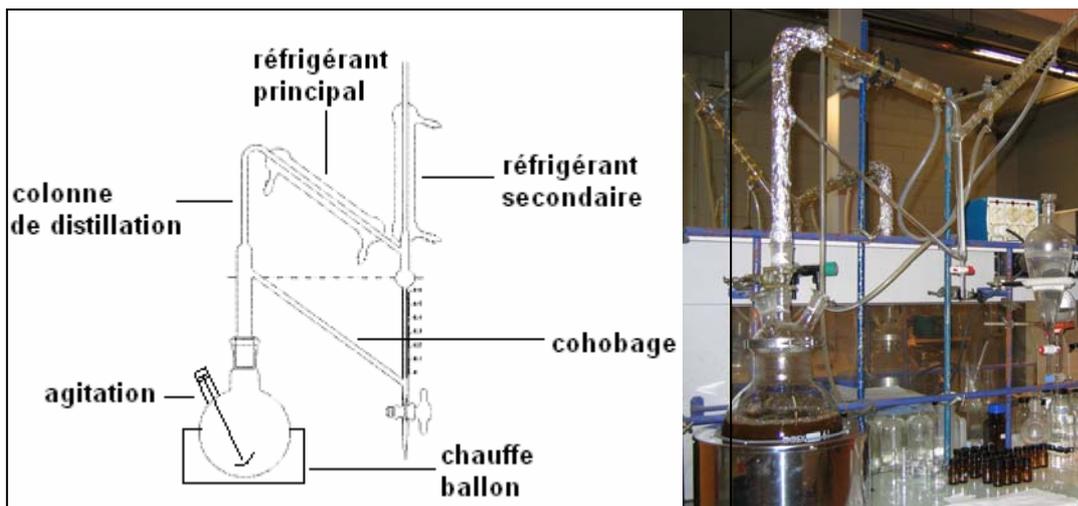
- Molécule de monoterpène standard pour chromatographie de gaz (+) – limonène > 97% stabilisé « ACROS ».
- Molécules standard colorants (alizarine, purpurine, rubiadine) tous de qualité analytique « ACROS ».
- Les gaz utilisés pour la chromatographie d'une pureté de >95%, fournis par Air Liquide de France.

II.3 Protocoles d'extraction

II.3.1 L'hydrodistillation

II.3.1.1 L'hydrodistillation à l'échelle laboratoire

On a utilisé pour le traitement de la matière première brute, un appareillage fonctionnant à pression atmosphérique, équipé d'un système de cohobage tel que décrit par la pharmacopée française. Le système permet d'effectuer des prélèvements horaires sur les phases aqueuses et organiques destinés respectivement aux mesures de débit de distillation et à l'analyse des cinétiques d'hydrodistillation. Les eaux aromatiques ainsi prélevées sont ensuite recyclées dans l'hydrodistillateur afin de maintenir le rapport plante/eau à son niveau initial. Le volume nominal de l'appareil est de 6 litres. L'hydrodistillateur peut être équipé d'un système d'agitation à pâle.



II.3.1.1-1. Système d'hydrodistillation classique à l'échelle laboratoire

II.3.1.2 L'hydrodistillation à l'échelle pilote

II.3.1.2.1 Méthode d'hydrodistillation en pilote Tournaire

II.3.1.2.1.1 Description de l'hydrodistillateur pilote Tournaire

Le schéma de principe de l'hydrodistillateur Tournaire est présenté dans la figure II.3.1.2.1-1. Le système est équipé d'un contrôle électronique avec action pneumatique. Le chauffage est par conduction indirecte, l'enceinte est munie d'une double enveloppe connectée à un réseau de vapeur produit par une chaudière qui permettra de chauffer le milieu. Le système est équipé d'une turbine d'agitation turbulente adaptable à différentes hauteurs d'hélice et vitesses pour homogénéiser l'échantillon au cours de l'hydrodistillation. Un système de cohobage permet le recyclage des eaux aromatiques au sommet de la colonne de distillation. Le cohobage favorise la distillation des composés volatils non décantés au cycle précédent. Le débit de distillation est régulé conjointement par la pression d'alimentation en vapeur et le niveau d'agitation. Différents points de contrôle de la pression de vapeur sont installés à l'entrée et

à la sortie de l'enveloppe de la cuve. La température de condensation est aussi mesurée. L'essencier, d'une capacité de 50 litres, communique avec le condenseur à l'abri de l'air. Le volume nominal de l'appareil est de 300 litres.

Tableau II.3.1.2.1.1-1. Caractéristiques de l'installation pilote Tournaire.

Paramètres techniques	valeur
Volume utile de la cuve	300 L
Consommation de vapeur à 3 Bars	150 kg/h
Surface du condenseur tubulaire	1,5 m ²
Consommation d'eau froide à 1,5 Bars (circuit fermé)	10,000 L/h
Essencier	50 L

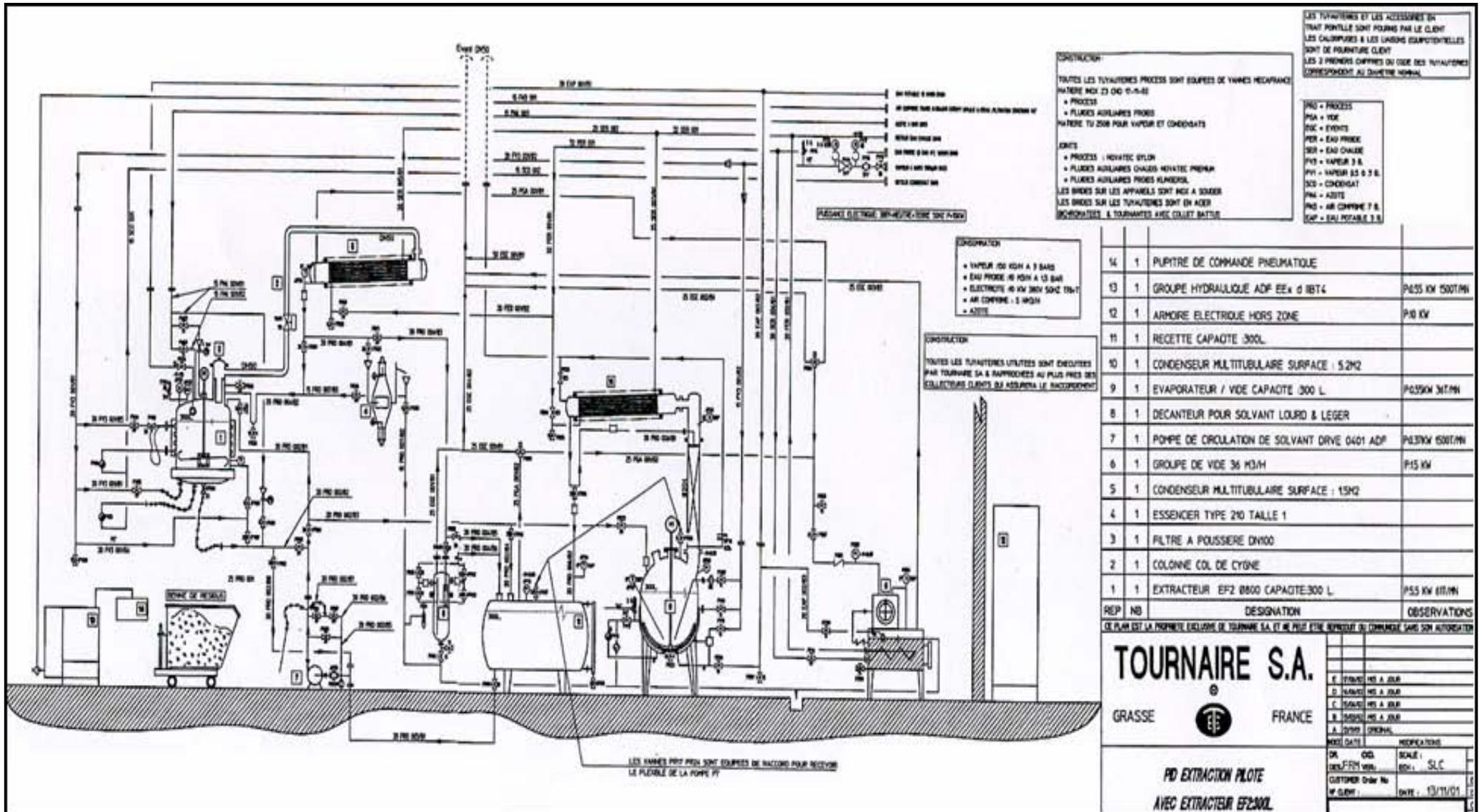


Figure II.3.1.2.1.1-1. Système de distillation pilote Tonaire: Schéma technique.

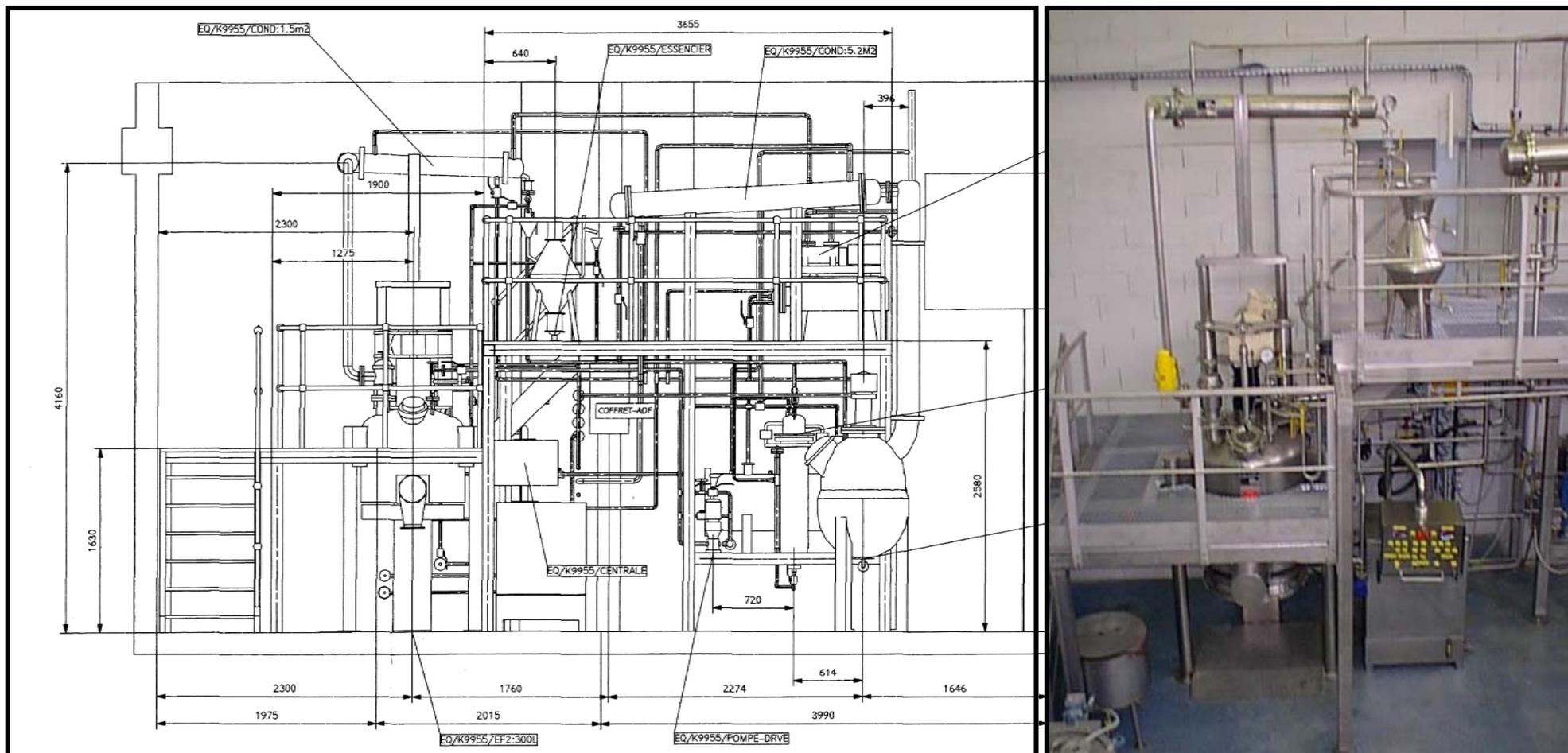


Figure II.3.1.2.1.1-1b. Système de distillation pilote Tonaire: Schéma aux côtes.

II.3.1.2.1.2 Hydrodistillation en appareil Tournaire

Les principaux facteurs opératoires considérés sont le débit d'hydrodistillation, la teneur en NaCl dans le milieu d'extraction et le rapport pondéral plante/eau (R). Le réglage de la température de condensation/décantation s'effectue par le contrôle des débits d'écoulement des fluides de refroidissement au niveau des condenseurs.

La consommation de vapeur équivaut à la quantité d'huile récupérée par la quantité de condensât produits. Les prélèvements horaires d'huiles essentielles sont effectués au niveau du décanteur, lesquels sont destinés à la détermination de la productivité et à l'étude de la sélectivité de l'hydrodistillation. La vitesse horaire moyenne de l'hydrodistillation correspond à la quantité d'huile essentielle récupérée par unité de temps.

L'appréciation de l'efficacité d'hydrodistillation tient compte des critères d'ordre quantitatif (rendement, durée, consommation d'énergie) et qualitatif (composition chimique, sélectivité d'hydrodistillation ou fractionnement de l'essence).

II.3.1.2.2 Hydrodistillation assistée par ITMD

II.3.1.2.2.1 Description de l'hydrodistillateur par ITMD EDF/SCLE

Le schéma de principe de l'hydrodistillateur par ITMD est présenté dans la figure II.3.1.2.2.1-1. Le système est équipé d'un convertisseur de fréquence destiné à alimenter l'inducteur et d'une unité d'induction composée d'un inducteur et d'une enveloppe en aluminium, contenant un transformateur adaptateur de tension et une batterie de condensateurs de compensation, de même que le système de distillation composé de la cuve d'extraction, deux colonnes de distillation, deux condensateurs et deux essenciers. Toutes ces parties sont faites en verre; les vis, les écrous et le col de cygne sont en téflon; les caractéristiques générales sont indiquées dans le tableau II.3.1.2.2.1-1.

Tableau II.3.1.2.2.1-1. Caractéristiques des composants du système de distillation par ITMD.

Composants	Spécifications (cm)		Volume nominal
	hauteur	diamètre	
Cuve d'extraction munie d'un canal fermé	60	40	50 litres
Canal interne fermé de la cuve d'extraction	55	20	-
Colonnes de distillation	50	5	1 litre
Condensateurs	55	8	2,8 litres
Essenciers	-	-	4 litres

L'opération du système de chauffage par ITMD dépend toujours de l'usage des solutions conductrices de l'électricité. Au niveau opérationnel, la fréquence est fonction de la teneur et de la nature de la solution conductrice à chauffer, et de la puissance fournie dans le générateur électrique.

Le rôle des différents composants du thermoplongeur inductif est le suivant. Le **convertisseur de fréquence** alimente le système d'induction. Il est constitué de composants de puissance qui permettent le passage de la fréquence réseau à une fréquence plus élevée et d'équipements électrotechniques pour son fonctionnement. L'**inducteur** est constitué comme décrit dans le tableau II.3.1.2.2.1-2, il est placé au centre de l'hydrodistillateur pour créer l'induction servant à chauffer les solutions conductrices de l'électricité à l'intérieur de celui-ci. Le **transformateur** sert à adapter la tension aux bornes de l'inducteur. La **batterie** de compensation permet de compenser l'énergie réactive créée par l'induction. L'inducteur, le transformateur et la batterie sont munis d'un circuit d'eau de refroidissement, tous les trois devant être refroidis pendant et après l'hydrodistillation, à une température de 65°C. Les caractéristiques électriques du générateur sont décrites dans le tableau II.3.1.2.2.1-3, et celles de l'unité d'induction dans le tableau II.3.1.2.2.1-4 (Dossier constructeur SCLE).

Tableau II.3.1.2.2.1-2. Description de l'unité de thermoplongeur à induction avec culasse magnétique (dispositif qui se trouve à l'intérieur de la pièce **B** dans la figure III.3.1.2.2.1-1).

- Inducteur solénoïde
 - De profilés cuivre refroidis par eau
 - D'un empilage de ferrite
 - D'une enveloppe en résine polyester
 - Enveloppe en aluminium
 - Un transformateur adaptateur de tension refroidi par eau
 - Une batterie de condensateur de compensation refroidie par eau
 - Couvercle en Delmat Polyester
 - Connexions en eau et en électricité
-

Tableau II.3.1.2.2.1-3. Caractéristiques électriques du générateur

Alimentation triphasée	400 V / 50 Hz + terre (tolérance +6, -10%)
Puissance électrique	35 kW
Facteur de puissance	0,9 nominal
Fréquence de fonctionnement	Entre 20 000 et 50 000 Hz

Tableau II.3.1.2.2.1-4. Caractéristiques générales de l'unité d'induction

Dimensions (mm)			
Coffret	600 longueur	600 largeur	700 hauteur
Inducteur		170 diamètre	400 hauteur

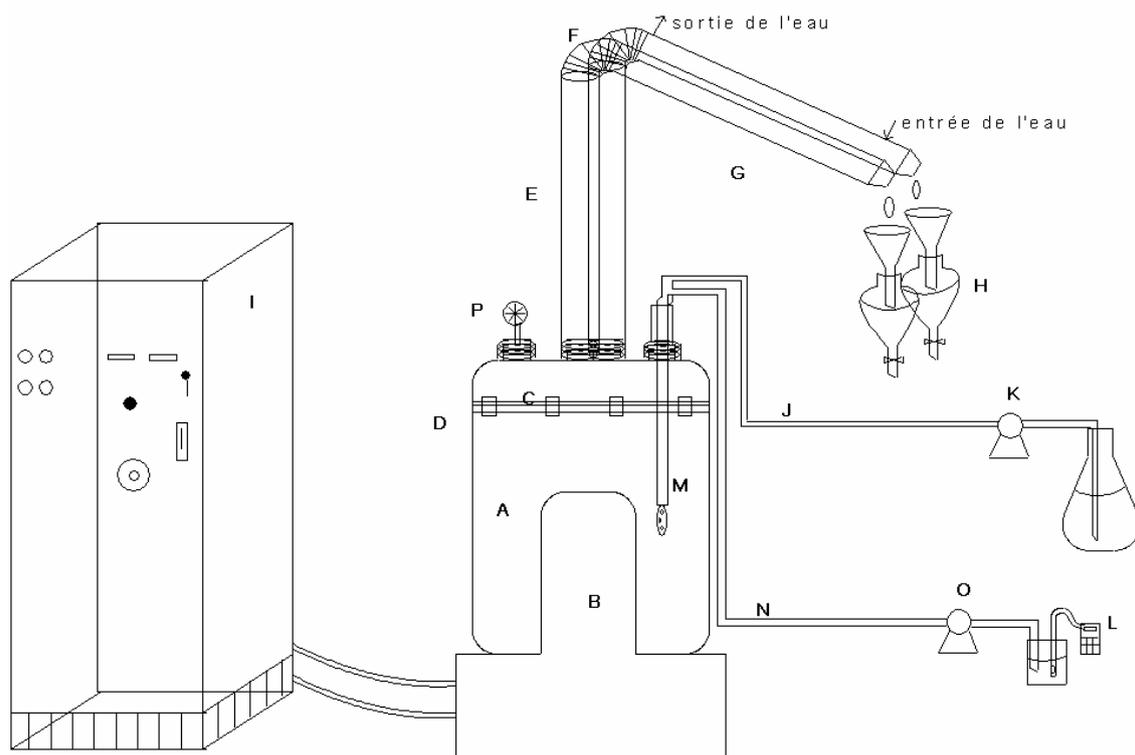


Figure II.3.1.2.2.1-1. Système de distillation par ITMD. (A) cuve d'extraction, (B) inducteur, (C) couvercle, (D) joint, (E) colonnes de distillation, (F) cols de cygne, (G) condensateurs, (H) essenciers, (I) générateur, (J) système de cohobage, (K et O) pompes péristaltiques, (L) conductimètre, (M) tube de prélèvement, (N) tube de recycle.

L'agitation est produite par les lignes de champ magnétique des courants induits lors du chauffage par induction (figure II.3.1.2.2.1-2). Le réacteur peut être couplé d'un système de cohobage afin de recycler les eaux aromatiques. Le système de cohobage comprend une pompe péristaltique et des tuyaux résistants aux huiles essentielles. L'hydrodistillateur dispose aussi d'un dispositif d'ajustement de volume afin de maintenir le rapport plante/eau à son niveau initial, dans les cas d'hydrodistillation sans cohobage. Le débit de distillation est régulé conjointement par la puissance et la fréquence

d'opération. Il faudra considérer la puissance de consigne et la teneur de la solution conductrice. Le système d'hydrodistillation a un point de contrôle de la pression dans la cuve d'extraction par un manomètre. La conductivité électrique lors de la distillation est mesurée hors du champ magnétique, grâce à un système intégré de pompe péristaltique et conductimètre 340i WTW équipé d'une cellule de conductivité standard TetraCon® 325.



Figure II.3.1.2.2.1-2 Système de distillation par ITMD pendant l'échauffement et l'extraction des huiles essentielles. Côté droit, en haut (lors de l'échauffement de solution conductrice), en bas à gauche (pendant l'hydrodistillation de graines de carvi) et à droite (mesure de température de condensation des distillats).

II.3.1.2.2.2 Méthodologie d'hydrodistillation par ITMD

Les principaux facteurs opératoires considérés sont la puissance de consigne dans le générateur, le débit d'hydrodistillation, la teneur en NaCl dans le milieu

d'extraction, le taux de remplissage et le rapport pondéral plante/solution conductrice (R). Celui-ci est prédéterminé à partir du taux d'absorption d'eau des graines de carvi, ce qui permet ensuite de choisir le taux de remplissage, soit le rapport en pourcentage du poids d'eau et de matière sur le volume nominal de la cuve d'extraction.

Le réglage de la température de condensation/décantation s'effectue par le contrôle des débits d'écoulement des fluides de refroidissement au niveau des condenseurs. C'est une fonction de l'énergie consommée pour produire la vapeur et en même temps de l'énergie libérée pendant la condensation du distillat.

La consommation d'énergie pour la production d'essence équivaut à la quantité d'huile récupérée par la quantité de condensât produit. Cette relation s'appelle rapport d'entraînement essence/eau. Les prélèvements horaires d'huiles essentielles sont effectués au niveau du décanteur, lesquels sont destinés à la détermination de la productivité et à l'étude de la sélectivité d'hydrodistillation. Le débit de condensation est traduit par le volume de condensât par unité de temps. La vitesse horaire moyenne d'hydrodistillation correspond à la quantité d'huile essentielle récupérée par unité de temps.

La température dans tout le système aussi est mesurée par un thermomètre infrarouge RAYTEK RAYNGER MX2. D'abord dans le milieu d'extraction pendant le chauffage, au début et pendant l'entraînement de la vapeur dans les deux colonnes de distillation, finalement dans le condensât. De même que la

conductivité électrique du milieu extractif à chaque variation de puissance électrique instantanée fourni à l'inducteur et de fréquence de fonctionnement affichés au générateur. Le volume de remplissage lors de l'hydrodistillation est ajusté par l'eau afin de maintenir le rapport plante/solution extractive à son niveau initial.

L'appréciation de l'efficacité d'hydrodistillation tient compte des critères à la fois d'ordre quantitatif (rendement, durée, consommation d'énergie) et qualitatif (composition chimique, sélectivité d'hydrodistillation ou fractionnement de l'essence).

II.3.2 L'extraction par solvant

II.3.2.1 Extraction à l'échelle laboratoire

On a utilisé pour le traitement de la matière première, un appareillage de 4 litres fonctionnant à pression atmosphérique, de type « batch » équipé d'un système d'agitation et d'un système de reflux. Le temps d'extraction à cette échelle est de 2 heures.

II.3.2.1.1 Cas de la garance

Les extraits de racines de garance sont obtenus par extraction à l'eau, le résinoïde de garance par l'éthanol et finalement par un mélange de H₂O/NaCl.

Cette dernière solution extractive est utilisée à l'échelle pilote par induction, la teneur en chlorure de sodium est de 6%. L'extraction s'effectue à température d'ébullition. Le rapport en poids racines de garance/solvant est 1/30. Pour connaître le rendement en teinture obtenue à partir des racines, celle-ci est concentrée à l'évaporateur rotatif. La solution extraite par le chlorure de sodium est précipitée en laque, cette dernière est récupérée par filtration sur un filtre presse *LAROX Finland*. La figure II.3.2.1.1-1 décrit la méthode d'obtention de la laque à partir des racines de garance.

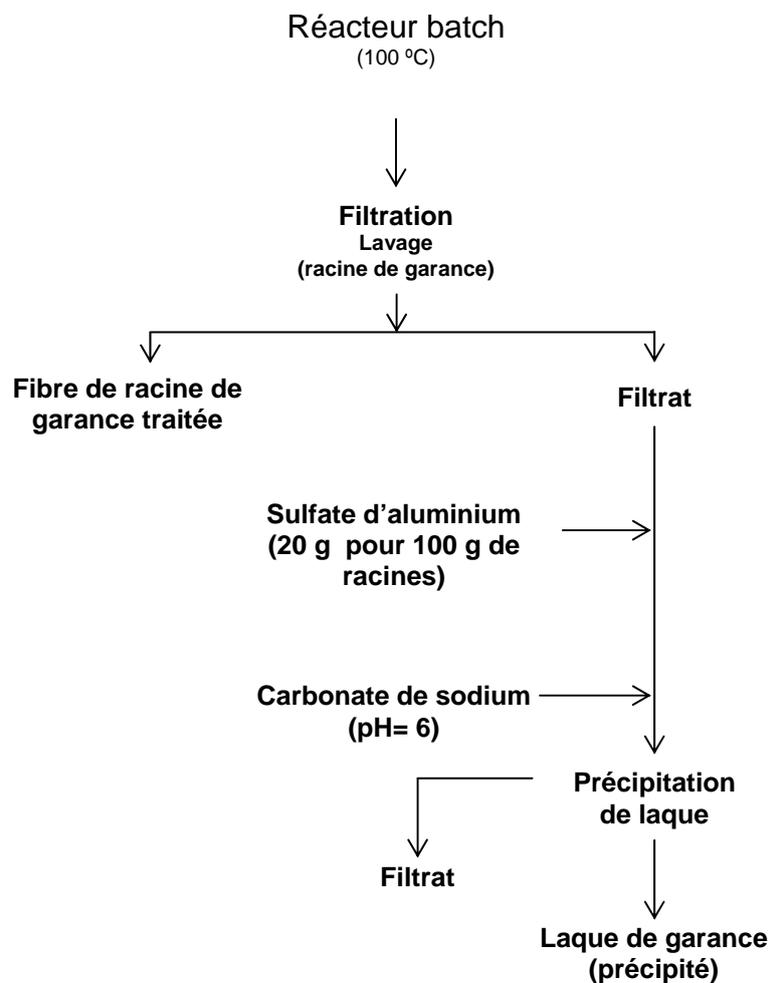


Figure II.3.2.1.1-1. Schéma de la méthode d'obtention de la laque à partir de l'extrait de racines de garance.

II.3.2.1.2 Cas de la paille de blé

L'extraction des hémicelluloses est obtenue par action d'une solution de soude en réacteur agité. L'hydrolysate acide de ce polysaccharide est fractionné en réacteur suivi d'une précipitation à l'éthanol après neutralisation (Figure II.3.2.1.2-1).

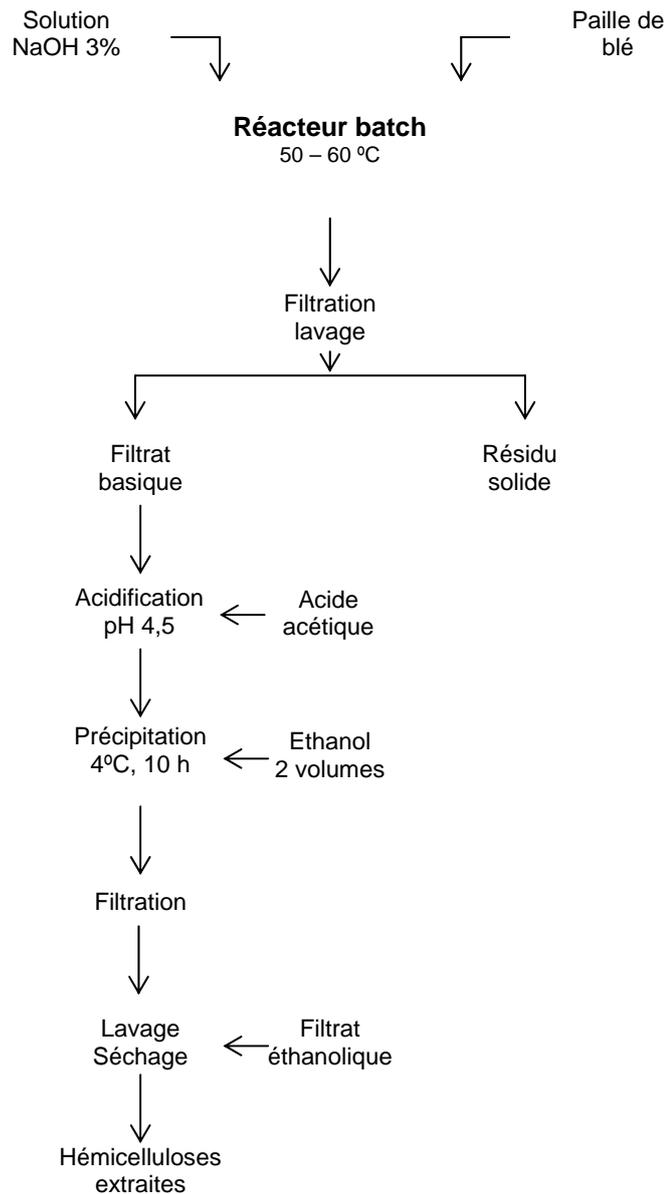


Figure II.3.2.1.2-1. Schéma d'obtention des hémicelluloses.

La méthode indiquée dans la figure II.3.2.1.2-1 est suivie à l'échelle laboratoire et pilote à ITMD. La teneur en soude varie de 3 et 5%. L'extraction s'effectue à la température de 50 à 60°C. Le rapport en poids paille de blé/solvant est 1/14. Pour connaître le rendement en hydrolysate acide, le précipité est séché et pesé (II.1.3.1.1).

II.3.2.2 Extraction par ITMD

II.3.2.2.1 Cas de la garance

II.3.2.2.1.1 Description de l'extracteur par ITMD

Le schéma de principe de l'extraction par ITMD est présenté dans la figure II.3.2.2.1.1-1. Le système est équipé d'un convertisseur de fréquence destiné à alimenter l'inducteur et d'une unité d'induction composée d'un inducteur et d'une enveloppe en aluminium, contenant un transformateur adaptateur de tension et une batterie de condensateurs de compensation, de même que le système d'extraction composé de la cuve d'extraction et de deux condensateurs. Toutes ces parties sont faites en verre, les vis et les écrous sont en téflon, les caractéristiques générales sont indiquées dans le tableau II.3.2.2.1.1-1.

La valeur de la fréquence opérationnelle est en fonction de la teneur et du type de solution conductrice à chauffer. Le rôle des différents composants du

thermoplongeur inductif est déjà donné dans la section II.3.1.2.2.1 de ce chapitre.

Tableau II.3.2.2.1.1-1. Caractéristiques des composants du système d'extraction par ITMD.

Composant	Spécifications (cm)		Volume nominal
	hauteur	diamètre	
Cuve d'extraction munie d'un canal interne fermé	60	40	50 litres
Canal interne fermé de la cuve d'extraction	55	20	-
Condensateurs	55	8	2,8 litres

La vitesse de chauffage est régulée conjointement par la puissance et la fréquence d'opération. C'est à dire, il faudra considérer la puissance de consigne et la teneur de la solution conductrice. Le système d'extraction a un point de contrôle de la pression dans la cuve d'extraction par le biais d'un manomètre.

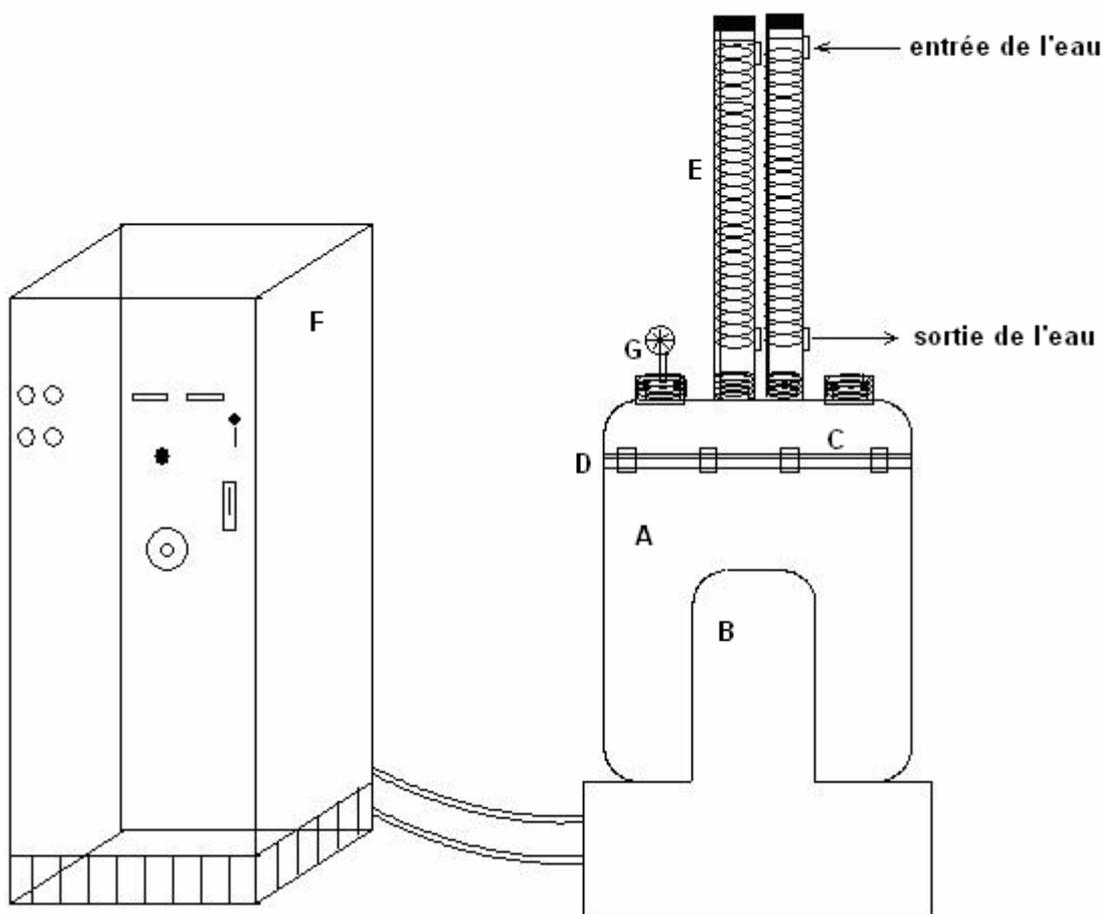


Figure II.3.2.2.1.1-1. Système d'extraction par ITMD. (A) la cuve d'extraction, (B) l'inducteur, (C) couvercle, (D) joint, (E) condensateurs, (F) générateur, (G) manomètre de contrôle de pression.

II.3.2.2.1.2 Méthodologie d'extraction par ITMD

Lors de l'extraction des extraits obtenus à partir des racines de garance, les principaux facteurs opératoires sont la puissance de consigne du générateur, la teneur en NaCl dans le milieu d'extraction, le taux de remplissage et le rapport pondéral plante/solution saline.

Le prélèvement est effectué à la fin de l'opération des études quantitative (rendement et durée) et qualitative (composition chimique, sélectivité d'extraction ou fractionnement des colorants).

Au cours de la manipulation, la température du milieu d'extraction est suivie par un thermomètre infrarouge RAYTEK RAYNGER MX2.

II.3.2.2.2 Cas de la paille de blé

II.3.2.2.2.1 Méthodologie d'extraction par ITMD

L'extraction par ITMD est configurée comme décrit dans le paragraphe II.3.2.2.1.1. Dans le cas de l'extraction des pailles de blé, les principaux facteurs opératoires considérés sont la puissance de consigne du générateur, la teneur en NaOH dans le milieu extractif, le taux de remplissage et le rapport pondéral plante/solution conductrice.

Pour cette matière végétale, seule l'étude quantitative (rendement et durée) a été réalisée.

II.4 Données analytiques

A. Cas des huiles essentielles de carvi

II.4.1 Les méthodes analytiques

On utilise la chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur à ionisation de flamme (GPC/DIF) modèle HP 5890 équipé d'un injecteur AGILENT 6890, exploitant un logiciel VARIAN START. Pour confirmer la composition de l'échantillon analysé, on utilise la méthode du standard externe suivant la norme AFNOR NF T75-347. Les gammes d'étalonnage sont réalisées pour chaque molécule analysée (Annexe 1).

II.4.2 Conditions opératoires

Les analyses sont effectuées au moyen d'une colonne capillaire polaire VF-5 MS (50 m et un diamètre intérieur de 0,25 mm) connectée à un injecteur au détecteur à ionisation de flamme. Le gaz vecteur est l'hélium, le mode d'injection split/splitless 280 mL/min (1 :100), pression en tête de colonne 16 psi, la sortie en débit en colonne 1,3 mL/min et quantité injectée 0,5 µL. La température de l'injecteur est de 200°C et celle du détecteur est de 230°C. Le gradient de température suit une programmation de 90°C à 210°C à raison de 2°C par minute.

II.4.3 Quantification des constituants

Les huiles essentielles produites ou les fractions horaires recueillies en vue de l'étude de la cinétique d'hydrodistillation sont analysées pour quantifier les molécules du limonène et de la carvone.

II.4.4 Spectroscopie d'absorption atomique des eaux aromatiques

La détermination de la teneur en cations Na^+ des eaux aromatiques est réalisée par absorption atomique sur un spectromètre d'absorption Perkin Elmer® Analyst 300 avec une flamme air/acétylène et une lampe de sodium (589,0 nm). Les données sont traitées à l'aide du logiciel Perkin Elmer® AA WinLab. Un étalonnage externe est réalisé (Annexe 2) avec une solution de sodium dans l'eau UHQ. Il est réalisé en fonction du domaine de linéarité du cation (<1mg/L pour l'élément sodium).

B. Cas des colorants

II.4.1 Les méthodes analytiques

On utilise la chromatographie liquide haute performance (HPLC) couplée à un détecteur UV visible modèle P680 HPLC pompe DIONEX. Pour confirmer la composition de l'échantillon analysé on utilise la méthode du standard externe.

II.4.2 Conditions opératoires

La teneur de l'alizarine et les composés associés sont dosés sur une colonne chrompack C 18, longueur de 3 cm, diamètre de 3 μ m et une pré colonne C 18, longueur de 1 cm, diamètre de 3 mm. L'éluant utilisé est un mélange méthanol:acide acétique 5% en volume suivant le gradient décrit dans le tableau II.4.1-1. Le débit est de 0,4 mL/min. La boucle d'injection est de 20 μ L. Le détecteur utilisé est un détecteur à barrette à diodes Hewlet Packard 11000.

Le milieu d'extraction est filtré. Le filtrat est directement injecté (20 μ L) pour le dosage de l'alizarine et la purpurine. Les courbes d'étalonnage sont établies à partir des étalons commerciaux correspondants (Annexe 3).

Tableau II.4.1-1. Gradient d'élution employé pour la séparation des anthraquinones de la garance.

Temps (min)	méthanol (%)	eau : acide acétique (100 : 5 v/v)
0	30	70
5	50	50
15	50	50
30	90	10
40	30	70
45	30	70

II.4.3 Quantification des constituants

Les molécules de colorants produites en vue de l'étude qualitative de l'extraction sont analysées pour quantifier les molécules d'alizarine et de purpurine.

II.4.4 Mesure de conductivité et pH

La conductivité et le pH des solutions aqueuses sont mesurées avec un conductimètre WTW Cond 340i équipé d'une sonde Tetracon 425 et un pH-mètre modèle micro 7H 2001 Crison, respectivement.

C. Cas des hémicelluloses

II.4.1 Les méthodes

Pour cette matière végétale, seule l'étude quantitative des hémicelluloses et des lignines a été réalisée. On a utilisé la méthode d'analyse gravimétrique pour déterminer la matière sèche, les matières minérales et organiques (section II.1.3.1).

II.4.2 Mesure de conductivité

La conductivité des solutions basiques est mesurée avec un conductimètre WTW Cond 340i équipé d'une sonde Tetracon 425.

SOMMAIRE III

CHAPITRE III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	100
III.1 Phases préparatoires et résultats préliminaires	100
III.1.1 Extracteur solide-liquide	100
III.1.1.1 Extraction de l'hémicellulose de la paille de blé par la méthode classique à l'échelle laboratoire et par la méthode d'ITMD	100
III.1.1.2 Extraction des molécules tinctoriales de la garance à l'échelle laboratoire et par ITMD	101
III.1.1.3 Résultats obtenus par l'extraction des hémicelluloses et des molécules tinctoriales de la garance par ITMD	102
III.1.1.3.1 Aspect visuel	102
III.1.1.3.2 Puissance et fréquence	103
III.1.1.3.3 Température	105
III.1.1.3.4 Etude quantitative	107
III.1.1.3.4.1 Extraction des hémicelluloses	107
III.1.1.3.4.2 Extraction des fractions colorantes de <i>Rubia tinctorium L.</i>	111
III.1.1.3.5 Etude qualitative des fractions colorantes de <i>Rubia tinctorium L.</i>	113
III.1.1.4 Conclusion	115
III.1.2 Extracteur solide-liquide combiné à un système de distillation	116
III.1.2.1 Hydrodistillation d'huile essentielle de carvi en équipement conventionnel	117
III.1.2.2 Hydrodistillation d'huiles essentielles de carvi en pilote assisté par induction thermomagnétique directe (ITMD)	129
III.1.2.2.1 Étude de l'influence des principaux facteurs impliqués dans le procédé d'hydrodistillation des huiles essentielles	130
III.1.2.2.1.1 Localisation des glandules sécrétrices des huiles essentielles dans la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>)	130
III.1.2.2.1.2 Propriétés d'absorption des graines de carvi	136
III.1.2.2.1.3 Effet de la puissance de consigne	137
III.1.2.2.1.4 Hydrodistillation par ITMD avec système de cohobage	143
III.1.2.2.1.5 Réponse de l'ITMD à différentes teneurs de chlorure de sodium (NaCl)	147
III.1.2.2.1.5.1 Vitesses d'échauffement du milieu	147
III.1.2.2.1.5.2 Débit d'hydrodistillation/apport énergétique	152
III.1.2.2.1.5.3 Aspect qualitatif et quantitatif	154
III.1.2.3 Conclusion	158
III.2 Mise en œuvre de l'hydrodistillation chauffée par ITMD	160
III.2.1 Étude de l'hydrodistillation classique à l'échelle laboratoire	160
III.2.2 Étude de l'hydrodistillation d'huile essentielle de carvi par ITMD	170
III.2.2.1 Étude de l'influence des principaux facteurs impliqués dans le procédé d'hydrodistillation des huiles essentielles	171
III.2.2.1.1 Choix des paramètres pour l'étude de l'hydrodistillation en équipement chauffé par ITMD directe	171
III.2.2.1.2 Effet du cohobage	172
III.2.2.1.2.1 L'hydrodiffusion et la co-distillation des huiles essentielles	172
III.2.2.1.2.2 Séparation de l'huile essentielle des condensats: coalescence et décantation	181
III.2.2.1.3 Effet du rapport pondéral	187
III.2.2.1.4 Effet de la teneur en NaCl dans la solution conductrice	208
III.2.2.2 Conclusion sur l'hydrodistillation assistée par ITMD	219
III.2.3 Étude de l'hydrodistillation en unité pilote Tournaire	221
III.2.3.1 Effet du rapport pondéral	224
III.2.3.2 Effet de la teneur en NaCl	237
III.2.3.3 Conclusions sur l'hydrodistillation en pilote Tournaire	247
III.2.4 Comparaison entre les différentes méthodes d'hydrodistillation	248

Figure III.2.4-3. Schéma de suivi des essais en l'hydrodistillateur pilote Tournaire. _____	251
III.2.4.1 Conductivité électrique de la solution de NaCl _____	253
III.2.4.2 Cinétiques d'hydrodistillation _____	254
III.2.4.3 Rapport d'entraînement essence/eau _____	260
III.2.4.4 Evaluation qualitative des huiles essentielles obtenues par les différentes méthodes testées _____	261
III.2.4.5 Evaluation quantitative des distillats obtenus par différentes méthodes testées _____	265
III.2.4.6 Effet de l'hydrodistillation par ITMD sur la sélectivité de distillation des molécules _____	270
III.2.4.7 Efficacité de la méthode d'hydrodistillation par ITMD _____	278
III.2.4.7.1 Qualité des huiles essentielles distillées par ITMD _____	278
III.2.4.7.2 Rapidité de l'hydrodistillation _____	280
III.2.4.8 Changement structural de graines et tissus cellulaires après l'hydrodistillation _____	282
Conclusion générale _____	292

CHAPITRE III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Phases préparatoires et résultats préliminaires

Cette partie sera consacrée à une approche préliminaire de la mise en oeuvre de l'extracteur par ITMD. Après avoir décrit l'extracteur que nous avons adapté, nous donnerons les résultats obtenus à partir de trois matières premières représentatives de différentes fractions moléculaires, que nous caractériserons. Les paramètres et les conditions d'extraction seront alors adaptés aux caractéristiques de ces matières, en vue de l'obtention d'un extrait hémicellulosique, d'un extrait colorant et d'huiles essentielles.

III.1.1 Extracteur solide-liquide

III.1.1.1 Extraction de l'hémicellulose de la paille de blé par la méthode classique à l'échelle laboratoire et par la méthode d'ITMD

Trois essais d'extraction des hémicelluloses de paille du blé (A, B, C) ont été réalisés, deux à l'échelle laboratoire, un essai à l'échelle pilote. L'essai C a été mené en réacteur à induction thermomagnétique directe (ITMD). La concentration de la soude a été modifiée afin d'étudier son influence sur l'efficacité du chauffage par ITMD et de déterminer les conditions d'utilisation les plus favorables. Dans le procédé conventionnel d'extraction de l'hémicellulose, la concentration de soude utilisée est de 5%. Suivant l'essai, un certain nombre de données ont été relevées : consigne de puissance,

puissance fournie, fréquence d'extraction de l'appareil, températures. Des études quantitatives ont été menées. Etant donné la complexité du polymère hémicellulosique, seule l'étude quantitative sera réalisée dans le cadre de ce projet.

Les conditions expérimentales des trois essais d'extraction des hémicelluloses sont données dans le tableau III.1.1.1-1.

Tableau III.1.1.1-1. Conditions expérimentales des essais menés en réacteur batch classique et par ITMD (pilote) pour l'extraction des hémicelluloses.

essais	échelle	paille (kg)	eau (kg)	NaOH (kg)	teneur NaOH (%)	conductivité (mS/cm)	température (°C)
A	laboratoire	0,045	0,680	0,03	3,19	154,2	26,9
B	laboratoire	0,714	0,950	0,05	5,00	198,0	19,8
C	pilote	1,750	26,96	0,89	3,19	198,0	19,8

III.1.1.2 Extraction des molécules tinctoriales de la garance à l'échelle laboratoire et par ITMD

Cinq essais d'extraction des colorants (D, E, F, G, H) avec différents solvants ont été effectués. Le milieu d'extraction est la solution NaCl/H₂O (6% de NaCl). Les essais G et H ont été menés en réacteur à ITMD. Suivant les essais, un certain nombre de données ont été relevées : consigne de puissance, puissance fournie, fréquence de l'appareil et température. Les conditions expérimentales des cinq essais d'extraction de colorants de garance sont données dans le tableau III.1.1.2-1.

Tableau III.1.1.2-1. Conditions expérimentales des essais menés en réacteur batch à l'échelle laboratoire et en réacteur à ITMD pour l'extraction des anthraquinones.

essais	échelle	solvant	volume solvant (kg)	racine (kg)	NaCl (kg)	volume total (L)	conductivité (S/cm)	température (°C)
D	laboratoire	H ₂ O	2,000	0,070	-	2,034	1,3 μ	21,3
E	laboratoire	H ₂ O/NaCl	1,880	0,070	0,120	1,96	84,1 m	22,0
F	laboratoire	EtOH	2,000	0,070	-	2,00	0,4 μ	19,6
G	pilote	H ₂ O/NaCl	18,800	0,700	1,200	29,00	77,7 m	18,4
H	pilote	H ₂ O/NaCl	18,800	0,700	1,200	29,00	81,6 m	21,3

III.1.1.3 Résultats obtenus par l'extraction des hémicelluloses et des molécules tinctoriales de la garance par ITMD

III.1.1.3.1 Aspect visuel

Au cours de la réaction, quatre phases ont été observées : la phase aqueuse (solution de soude dans le procédé d'extraction de l'hémicellulose et solution saline dans l'extraction d'alizarine), la phase sédimentée (solide de plus grande densité), la phase au-dessus de la phase aqueuse (fibre plus légère) et la phase mousse (formation d'un fin anneau blanc entre la fibre et le liquide). Toutes les observations et les mesures réalisées sur les différentes phases du milieu sont effectuées en présence du champ électromagnétique.

La mise en route du champ électromagnétique provoque l'agitation des ions présents (Na⁺, OH⁻), (Na⁺, Cl⁻) dans la solution aqueuse inférieure et, par

conséquent, l'augmentation de la température de la solution aqueuse. Au bout de quelques minutes, la solution aqueuse déclenche un mouvement avec les parties solides et ensuite commence l'ébullition. Cette ébullition n'est observée qu'en quelques endroits au début et à la fin de l'extraction. Durant l'extraction, l'ébullition est homogène dans tout le volume du réacteur. Cependant, on observe un enchaînement de phases d'ébullition, puis de calme, ce qui provoque différents courants de convection irréguliers remous dans le réacteur.

Une fois la température arrivée au maximum (milieu d'extraction 100°C), la mousse augmente très vite et celle-ci occupe tout le volume du réacteur.

III.1.1.3.2 Puissance et fréquence

La consigne de puissance donnée au générateur (2 à 8 kW) a été la plus basse possible par rapport à l'évolution du système. C'est pourquoi, la consigne de puissance était d'abord fixée à 3. Cette consigne est réglée à l'aide d'un potentiomètre sur le générateur de courant. Au cours de l'extraction, la puissance augmente lorsque l'ébullition s'emballe (tableau III.1.1.3.2 -1).

La puissance fournie par l'induction au milieu réactionnel évolue au cours du temps. Au début de l'extraction, la puissance fournie augmente plus ou moins lentement suivant le milieu; les ions sont mis en mouvement jusqu'à la température d'ébullition. Après, la puissance et la fréquence deviennent stables.

Tableau III.1.1.3.2-1. Evolution de la puissance fournie au milieu et de la fréquence en fonction du temps et des essais d'extraction.

Temps (min)	Puissance de consigne (kW)			Puissance (kW)			Fréquence (kHz)		
	C	G	H	C	G	H	C	G	H
0	3	5	8	2,3	3,5	7,3	42,6	40,1	38,2
3	3	5	8	2,3	3,5	7,3	42,6	40,1	38,2
5	3	5	8	2,3	3,5	3,2- 7,4	42,6	40,1	38,2
9	3	5	8	2,3	3,5	3,2- 7,6	42,6	40,1	31,9-38,2
15	3	5	8	2,3	3,6	3,2-7,9	42,6	40,1	38,2-38,5
16	3	5	8	2,4	3,6	3,2-7,9	42,6	40,1	38,2-38,5
25	3	5	8	2,4	3,7	3,2-8,7	42,6	40,1	31,8-38,2
28	3	5	8	2,4	3,7	3,2-8,9	42,6	40,1	38,2
32	3	5	8	2,5	3,7	3,2-9,4	42,6	40,1	38,2
35	3	5	8	2,5	3,8	3,2-9,6	42,6	40,1	38,2
36	3	5	8	2,5	3,8	3,2-9,7	42,6	40,1	38,2
38	3	5	8	2,5	3,8	3,2-9,7	42,6	40,1	38,2
40	3	5	8	2,5	3,9	3,2-9,7	42,6	40,1	38,2
41	3	5	7	2,5	3,9	3,2-9,6	42,6	40,1	38,2
42	3	5	7	2,5	3,9	3,2-7,7	42,6	40,1	38,7
50	3	5		2,5	4		42,6	40,1	
55	3	5		2,5	4,1		42,6	40,1	
56	3	5		2,7	4,1		42,5	40,1	
60	3	5		2,7	4,2		42,5	40,1	
65	3	5		2,7	4,3		42,5	40,1	
70	3	5		2,7	4,4		42,5	40,1	
72	3	5		2,8	4,4		42,5	40,1	
75	3	5		2,8	4,5		42,5	40,1	
80	3	5		2,8	4,6		42,5	40,1	
84	3	5		2,9	4,6		42,6	40,1	
85	3	5		2,9	4,7		42,6	40,1	
93	3	5		2,9	4,8		42,6	40,1	
95	3	5		2,9	4,8		42,6	40,0	
98	3	5		2,9	4,8		42,5	40,0	
102	3	5		3	4,8		42,5	40,0	
110	3	5		3	4,8		42,6	40,0	
114	3	5		3	4,8		42,6	40,1	
120	3			3,1			42,6		
130	3			3,2			42,5		
132	3			3,2			42,6		
142	2			2,4			44,5		

C : Extraction des hémicelluloses de paille en réacteur à induction, G : Extraction des colorants de garance en réacteur à ITMD (puissance = 5 kW), H : Extraction des colorants de garance en réacteur à ITMD (puissance = 8 kW).

III.1.1.3.3 Température

Les températures dans les trois phases (aqueuse, sédimentée et supérieure) ont été relevées tout au long de la réaction grâce à un thermomètre infrarouge permettant la mesure de la température à plus de 3 m, en dehors du champ électromagnétique. Les températures sont données dans le tableau III.1.1.3.3 - 1.

Tableau III.1.1.3.3-1. Evolution de la température des différentes phases en fonction du temps et des essais d'extraction.

Temps (min)	Température (°C) phase aqueuse			Température (°C) phase sédimentée			Température (°C) phase supérieure		
	C	G	H	C	G	H	C	G	H
0	20	18	22,1				19		
3			23,7			22,4			
5		22,2	28,1			23,9			
6	21,2						19,3		
7			30,4			26,9			
9			34,1			26,1			
10	21,9	22,8					19,7		
11			37,2			29,5			
12	23,4						19,4		
14	24,3		42			30,8	19,7		
15		26,3	43,9			30,2			
16	26,3						20		
18	28						20,1		
19			51,9			37,3			
20		29,9							
21			56,5			38,4			
25		33,1	67			41,2			
28	34,3		73			48	20,4		
30		36,3	78,5			51,5			
32,5			85,7			54			
35		40	93,8			72,8			
36	37,2		96,6			62,7	21,7		
37,5			99,8			50,2			
38	38		100,9				21,9		77,8
40	39,2	43,8					21,9		
41			101,8						92,2

42	40,7		100,5		66,7	22
45		48,2				
50	45,3	53,5				22,3
55		58,9				
56	48,8					23,4
60	51,5	64,2				23,9
65		69,6				
70	57,9	75,8				26,1
72	58,9					25,1
75		80,9				
80	63,8	87,4				25,6
84	66,2					26,4
85		95				
88	68,9			51		28,1
90	71,3	100,3		57		29,6
92	71			61		29,1
93		100,6				
94	72,1			61,1		30,6
95		100,6				
96	73,7	101,4				28,8
98	75,2	101		65,4		29,1
100	76,9	101		67,1		31,3
104	79,7			65,3		34,3
108		101,3				
110	84,7	101,5		65,4		35,7
114		102,4				
115	88			72,2		37,4
117		101,5				
120	93	101,2		73,2		37,9
124	95			77,9		40
130	99,7			80,8		44,2
132	100			73,6		48,2
148	101,7			95,4		51
150	101,4			94		48,1
154	100,9			92,3		48,7
156	100,6			91,6		50,3
158	101,1			96,2		53,3
160	102			90,3		54,1
162	100,9			94,9		49,4
164	101,3			92,7		89
166	100			94,2		52
168	101			95,9		74
170	100			95		72,5
172	98,4			94,4		83
174	97,5			92,7		84,5
176	99,8			93,9		87
178	104			95		92
180	99,7			94,6		91,7
182	99,7			93,2		95,6
184	99,8			95		94,6

186	100,4	93,5	96,8
188	100,7	92,3	97,3
190	100,4	90,1	97
191	100	93,2	
193	100,2	89,5	
195	99,5	89,4	

C : Extraction des hémicellulose de paille en réacteur à ITMD, G : Extraction des colorants de garance en réacteur à ITMD (puissance = 5 kW), H : Extraction des colorants de garance en réacteur à ITMD (puissance = 8 kW).

A partir des mesures de température des différentes phases, trois étapes peuvent être distinguées au cours de l'extraction: celle où la température augmente, celle où la température est constante et celle où la température diminue.

Suivant les essais, le temps d'induction nécessaire pour atteindre une température constante dans les différentes phases aqueuses varie. Il est de 132 minutes pour l'essai C, 90 pour l'essai G, et 38 pour l'essai H. Les temps sont du même ordre pour la phase sédimentée. La phase supérieure disparaît au début de l'ébullition, puis, les trois phases sont mélangées ensemble au cours du temps.

III.1.1.3.4 Etude quantitative

III.1.1.3.4.1 Extraction des hémicelluloses

Les données relatives à l'extraction des hémicelluloses sont rassemblées dans le tableau III.1.1.3.4.1-1.

On définit les hémicelluloses comme étant tous les polysaccharides autres que la cellulose et les substances pectiques présentes dans les parois cellulaires des plantes terrestres. On peut estimer par la méthode d'extraction à l'échelle laboratoire (essai A) que les hémicelluloses sont présentes à environ 21,62 % pour une concentration de soude de 3,19 % et le rendement d'extraction des hémicelluloses dans le réacteur par ITMD est de 33,19 % pour une même concentration en soude (essai C). Avec 5 % de soude le rendement des hémicelluloses à l'échelle laboratoire (essai B) est de 32,83%. Ce dernier rendement est comparable à celui obtenu lors de l'extraction par induction avec la soude à 3,19% (essai C). Par ailleurs, le temps de réaction est plus court lors de l'essai C, 57 minutes, alors qu'il est de 2 heures pour l'essai A.

La conductivité est plus faible en fin de réaction, 82,4 mS/cm (essai C). Cette diminution de la conductivité peut s'expliquer par la consommation des réactifs, et en particulier de la soude au cours du fractionnement des hémicelluloses (figure III.1.1.3.4.1-1) et lignines (figure III.1.1.3.4.1-2). Elle a également des actions diverses sur les composés mineurs comme l'extraction des sucres libres et des polysaccharides neutres mais également sur une partie des protéines. Pour les pectines, le traitement à la soude entraîne leur désestérification, qui se traduit par l'apparition de méthanol dans le milieu réactionnel, ainsi que d'un abaissement de leur degré de polymérisation par des réactions de β -élimination des acides galacturoniques. Ces réactions, qui sont d'autant plus importantes que les pectines sont hautement méthylées, n'ont lieu qu'en température élevée et sont donc peu importantes à 50°C (Magro, 1995).

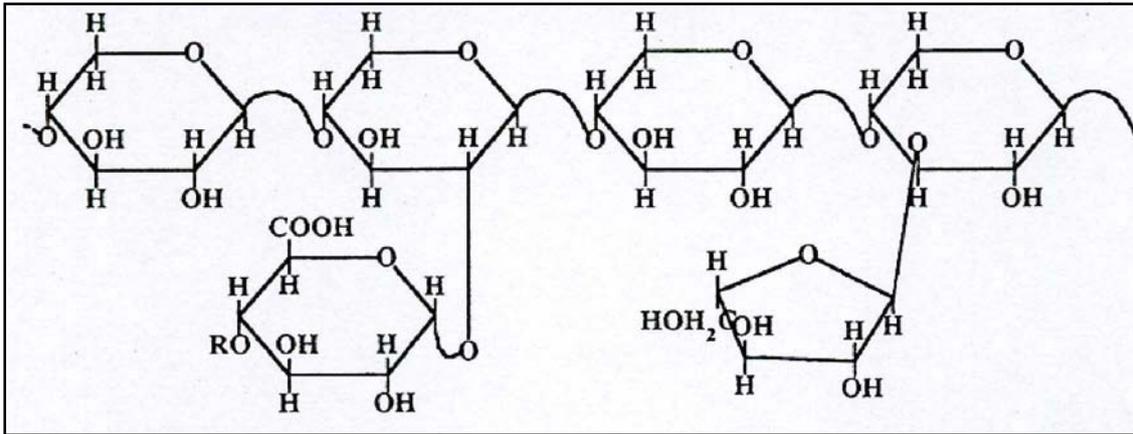


Figure III.1.1.3.4.1-1 Structure d'une hémicellulose de paille de blé (Magro, 1995).

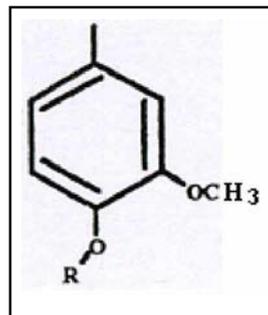


Figure III.1.1.3.4.1-2 Structure d'une lignine de paille de blé (Magro, 1995).

Tableau III.1.1.3.4.1-1. Résultats quantitatifs des hémicelluloses de paille de blé.

essais	Echelle	durée (min)	volume filtré (ml)	densité (g/ml)	pH	teneur NaOH (%)	Conductivité solvant (mS/cm)	conductivité extrait (mS/cm)	Rendement* (%)
A	Laboratoire	120	900	1,05	13,08	3,19	154,2	100,0	21,62
B	Laboratoire	120	800	1,06	12,98	5,00	198,0	87,2	32,83
C	Pilote	57	22800	1,04	12,86	3,19	154,2	82,4	33,19

* g de hémicellulose par 100 g de paille de blé.

Tableau III.1.1.3.4.2-1. Résultats quantitatifs d'extraits tinctoriaux garance (*Rubia tinctorium* L.).

Essai	Echelle	Durée (min)	volume filtré (ml)	densité (g/ml)	pH	Conductivité de solvant (S/cm)	conductivité d'extrait (S/cm)	Rendement* (%)
D	Laboratoire	120	1790	1,005	6,89	1,30 μ	1,554 μ	21,23
E	Laboratoire	120	1750	1,050	6,65	84,10 m	70,200 m	26,09
F	Laboratoire	120	1750	0,817	5,90	0,40 μ	104,100 μ	36,24
G	Pilote	27	16350	1,049	6,68	77,70 m	70,700 m	23,18
H	Pilote	4,5	17700	1,044	6,78	81,60m	79,600 m	20,14

* g d'extraits tinctoriaux de garance par 100 g de racines de garance.

III.1.1.3.4.2 Extraction des fractions colorantes de *Rubia tinctorium L.*

Les quatre principales anthraquinones de garance (figure III.1.1.3.4.2-1), à savoir l'acide rubérythrique, la lucidine-3-primévéroside, l'alizarine et la lucidine, ont été quantifiées dans les racines de garance par chromatographie liquide haute performance.

Les rendements en anthraquinones de garance obtenus à partir des racines sont répertoriés dans le tableau III.1.1.3.4.2-1. Ce tableau regroupe les résultats d'extraction de colorants à l'échelle pilote et laboratoire.

Le contenu en laque des racines de garance (récupération de colorant par précipitation) est de 23,18 %, relativement au poids sec, pour l'essai G. Cet essai a été mené dans le réacteur par ITMD. Comparativement, l'essai E à l'échelle du laboratoire dans le réacteur classique a un rendement de 26,09 %.

Le temps d'extraction par induction est plus court lors de l'essai G (27 minutes) que pour l'essai E (2 heures).

De même que pour les hémicelluloses, on constate que la conductivité est plus faible en fin de réaction, (70,2 mS/cm). Cette diminution de conductivité peut s'expliquer par la consommation des ions Na^+ et Cl^- de la solution conductrice.

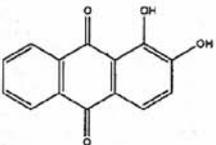
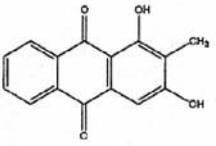
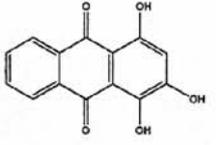
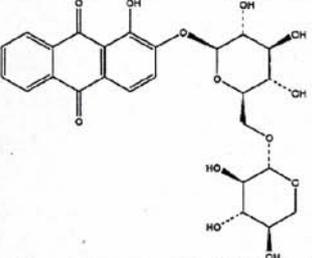
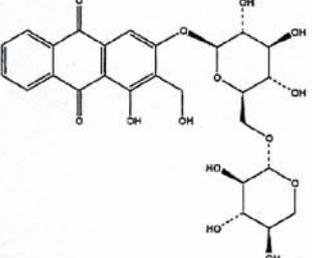
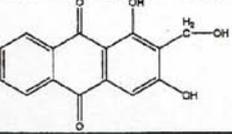
Nom	Structure	No. CAS	Point de fusion / décomposition (°C)	Solubilité
Alizarine (C.I. Mordant Red 11, C.I. Pigment Red 83, C.I. 58000)		72-48-0	290	- soluble dans l'eau chaude - modérément soluble dans l'alcool - soluble dans le benzène, le toluène, la pyridine, l'acide acétique glacial
Rubiadine		117-02-2	290	- soluble dans l'alcool et l'éther - insoluble dans l'eau et dans les alcalis
Purpurine (C.I. Natural Red 8, C.I. Natural Red 16, C.I. 58205, C.I. 75410)		81-54-9	257	- soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, le xylène et le toluène - modérément soluble dans l'eau chaude
Acide rubérythrique (acide rubianique)		152-84-1	259-261	- soluble dans l'eau chaude - insoluble dans le benzène - légèrement soluble dans l'alcool et dans l'éther
Lucidine-priméveroside		29706-59-0	210-228	-
Lucidine (henine)		478-08-8	-	-

Figure III.1.1.3.4.2-1 Molécules tinctoriales de la garance (Cristea, 2003).

III.1.1.3.5 Etude qualitative des fractions colorantes de *Rubia tinctorium L.*

Les anthraquinones des racines de garance (*Rubia tinctorium L.*) ont été analysées par CLHP couplée à un détecteur à barrette de diodes. Les chromatogrammes obtenus à 420 nm pour les cinq essais, sont donnés en annexes 4-6.

* Dosages :

L'analyse par CLHP/UV- Visible des extraits de garance (tableau III.1.1.3.5.2-1) a permis de connaître la variation de concentrations des molécules tinctoriales des racines de garance, grâce à la surface d'intégration de chacun des pics dans les cinq essais et aux courbes d'étalonnage des composés étalons (alizarine et purpurine).

Tableau III 1.1.3.5.2-1. Dosage des anthraquinones des racines de garance dans les cinq essais.

Essai	Echelle	Solvant	Temps d'extraction (min)	C O M P O S E S D O S E S	
				Alizarine (g/L)	Purpurine (g/L)
D	laboratoire	H ₂ O	120	0,039	-
E	laboratoire	H ₂ O/NaCl	120	0,032	-
F	laboratoire	EtOH	120	0,082	0,008
G	pilote	H ₂ O/NaCl	27	0,030	-
H	pilote	H ₂ O/NaCl	4,5	0,034	-

L'analyse par CLHP de l'extrait de l'essai F de garance a permis d'obtenir le chromatogramme qui est représenté à la figure III.1.1.3.5.2-1.

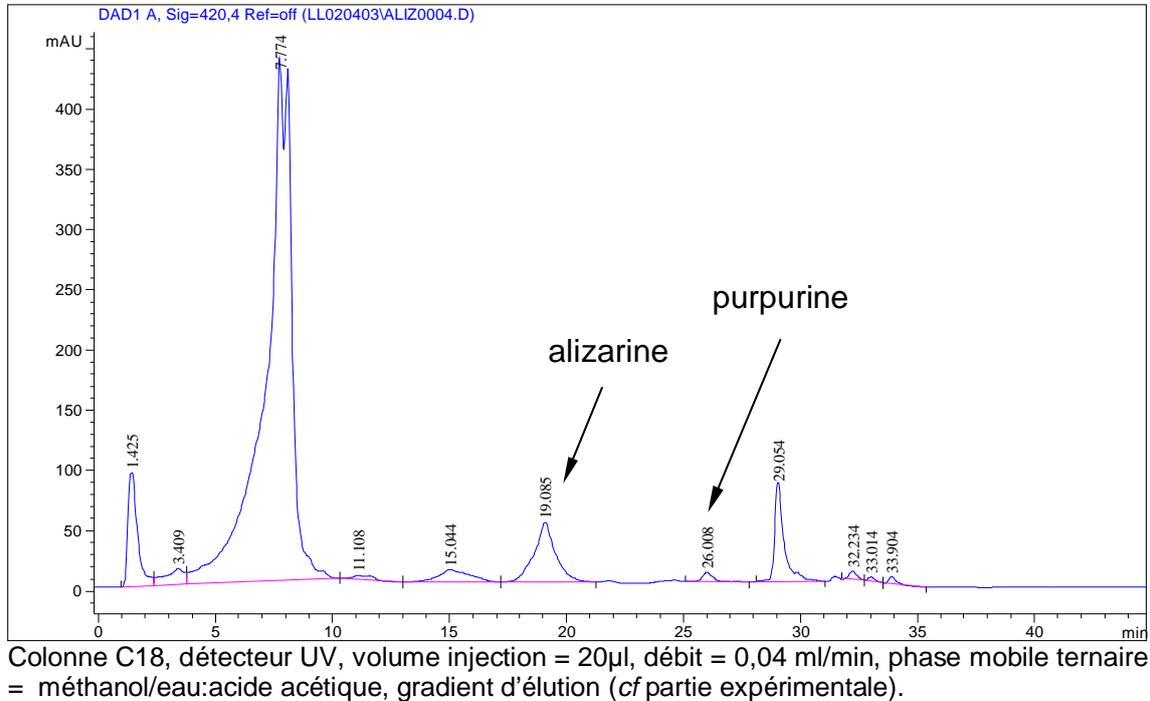


Figure III.1.1.3.5.2-1. Chromatogramme par CLHP d'un extrait de racines de garance (essai F) à échelle laboratoire, solvant éthanol

La comparaison d'un point de vue qualitatif, des aires relatives des anthraquinones dans les différents extraits a permis de définir que la meilleure concentration d'alizarine est contenue dans l'essai F (0,082) et l'essai D (0,039). Dans l'extrait de l'essai F ont été caractérisées la purpurine et la rubiadine.

III.1.1.4 Conclusion

De la comparaison des solvants d'extraction utilisés, l'éthanol est le solvant le plus efficace par rapport au mélange H₂O/NaCl et H₂O.

La composition des extraits obtenus par le mélange H₂O/NaCl sous ITMD est identique à celle des extraits réalisés avec le mélange H₂O/NaCl sans ITMD.

Cependant, cette réaction est atteinte en 120 minutes (essai E) en extraction classique, et seulement 27 minutes (l'essai G) et 4,5 minutes (essai H) en réacteur assisté par ITMD.

L'extraction assistée par ITMD mène à des rendements en hémicelluloses de 53% plus élevés que par la méthode classique. Le temps de réaction est plus court : 57 minutes contre 2 heures.

Par conséquent, l'extraction assistée par ITMD, dans ce cas précis, ne modifie pas quantitativement les résultats d'extraction des colorantes, mais accélère la cinétique d'extraction.

III.1.2 Extracteur solide-liquide combiné à un système de distillation

La mise au point du système d'extraction par ITMD dans le cas des hémicelluloses et des colorants, la mise en œuvre et l'adaptation de l'équipement, sont plus simple que dans le cas des huiles essentielles. Pour ces dernières nous avons dû ajouter et adapter une certains nombres d'accessoires pour rendre possible l'hydrodistillation.

La première étape a consisté à identifier les différents problèmes générés par l'hydrodistillation en ITMD :

Ebullition violente du milieux de distillation provoquant des surpressions et des fuites sporadiques au niveau des connections, des bouchons, du couvercle et de la colonne de distillation.

- Fuites sur tout le système de distillation
- Fuites au niveau des coudes
- Reflux important à l'entrée de la colonne de distillation
- Pertes de vapeurs riches en huiles essentielles dans l'atmosphère en sortie de réfrigérant.

Les solutions apportées au système sont :

- Essais à différents niveaux de puissance
- Choix de joints insensibles aux huiles essentielles (téflon)

- Adaptation d'une deuxième colonne de distillation
- Distillation suivant un débit contrôlable par la capacité des réfrigérants

La solution finale consiste ensuite à contrôler correctement les paramètres du procédé d'hydrodistillation par ITD, principalement :

- Sélection de la puissance du générateur électrique
- Sélection de la concentration de la solution conductrice
- Volume du milieu d'hydrodistillation

III.1.2.1 Hydrodistillation d'huile essentielle de carvi en équipement conventionnel

Tout d'abord, on commence les essais à l'échelle laboratoire sur le système classique. À ce niveau là, on établit le rapport pondéral (R), c'est-à-dire le rapport matière première/solution pour réaliser l'hydrodistillation. Cette étape permet de connaître les rendements en huiles essentielles à partir des graines de carvi, suivant les conditions choisies. Il faut préciser que la solution extractive pour l'hydrodistillation par ITMD, devra être toujours une solution conductrice basique ou acide (voir section III.1.2.2). Pour les huiles essentielles nous avons choisi le chlorure de sodium de qualité alimentaire.

Tableau III.1.2.1-1. Conditions opératoires des essais menés à l'échelle laboratoire en hydrodistillation conventionnelle

essai	teneur	volume	graines ³	R ⁴	taux de	cohobage	ajustage de volume ⁶	co-extraction ⁷	analyse chromatographique		agitation	réfrigérant secondaire	simulation induction
	NaCl ¹ (%)	Liquide ² (L)	(kg)	Chargement ⁵ (%)	distillé				eau aromatique				
PAL	6	4	0,179	22,3	67,7	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PBL	6	4	0,090	44,7	67,2	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PCL	6	4	0,371	10,8	68,8	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PDL	6	4	0,372	10,8	68,8	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PEL	6	4	0,186	21,5	67,7	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PFL	6	4	0,744	5,4	70,9	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PGL	6	4	0,929	4,3	72,0	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PHL	12	4	0,924	4,3	72,0	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PJL	12	4	0,742	5,4	70,9	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PKL	12	4	0,375	10,7	68,8	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PML	0	4	0,926	4,3	72,0	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PNL	0	4	0,371	10,8	68,8	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
POL	12	4	0,185	21,7	67,7	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PQL	6	4	0,375	10,7	68,8	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
PRL	6	4	0,372	10,8	68,8	avec	sans	non	oui	non	non	avec	non
AL	6	3,9	0,363	10,7	67,1	sans	avec	non	oui	oui	non	avec	oui
BL	6	4	0,380	10,5	68,8	sans	avec	non	oui	oui	non	sans	oui
CL	6	4	0,375	10,7	68,8	sans	avec	oui	oui	non	non	sans	oui
DL	6	4	0,369	10,8	68,8	avec	sans	non	oui	non	oui	avec	oui
EL	0	4	0,400	10,0	69,0	sans	avec	non	oui	oui	non	sans	oui
FL	0	4	0,600	6,7	70,1	sans	avec	non	oui	oui	non	sans	oui
GL	6	4	0,400	10,0	69,0	sans	avec	non	oui	oui	non	avec	oui

¹ g de NaCl pour 100 g d'eau, ² volumes de la solution saline, ³ quantité de graines à extraire, ⁴ rapport pondéral (matière végétale/eau), ⁵ rapport entre le volume utilisé et le volume utile pour 100, ⁶ ajustage de volume en cuve d'extraction, ⁷ co-extraction des eaux de condensation par le cyclohexane.

Nous nous sommes donc d'abord intéressés à l'influence du rapport pondéral (R) et à la teneur de la solution conductrice sur le rendement en huile essentielle. Le tableau III.1.2.1-1 décrit les conditions opératoires des essais développés à l'échelle laboratoire. Dans le tableau III.1.2.1-2 sont données de même, les paramètres identifiants chacun des essais réalisés à la même échelle.

La figure III.1.2.1-1 rassemble les cinétiques d'hydrodistillation des essais PAL, PBL, PDL, PFL, PGL qui sont menés à différentes valeurs de R : 22,3 ; 44,7 ; 10,8 ; 5,4 ; 4,3 respectivement et permet d'obtenir divers rendements. Ces essais sont faits à une teneur constante de 6% de NaCl à l'échelle laboratoire en hydrodistillateur équipé d'un système de cohobage. On constate que la différence en rendement en huile essentielle aux différents rapports de 10,8 ; 5,4 et 4,3 est quasiment insignifiante. Les rendements après 7 heures d'hydrodistillation sont d'environ 25 g d'huile essentielle par kg de graines de carvi. Dans le cas de rapport pondéral de 22,3 et 44,7 l'hydrodistillation est finie avant 7 heures, avec des rendements intéressants. Les figures III.1.2.1-2 et III.1.2.1-3 montrent les cinétiques d'hydrodistillation menées à 12% et 0% de NaCl respectivement, à différents valeurs de R à l'échelle laboratoire. D'un point de vue vitesse de distillation, l'extraction en absence de NaCl est plus rapide.

La figure III.1.2.1-4 nous permet de comparer les cinétiques menées aux différentes teneurs en NaCl (0, 6 et 12%) à une valeur constante de rapport pondéral de 4,3 toujours à l'échelle laboratoire. De même les figures III.1.2.1-5 ;

III.1.2.1-6 et III.1.2.1-7 permettent de comparer les résultats donnés par différentes teneurs en sel de la solution. On constate que la difficulté pour extraire les huiles essentielles, augmente avec la teneur en NaCl de la solution. Cette différence s'accroît dans le cas des cinétiques à fort rapport pondéral.

Si on examine les rendements en huiles essentielles, on remarque que plus la teneur en NaCl est grande dans la solution extractive, plus le rendement d'essence est bas. Il est alors possible de penser que le NaCl diminue la vitesse de diffusion des huiles essentielles. En la figure III.1.2.1-5 qui montre les cinétiques des essais PKL, PDL et PNL on peut voir l'évolution de la distillation en fonction du temps. L'essai PKL donne un rendement de 2,3% à 360 minutes de distillation, celle-ci a été réalisée par une solution de 12% de NaCl. Pour les essais PDL et PNL extraits par une solution de 6% et 0% de NaCl respectivement, le rendement de distillat est 2,4% et 3% respectivement à la fin de 380 minutes.

D'un point de vue qualitatif (tableau III.1.2.1-3) on constate également l'effet de la teneur de NaCl sur la composition chimique en limonène et carvone. Les analyses chromatographiques effectuées montrent que la concentration du limonène diminue en fonction de l'augmentation de la teneur en NaCl, par contre la concentration de la carvone croît avec la teneur en NaCl. Par exemple, les huiles essentielles des essais PKL, PDL et PNL ont une teneur de limonène en : 11,5 ; 17,9 ; 25,3% et en carvone : 82,7 ; 76,7 ; 67% à 12%, 6% et 0% de NaCl respectivement (même rapport pondéral). Par ailleurs les analyses effectuées à partir des huiles essentielles distillées à différents

rapports pondéraux, par exemple les essais PAL, PBL, PDL, PFL et PGL ne montrent pas clairement une relation qualitative à une variation du rapport pondéral.

Afin de valider la reproductibilité des cinétiques, nous avons étudié les écarts types des essais PCL, PDL, PQL et PRL. Ces essais sont menés à une valeur pour R voisine de 10 et pour 6% de NaCl à l'échelle laboratoire (figure III.1.2.1-8). La valeur de l'écart type est de $\pm 1,47$. Donc, nous avons envisagé de garder ces paramètres pour les transposer aux manipulations sous ITMD.

La conductivité électrique des solutions utilisées pour extraire les huiles essentielles en l'hydrodistillateur à ITMD, joue un rôle très important car celle-ci est une fonction de la température. Par ailleurs l'échauffement du milieu s'améliore avec la concentration en NaCl. La figure III.1.2.1-9 montre le changement de la conductivité électrique en fonction de la température.

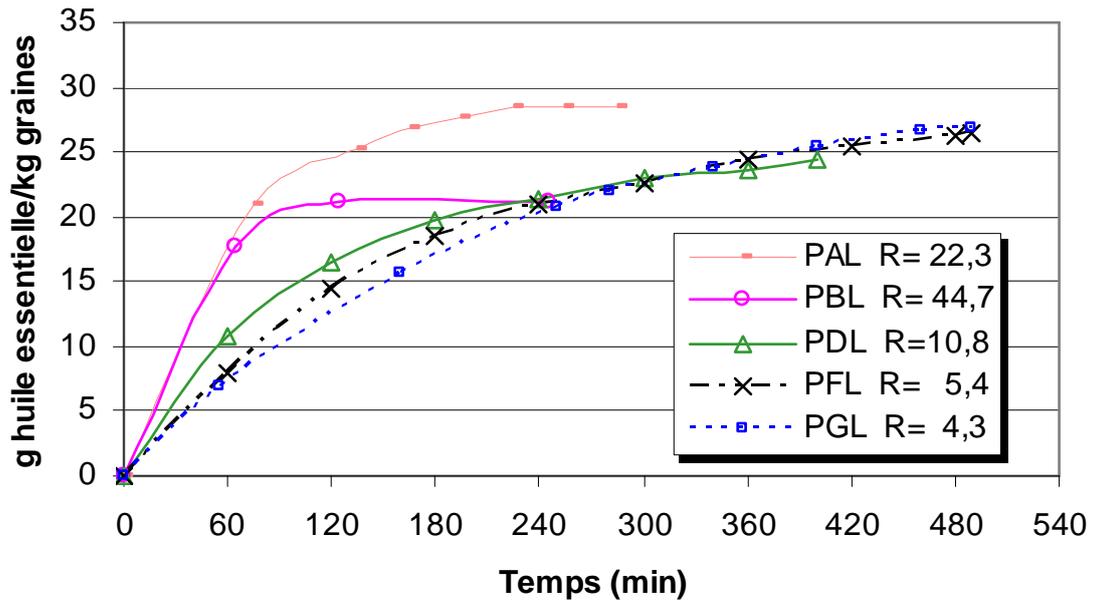


Figure III.1.2.1-1. Cinétiques d'hydrodistillation menées aux différentes valeurs de R et à une teneur constante de 6% de NaCl à l'échelle laboratoire.

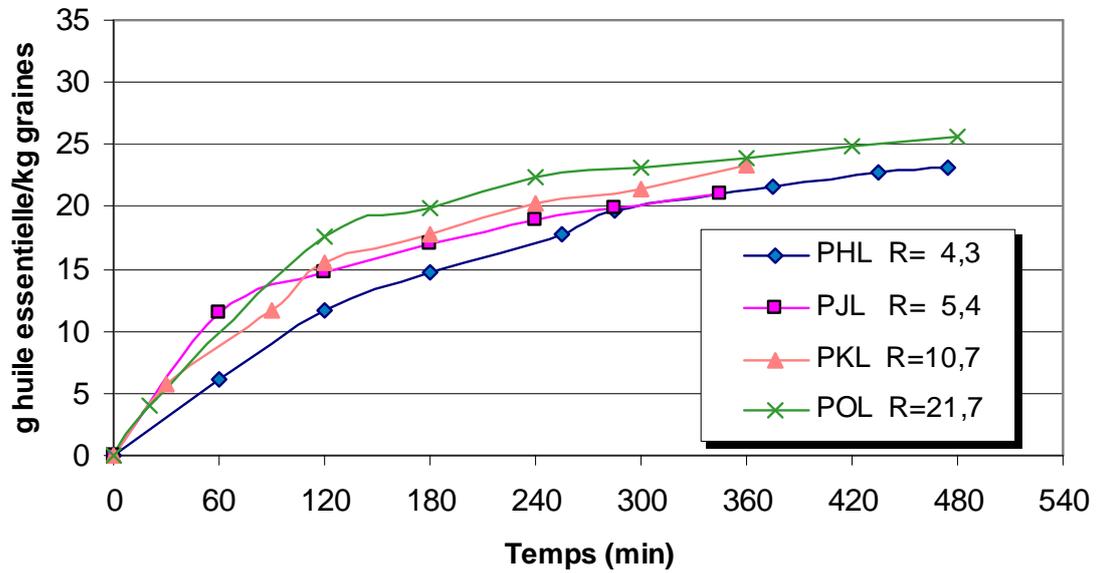


Figure III.1.2.1-2. Cinétiques d'hydrodistillation menées aux différentes valeurs de R et à une teneur constante de 12% de NaCl à l'échelle laboratoire.

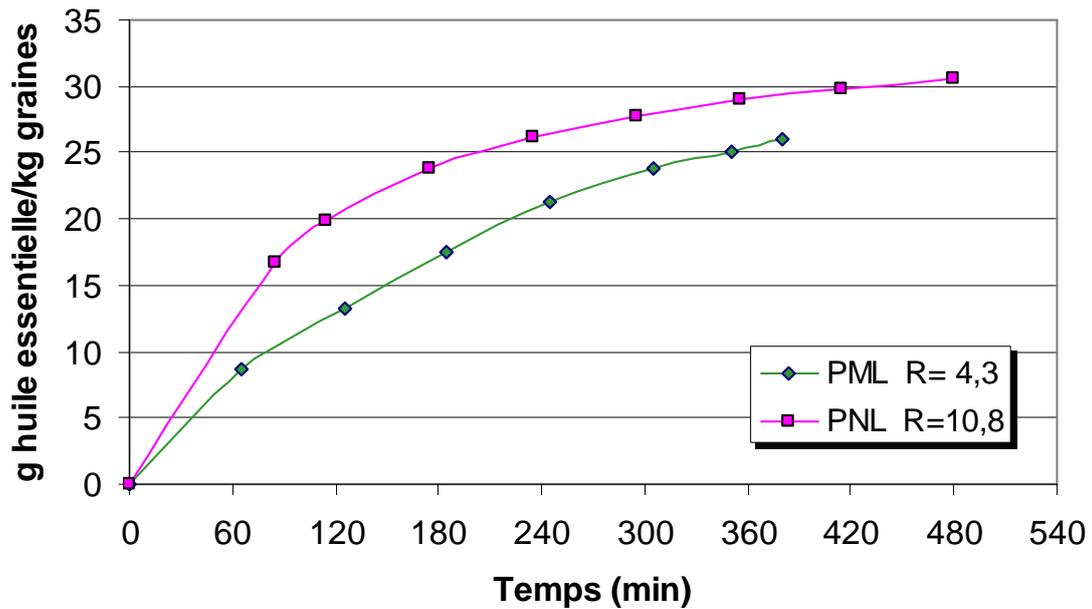


Figure III.1.2.1-3. Cinétiques d’hydrodistillation menées aux différentes valeurs de R et à une teneur 0% de NaCl à l’échelle laboratoire.

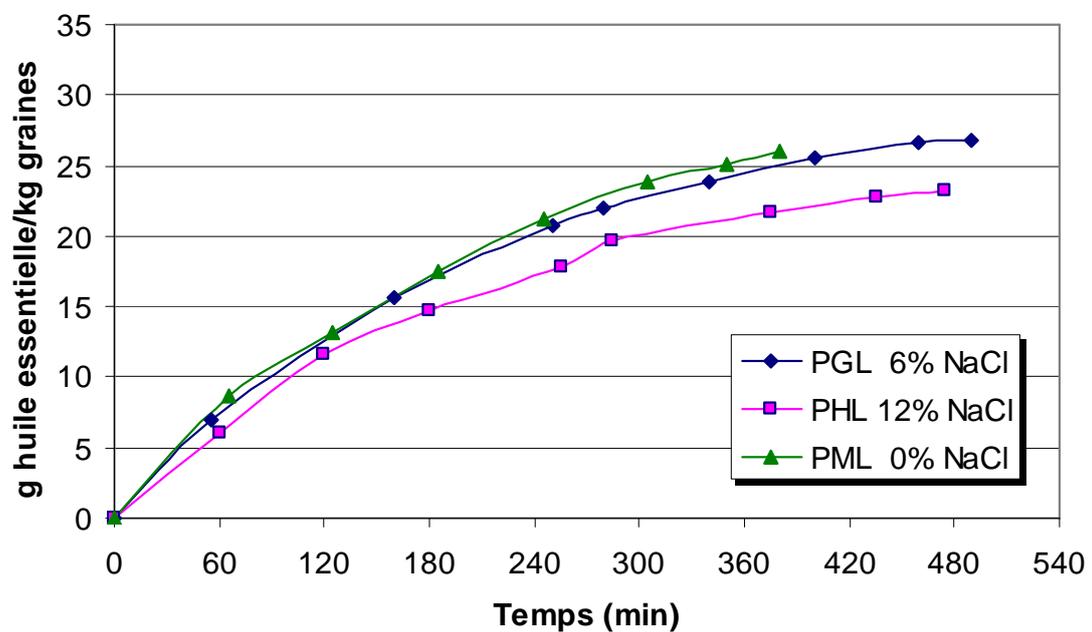


Figure III.1.2.1-4. Cinétiques d’hydrodistillation réalisées à l’échelle laboratoire à différentes concentrations de NaCl et à une valeur constante pour R (4,3)

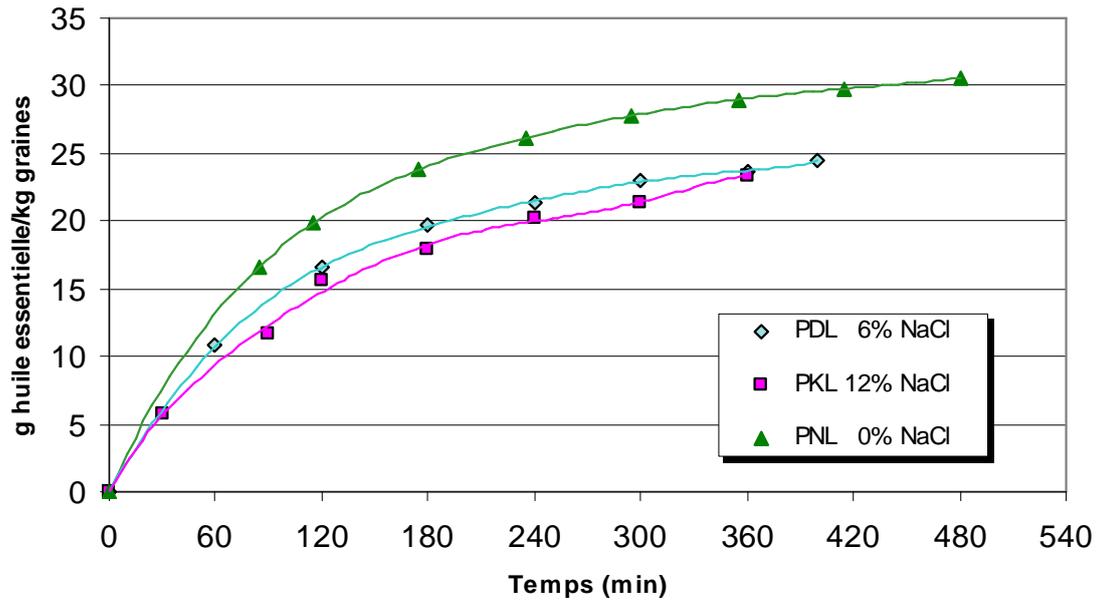


Figure III.1.2.1-5. Cinétiques d'hydrodistillation menées à l'échelle laboratoire à différentes concentrations de NaCl avec une valeur constante pour R de 10,8

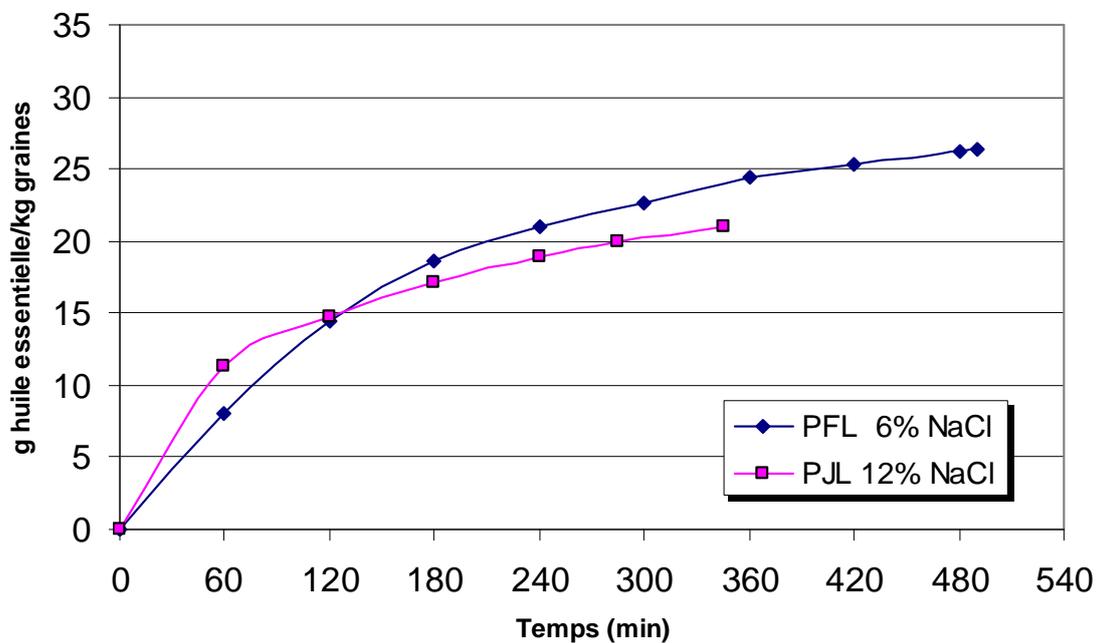


Figure III.1.2.1-6. Cinétiques d'hydrodistillation menées à l'échelle laboratoire à différentes concentrations NaCl et pour une valeur constante de R de 5,4

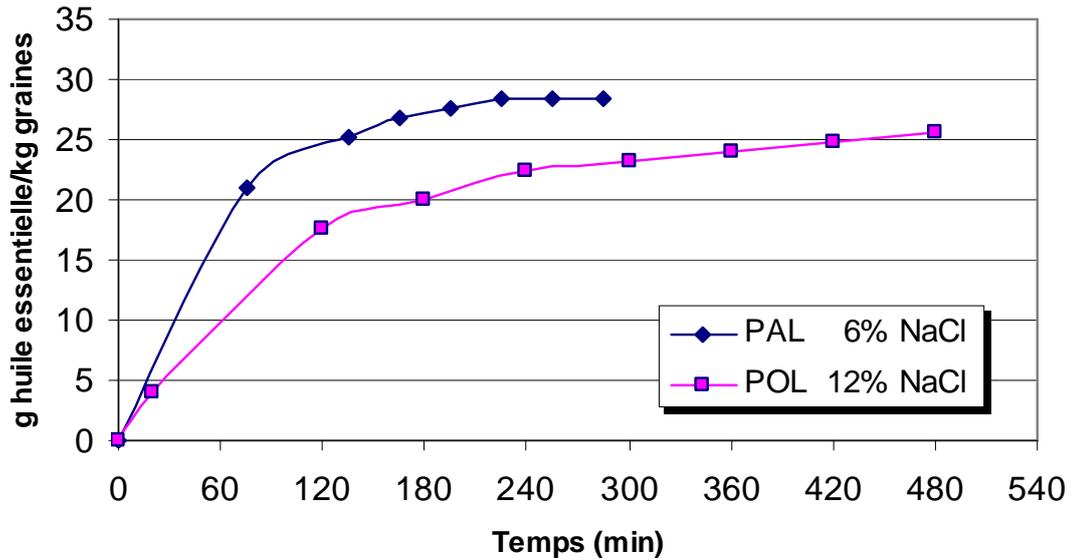


Figure III.1.2.1-7. Cinétiques d'hydrodistillation menées à l'échelle laboratoire à différentes concentrations de NaCl, pour une valeur constante de $R=21,7$.

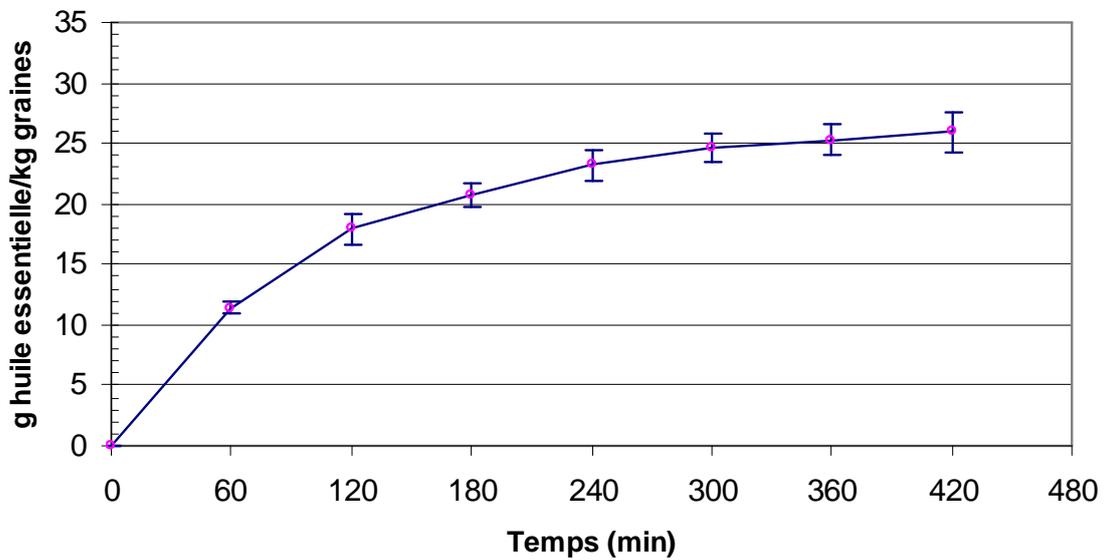


Figure III.1.2.1-8. Reproductibilité des cinétiques d'hydrodistillation des essais PCL, PDL, PQL et PRL (écart type = $\pm 1,47$). Les essais sont menés à une valeur pour R voisine de 10 et à 6% de NaCl à l'échelle laboratoire

Tableau III.1.2.1-3. Rendement et composition des huiles essentielles en limonène et carvone extraites durant les essais préliminaires d'hydrodistillation à l'échelle laboratoire.

essais	teneur NaCl (%)	R ¹	HE ² distillé %	molécule ³ (%)	
				limonène	carvone
PAL	6	22,3	2,9	21,3	67,4
PBL	6	44,7	2,1	24,3	64,1
PCL	6	10,8	2,5	16,5	75,3
PDL	6	10,8	2,4	17,9	76,7
PEL	6	21,5	2,5	14,1	78,4
PFL	6	5,4	2,6	21,1	72,8
PGL	6	4,3	2,7	12,6	80,1
PHL	12	4,3	2,3	14,0	79,4
PJL	12	5,4	2,1	12,8	80,1
PKL	12	10,7	2,3	11,5	82,7
PML	0	4,3	2,6	24,2	68,7
PNL	0	10,8	3,1	25,3	67,0
POL	12	21,7	2,6	13,3	79,0
PQL	6	10,7	2,81	20,5	73,2
PRL	6	10,8	3,0	28,4	65,6

R¹ rapport pondéral (matière végétale/eau), HE² rendement total en huile essentielle distillée, ³ composition quantitative déterminée en GC/FID par étalonnage externe.

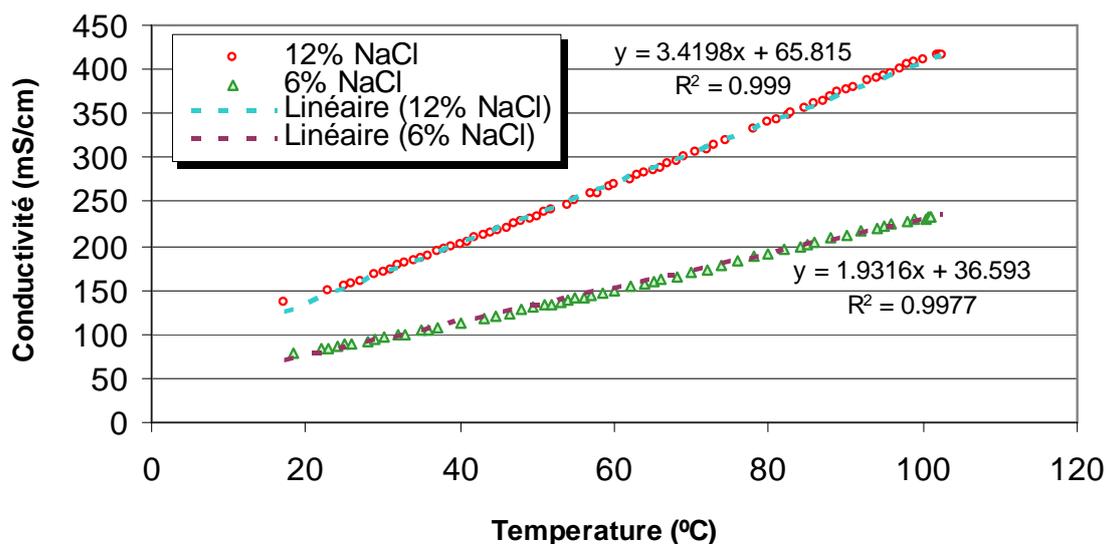


Figure III.1.2.1-9. Conductivité de la solution électrolyte à deux teneurs en NaCl en fonction de la température.

La différence de rendement en huile essentielle extraite à l'échelle laboratoire à différents rapports pondéraux est quasiment insignifiante. Par contre d'un point de vue vitesse de distillation, les cinétiques sont plus courtes en absence de NaCl.

La difficulté pour extraire les huiles essentielles à l'échelle laboratoire augmente avec la teneur en NaCl de la solution. Cette différence s'accroît dans le cas de cinétiques à fort rapport pondéral.

D'un point de vue qualitatif, la concentration en limonène des huiles essentielles obtenues par la méthode classique à l'échelle laboratoire baisse en fonction de l'augmentation de la concentration de NaCl. C'est l'inverse pour la carvone.

Par ailleurs, la composition relative des huiles essentielles distillées à l'échelle laboratoire, à différents rapports pondéraux, ne montre pas clairement une relation avec variation du rapport pondéral. Nos résultats sont en accord avec ceux reportés par Ganou en 1993.

Donc, les résultats obtenus par la méthode classique à l'échelle laboratoire nous a permis d'envisager les paramètres préliminaires d'une hydrodistillation par ITMD avec un rapport pondéral de 10 et une teneur du milieu d'extraction à 6% de chlorure de sodium.

Tableau III.1.2.1-2. Description et identification des essais réalisés à l'échelle laboratoire

Essais ($\delta\alpha\beta$)	Principaux paramètres mesurés et/ou opérations caractéristiques des essais
PAL, PBL	suivi de la cinétique sans prélèvement des essais réalisés à partir de carvi stocké durant 9 mois
PCL, PDL	suivi de la cinétique sans prélèvement, détermination de la conductivité de l'eau aromatique et de surnageant en fin d'essai
PEL	mesure du rendement final en huile essentielle sans étude cinétique
PFL, PGL, PHL PJL, PKL, PML, PNL, POL, PQL	idem PCL et PDL
PRL	suivi de changement de la couleur par observation lors de l'hydrodistillation (présence des émulsions les 2 premières heures)
AL, BL	eau aromatique re-hydrodistillée
CL	mesure du rendement final par contre extraction de l'eau d'hydrodistillation au cyclohexane
DL	suivi du débit de distillation, des températures de condensât et du milieu d'extraction
EL, GL	suivi du débit de distillation avec prélèvement horaire d'huile essentielle
FL	suivi du débit de distillation sans prélèvement horaire d'huile essentielle

δ "P" = phase préliminaire de l'étude (essais abouti), α = identification de l'essai, β = codification de l'équipement dans lequel l'opération est réalisée: L (hydrodistillation à l'échelle laboratoire).

III.1.2.2 Hydrodistillation d'huiles essentielles de carvi en pilote assisté par induction thermomagnétique directe (ITMD)

La détermination des conditions adéquates d'hydrodistillation conventionnelle a été réalisée à l'échelle laboratoire (section III.1.2.1). A partir de celle-ci et des caractéristiques des graines de carvi (tableau III.1.2.2.1.2-1), sont choisies les conditions préliminaires d'hydrodistillation par induction thermomagnétique directe (ITMD). Dans le tableau III.1.2.2.1.1-2 et tableau III.1.2.2.1.1-3 sont décrits les paramètres identifiants et les conditions opératoires des essais réalisés à l'échelle pilote en hydrodistillation par chauffage par ITMD.

Les essais ont été réalisés en 2 étapes :

Une première étape qui a consisté à adapter tout le réacteur sur le plan des caractéristiques fonctionnelles (exemple : noms de colonnes de distillation) que sur la mise en œuvre de périphériques spécifiques (système de cohobage manuel ou semi automatique). Cette première étape a permis d'attendre une configuration de base (à optimiser dans un autre travail) autorisant de fonctionner dans l'objectif d'obtenir des huiles essentielles et de déterminer les conditions de travail de la deuxième étape.

Une deuxième étape mettant en œuvre les résultats de la première étape et ayant pour vocation d'explorer un domaine de faisabilité dans le cas spécifique de l'obtention des huiles essentielles de graines de carvi.

III.1.2.2.1 Étude de l'influence des principaux facteurs impliqués dans le procédé d'hydrodistillation des huiles essentielles

On a fait une caractérisation générale de la structure interne de la graine. Il faut préciser qu'on a arrive à ces analyses afin d'étudier et de connaître l'effet physique de l'hydrodistillation par ITMD.

III.1.2.2.1.1 Localisation des glandules sécrétrices des huiles essentielles dans la graine de carvi (*Carum carvi L.*)

Afin de rassembler les informations nécessaires sur la structure interne de la graine de carvi (*Carum carvi L.*), une étude en microscopie photonique et puis par microscopie électronique à balayage ont été réalisées.

L'hydrodiffusion, comme déjà discuté dans le chapitre I section 1.2.1, est une étape très importante de l'hydrodistillation des huiles essentielles. C'est possible que la localisation de structures sécrétrices joue un rôle important dans le phénomène d'hydrodiffusion. Les métabolites secondaires sont produits et stockés dans les glandules sécrétrices (Bouwmeester et col. 1999 ; Bouwmeester et col. 1998 ; Bouwmeester et Davies, 1995). Les travaux de Svoboda et Greenaway en 2003, indiquent que les glandules sécrétrices sont divisées en deux types: ceux qui sont à la surface des organes de la plante et normalement sécrètent des substances (sécrétion exogène), et ceux qui sont dans la plante et qui sécrètent dans l'espace intercellulaire (sécrétion

endogènes), notamment dans le cas du carvi la sécrétion est endogène. De même, Bagchi et Srivastava en 2003, décrivent la localisation des glandules sécrétrices de carvi en la figure III.1.2.2.1.1-1.

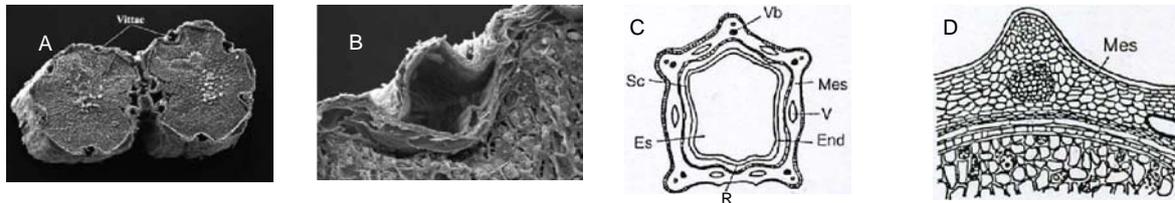


Figure III.1.2.2.1.1-1. Coupe transversale pour A et B de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) A) Structures sécrétrices « vittae » selon Svoboda et Greenaway, 2003 ; B) Détails de glandule primaire d'après Svoboda et Greenaway, 2003 ; C) Interprétation du méricarpe (Bagchi et Srivastava, 2003) (**Vb** paquet vasculaire, **Sc** enveloppe interne de la graine, **Es** endosperme, **End** endocarpe, **V** structures sécrétrices, **Mes** mésocarpe, **R** raphe); D) Interprétation du péricarpe (Bagchi et Srivastava, 2003) (**Mes** mésocarpe).

Tout d'abord, l'analyse de la microscopie photonique nous a permis de valider la localisation des canaux ou structures sécrétrices d'huile essentielle dans les graines de carvi figure III.1.2.2.1.1-2.

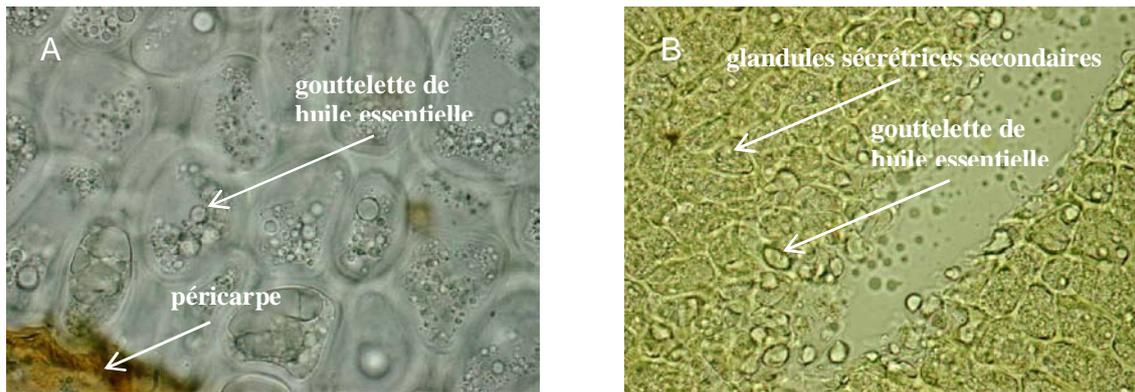


Figure III.1.2.2.1.1-2. Graine de carvi (*Carum carvi* L.) avant l'hydrodistillation (réactif de Gazet) par observation en microscopie photonique. A) coupe transversale (100X40) qui permet observer d'un côté le péricarpe et B) intérieur au coeur de la graine (100X10)

En accord avec Svoboda et Greenaway (2003) et Bouwmeester et col. (1995) nous observons que la localisation des glandules sécrétrices est à l'intérieur de l'espace intercellulaire.

Les figures III.1.2.2.1.1-3 à la figure III.1.2.2.1.1-9 montrent différentes coupes de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) en microscopie à balayage électronique. Ces observations sont faites de un point externe jusqu'à l'intérieur. La première permet de visualiser les différentes couches qui constituent la graine. La deuxième est un rapprochement de côté gauche, celui-ci permettre l'observation du péricarpe, de glandules sécrétrices secondaires et aussi l'endosperme au centre. Les deux suivantes sont un rapprochement de chaque couche. La cinquième permet d'observer clairement les trois couches (l'endocarpe, le raphe et l'endosperme). Les deux dernières sont l'endosperme à rapprochement plus fort.

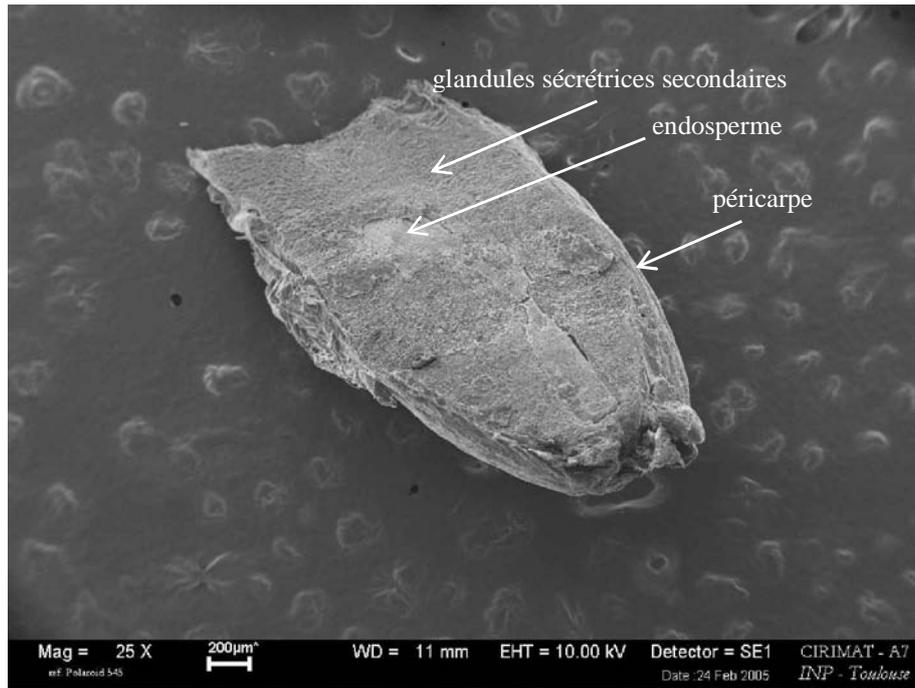


Figure III.1.2.2.1.1-3. Coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) 25X sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage.

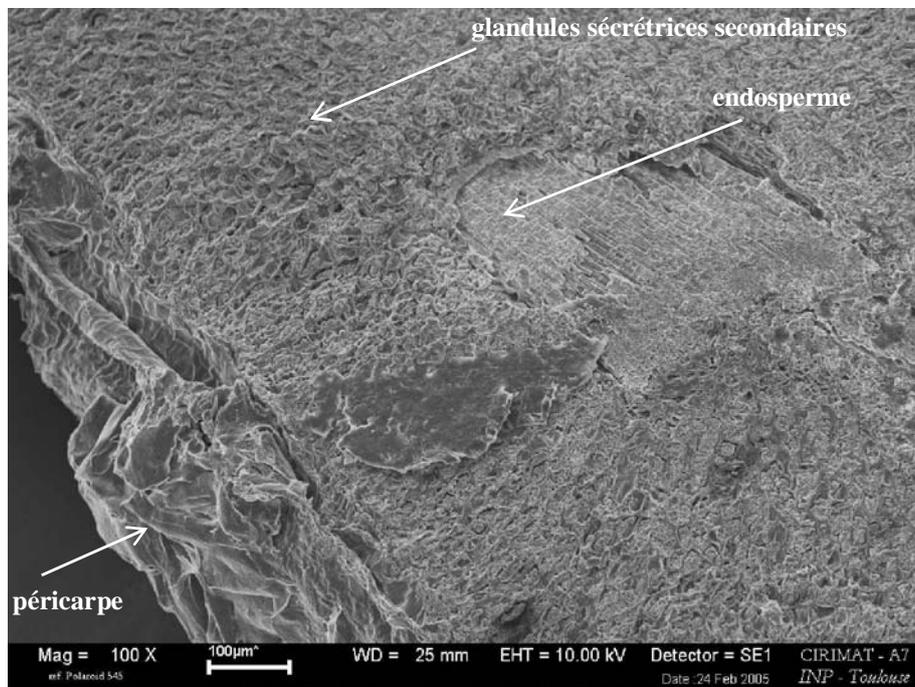


Figure III.1.2.2.1.1-4 Coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) 100X sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage

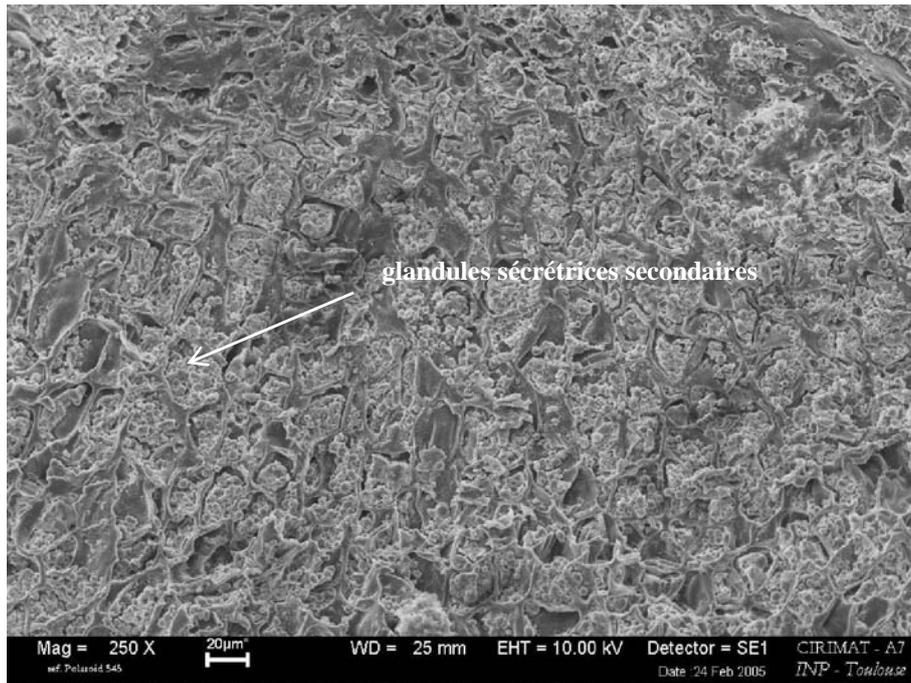


Figure III.1.2.2.1.1-5. Coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) 250X sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage

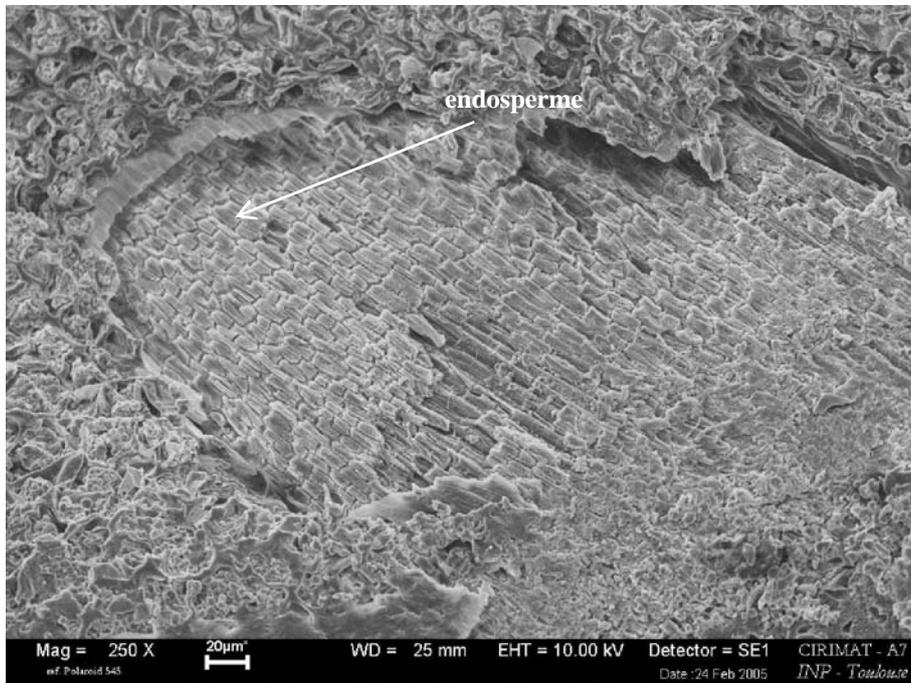


Figure III.1.2.2.1.1-6. Coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) 250X sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage

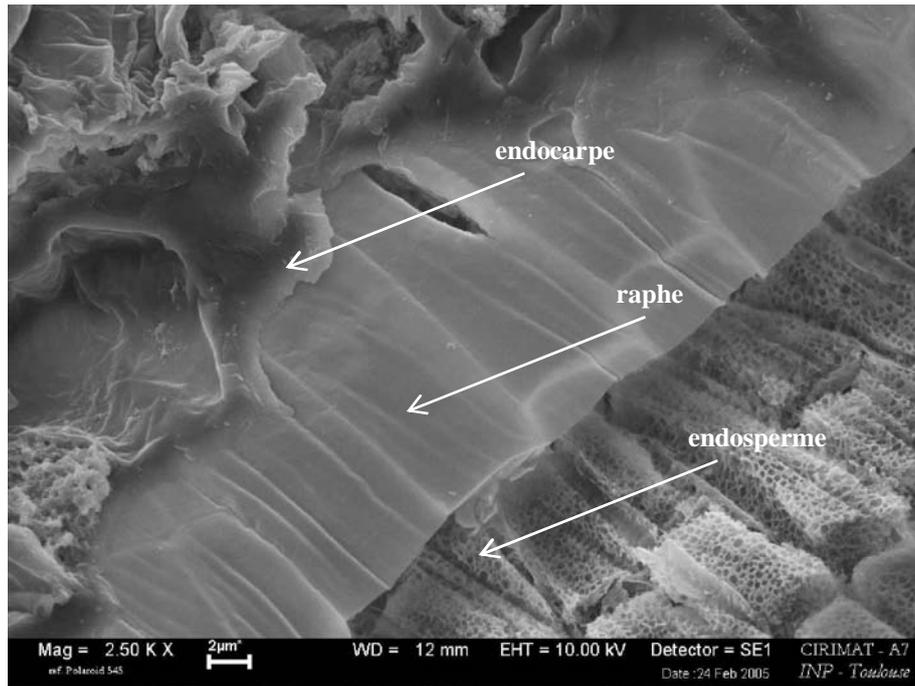


Figure III.1.2.2.1.1-7. Coupe au cœur de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) 2,50KX sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage

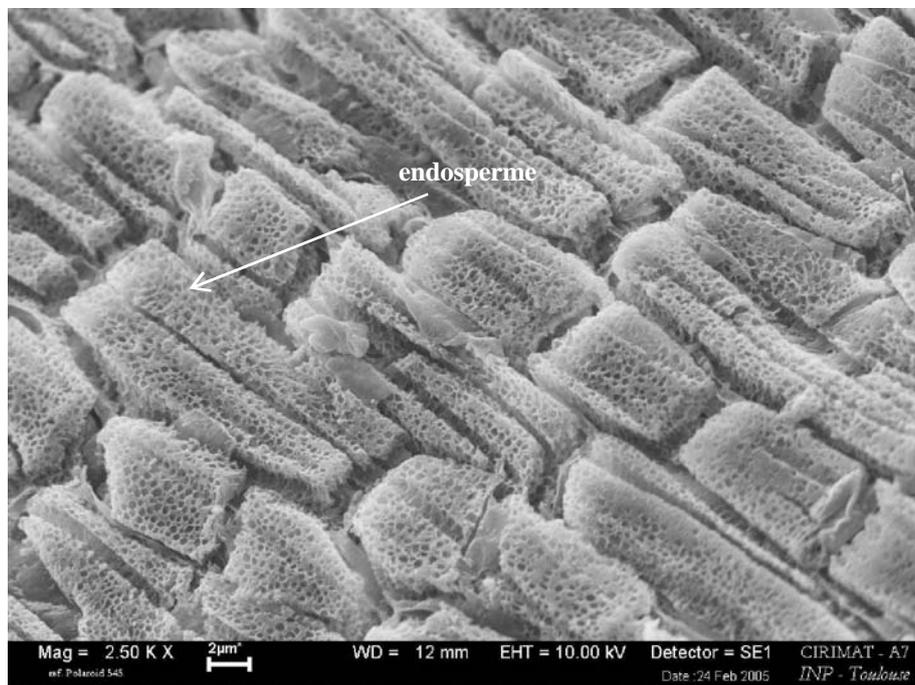


Figure III.1.2.2.1.1-8. Coupe au cœur de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) 2,50KX sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage

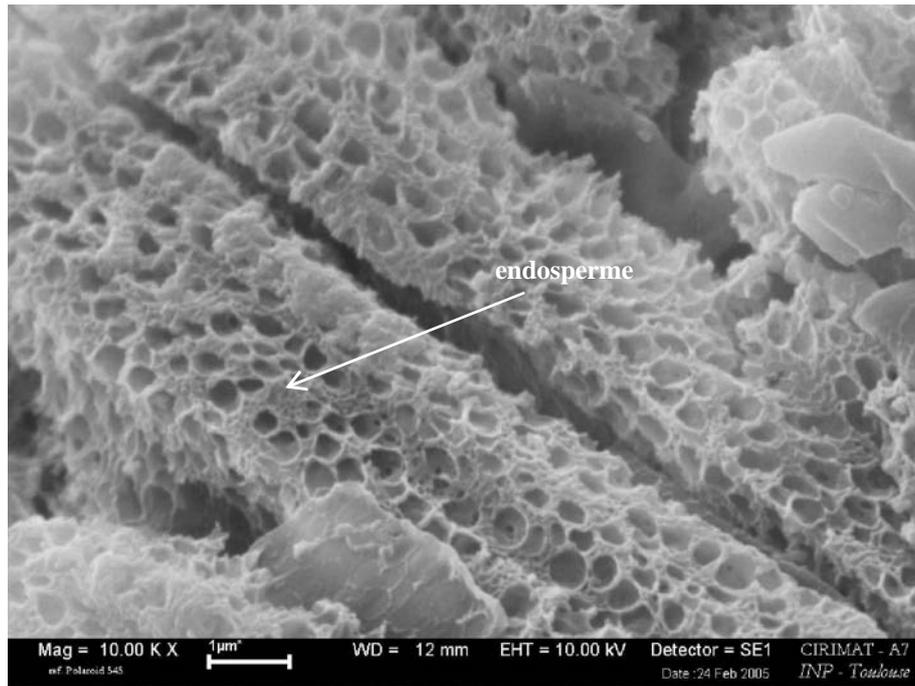


Figure III.1.2.2.1.1-9. Coupe au cœur (endosperme) de la graine de carvi (*Carum carvi L.*) 10 KX sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage

III.1.2.2.1.2 Propriétés d'absorption des graines de carvi

Les graines de carvi sont caractérisées par la détermination de leur densité apparente et de leur capacité d'absorption d'eau à température ambiante (tableau III.1.2.2.1.2-1). Ceci nous permettra délimiter le rapport pondéral graine/eau, et le niveau de chargement de l'hydrodistillateur lors des essais d'hydrodistillation. Nous avons déterminé que 3 kg de graines occupent un volume de $3,641 \pm 0,01$ L et que ce volume augmente de $1,030 \pm 0,015$ L après absorption de $2,611 \pm 0,01$ L d'eau suivant les conditions décrites dans le tableau III.1.2.2.1.2-1.

Tableau III.1.2.2.1.2-1. Caractéristiques physiques des graines de carvi (*Carum carvi L.*).

Paramètres	Donnés mesuré
Taux d'humidité (%)	8,15
Absorption d'eau (L/kg)	0,87
Densité apparente sans absorption	0,51
Densité apparente avec absorption	0,82
Taux de gonflement (%)	1,78

III.1.2.2.1.3 Effet de la puissance de consigne

La figure III.1.2.2.1.3-1 représente l'effet produit par la puissance de consigne sur la puissance fonctionnelle dans le réacteur en présence et en absence de solution conductrice à 6% de NaCl. Ceci nous permet de constater qu'une partie de l'énergie produite dans le milieu est générée par le générateur électrique, et l'autre quantité d'énergie par la conductivité électrique de la solution conductrice. Celle-ci joue un rôle déterminant sur l'échauffement de milieu lors de l'hydrodistillation. Ces observations sont en accord avec les résultats de Lucas en 1996. Au niveau de la puissance, la différence est plus élevée que pour la fréquence.

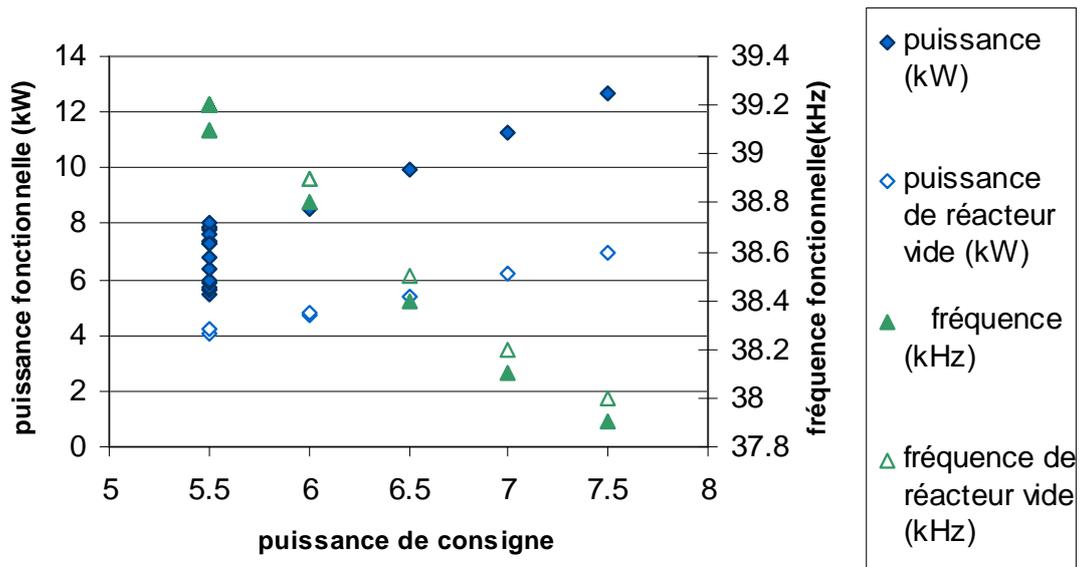


Figure III.1.2.2.1.3-1. Effet de la puissance de consigne sur la puissance et fréquence de fonctionnement de l'équipement avec et sans solution conductrice à 6% de NaCl

Dans les tableaux III.1.2.2.1.2-2 et III.1.2.2.1.2-3, on montre les paramètres identifiants et les conditions opératoires des essais réalisés à l'échelle pilote en hydrodistillation par chauffage par ITMD.

Tableau III.1.2.2.1.2-2. Conditions opératoires des essais développés à l'échelle pilote en hydrodistillation par chauffage par ITMD

essais	teneur NaCl ¹ (%)	volume de liquide ² (L)	graines ³ (kg)	R ⁴	taux de Chargement ⁵ (%)	cohobage	ajuste Volume ⁶ (L)	puissance consigne ⁷ (kW)	temps de distillation (min)
A) Durant la mise au point et les évaluations de l'équipement									
PAI	6	25	1,169	21,4	50,8	sans	sans	8	347
PBI	5	25	3,116	8,0	52,1	sans	sans	8	347
PCI	10	25	3,116	8,0	52,1	sans	sans	8 – 6	400
PDI	6	25	-	-	50,0	sans	sans	5 – 8	-
PEI	6	24	1,123	21,4	48,8	sans	sans	6	366
PFI	6	30	2,764	10,9	61,9	sans	sans	8 – 3	365
PGI	6	30	2,775	10,8	61,9	sans	sans	8,5 – 7	301
PHI	6	30	3,000	10,0	62,1	sans	sans	7	400
PJI	6	26	-	-	52,0	avec	sans	8,5 – 7	60
PKI	6	26	2,539	10,2	53,7	avec	sans	7	539
PMI	6	20	-	-	40,0	avec	sans	9,99 – 5	215
PNI	6	20	1,872	10,7	41,3	avec	sans	8,5 – 6	289
POI	6	20	1,851	10,8	41,3	avec	sans	8	273
PQI	6	30	-	-	60,0	avec	sans	6, 7, 8	-
PRI	12	30	-	-	60,0	-	-	8	-
PSI	12	30	-	-	60,0	sans	sans	8 – 2	-
PUI	6	30	-	-	60,0	sans	sans	7	90
PVI	6	30	-	-	60,0	sans	sans	9,9 – 6	26
PWI	6	30	-	-	60,0	sans	sans	8 – 0	81
PXI	3,5	30	-	-	60,0	sans	sans	7,5	132
B) Essais réalisés sur équipement pilote à configuration adaptée									
AI	6	30	3,000	10,0	62,1	sans	avec	7	420
BI	6	30	1,500	20,0	61,0	sans	avec	7,7	360
CI	6	30	1,489	20,1	61,0	sans	avec	7,5	360
DI	6	30	3,000	10,0	62,1	avec	sans	7,5	420
EI	6	30	3,000	10,0	62,1	sans	avec	7,5	420
FI	6	30	3,000	10,0	62,1	sans	avec	7,5	392
GI	6	30	4,500	6,7	63,1	sans	avec	7,5	420
HI	3,5	30	3,000	10,0	62,1	sans	avec	7,5	480

¹ g de NaCl pour 100 g d'eau, ² volumes de la solution saline, ³ quantité de graines à extraire, ⁴ rapport pondéral (matière végétale/eau), ⁵ rapport entre le volume utilisé et le volume utile pour 100, ⁶ ajuste de volume en cuve d'extraction, ⁷ co-extraction des eaux de condensation par le cyclohexane, ⁷ puissance en consigne de travail sur le générateur de courant d'ITMD.

Tableau III.1.2.2.1.2-3. Paramètres identifiants les essais réalisés à l'échelle pilote en hydrodistillation par chauffage par ITMD

 Essais ($\delta\alpha\beta$) Paramètres principaux relevés et/ou opérations caractéristiques des essais

A) Durant la mise au point et les évaluation de l'équipement

PAI	Première extraction d'huile essentielle, présence de fuites dans le système de distillation
PBI	Arrêt d'hydrodistillation à cause de problème d'évacuation dans le drainage du laboratoire
PCI	Présence de fuites dans le système et de reflux en colonne de distillation
PDI	Evaluation de l'hydrodistillation avec une deuxième colonne et son condensateur
PEI	Présence de fuites dans col de signe et joints
PFI	Cohobage d'eau aromatique par vidange manuellement, présence de fuites dans le système, extraction complète durant 4 jours
PGI	Au début d'essai présence de quelques fuites par surpression produit par ébullition très violente
PHI	Cohobage d'eau aromatique par vidange manuellement, suivi de la cinétique complète et prélèvement horaire durant 2 jours.
PJI	Arrête par défaut de l'ITMD au début de l'évaluation de la possibilité de re-circulation des eaux aromatiques avec une pompe
PKI	Problème en pompe péristatique, développement d'hydrodistillation pendant 4 jours.
PMI	Evaluation de la puissance maximale de travail en ITMD
PNI, POI	Idem PBI, extraction durant 2 jours.
PQI	Suivi du débit de distillation à différente puissance en consigne dans l'ITMD
PRI	Evaluation de la réponse de travail d'ITMD avec une solution électrolyte de 12% NaCl (ébullition super violente)
PSI	Mesure du débit de distillation d'une solution électrolyte à 12% NaCl (ébullition super violente)
PUI	Mesure de température de distillation et conductivité d'une solution électrolyte de 6% NaCl à puissance constante
PVI	Arrête par défaut d'ITMD pendant l'évaluation de la possibilité de travailler à une puissance maximale
PWI	Après réparé l'appareil, la puissance permet jusqu'à 7,5 kW comme puissance maximale de travail
PXI	Evaluation de la réponse de l'ITMD avec une solution électrolyte de 3,5% NaCl.

B) Essais réalisés sur équipement pilote à configuration adaptée

AI, BI	Suivi et prélèvement horaire de la cinétique complète
CI	Hydrodistillation complète sans prélèvement horaire
DI, EI, FI,	Idem AI, BI
GI, HI	

δ "P" = phase préliminaire de l'étude (essais abouti), α = identification de l'essai, β = codification de l'équipement dans le quel l'opération est réalisée: L (hydrodistillation à l'échelle laboratoire), I (pilote chauffé par ITMD) et T (pilote industriel "Tournaire").

La figure III.1.2.2.1.3-2 montre l'effet de la puissance de consigne (6 kW) sur la puissance, fréquence et température de fonctionnement généré dans le milieu lors du suivi de l'essai PHI. Ceci nous permet d'observer l'évolution et homogénéité de la température fonctionnelle dans le milieu. Au début d'échauffement jusqu'à l'ébullition du milieu, la température, la puissance et la fréquence opérationnelle évoluent au cours du temps. Après l'ébullition, la puissance de consigne baisse, la suite le système devient stable.

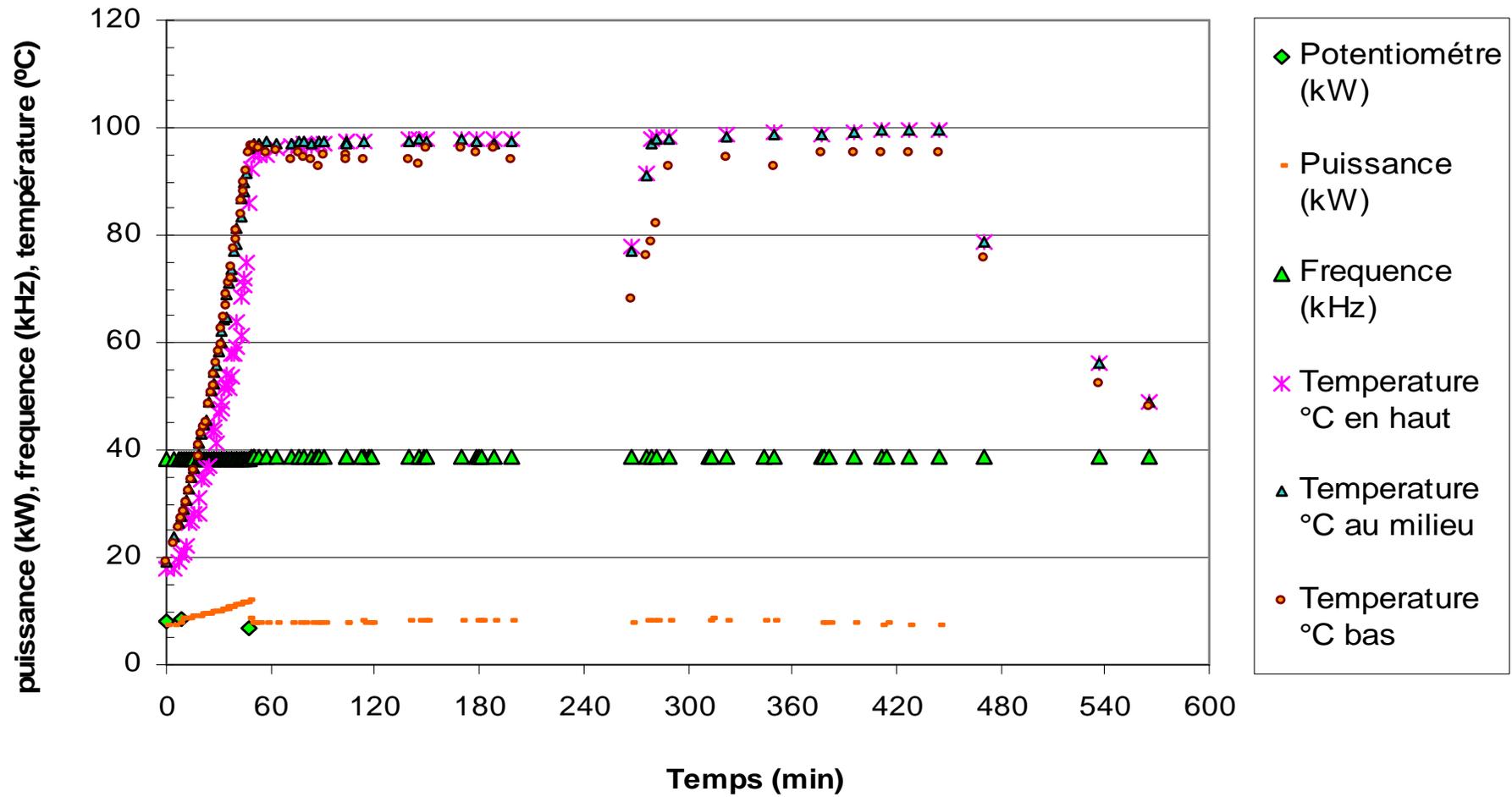


Figure III.1.2.2.1.3-2 Effet de la puissance de consigne (potentiomètre) sur le relevé de puissance, fréquence et température de fonctionnement lors le suivi d'essai PHI. Les graines sont submergées dans la solution au début de chauffage.

III.1.2.2.1.4 Hydrodistillation par ITMD avec système de cohobage

L'évaluation de l'effet de cohobation des eaux aromatiques a été étudiée dans le cas des essais PHI, PKI et DI. Les conditions opératoires et paramètres déterminants des essais ont été donnés dans les tableaux III.1.2.2.1.2-2 et III.1.2.2.1.2-3.

La figure III.1.2.2.1.4-1 présente les résultats des essais PHI, PKI et DI obtenus en réacteur par ITMD à partir de graines de carvi. On constate que les meilleurs résultats sont obtenus par la mise en œuvre du système de pompage beaucoup plus précis et régulier qu'un cohobage manuel.

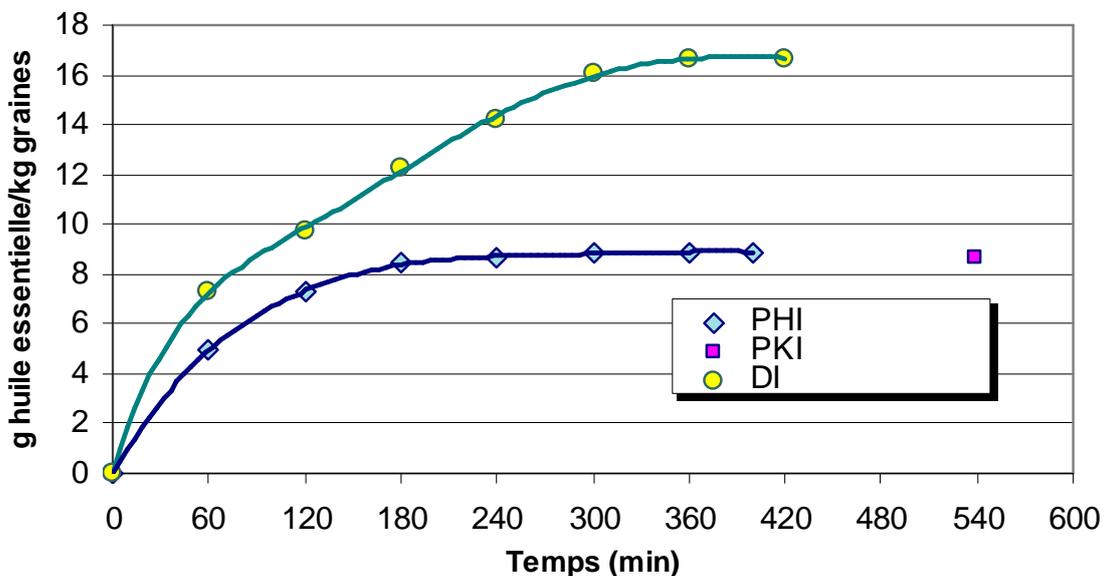


Figure III.1.2.2.1.4-1. Cinétique d'hydrodistillation par ITMD directe à R=10 et 6% de NaCl avec cohobage. PHI : cohobage manuel, PKI : cohobage par pompe/sans prélèvement horaire, DI : suivi de cinétique de distillation avec prélèvement horaire et cohobage fait par la pompe.

Tableau III.1.2.2.1.4-1 Rendement des huiles essentielles hydrodistillées par ITMD

essais	teneur NaCl (%)	volume solvant (L)	R ¹	cohobage	ajustement du volume ² (L)	temps d'extraction (min)	rendement d'huile essentielle (%)			extrait total
							hydrodistillation décantée	rehydrodistillation		
							graines résiduelles + surnageant	eau aromatique		
PGI	6	30	10,8	sans	sans	301	0,77 (40)	0,66 (34)	0,51 (26)	1,94 (100)
PHI	6	30	10	sans	sans	400	0,88 (59)	0,40 (27)	0,20 (14)	1,48 (100)
PKI	6	26	10,2	avec	sans	539	0,87 (63)	0,38 (28)	0,13 (9)	1,38 (100)

R¹ matière végétale/eau, ² ajuste de volume en cuve d'extraction, les valeurs en parentes est l'équivalence en pourcentage relatif au total d'huile essentielle recueilli par hydrodistillation chauffe par ITMD

Tableau III.1.2.2.1.4-2. Composition de l'huile essentielle de carvi en limonène et carvone au cours de l'hydrodistillation par ITMD pour l'ensemble des essais préliminaires

Essais	molécule analysée	composition ¹ de huile essentielle en fonction de temps de prélèvement (min)						
		60	120	180	240	300	360	420
PAI	limonène (%)	-	-	-	-	-	0,00	-
	carvone (%)	-	-	-	-	-	91,23	-
PBI	limonène (%)	-	-	-	-	-	-	-
	carvone (%)	-	-	-	-	-	-	-
PCI	limonène (%)	12,79	12,64	13,52	15,50	18,05	20,15	22,41
	carvone (%)	80,97	81,80	80,86	78,27	75,17	74,47	71,37
PEI	limonène (%)	-	-	-	-	-	-	2,48
	carvone (%)	-	-	-	-	-	-	83,80
PFI	limonène (%)	-	-	-	-	-	-	7,90
	carvone (%)	-	-	-	-	-	-	78,81
PGI	limonène (%)	-	-	-	-	7,90	-	-
	carvone (%)	-	-	-	-	90,35	-	-
PHI	limonène (%)	3,85	6,3	7,37	8,67	9,39	7,09	6,31
	carvone (%)	78,66	76,12	74,07	71,12	67,98	71,4	71
PKI	limonène (%)	-	-	-	-	-	-	7,19
	carvone (%)	-	-	-	-	-	-	73,74
PNI	limonène (%)	-	-	-	-	3,94	-	-
	carvone (%)	-	-	-	-	79,44	-	-
POI	limonène (%)	4,66	7,03	-	-	-	-	-
	carvone (%)	73,88	73,34	-	-	-	-	-

¹ composition quantitative des 2 composés majoritaires déterminé au GC/FID par étalonnage externe.

Les résultats des essais PHI et PKI obtenus en unité par ITMD montrent un rendement similaire au niveau des huiles essentielles décantées. L'essai PHI montre 0,88% de rendement des huiles essentielles décantées contre 0,87% des huiles essentielles décantées obtenus de l'essai PKI. Cependant le rendement total montre de différence (tableau 1.2.2.1.4-1).

La teneur en limonène et carvone dans la figure III.1.2.2.1.4-2 montre la différence qualitative des huiles essentielles en cohobage manuel (PHI) et cohobage semi automatique (DI). Le comportement pendant les premières 6 heures est comparable aux résultats reporté par Zeller (1851) et Koedam (1982). La teneur de la carvone présente une réduction et le limonène augment en fonction au temps.

Donc on constate qu'il est possible d'hydrodistiller les huiles essentielles dans le système assistée par ITMD.

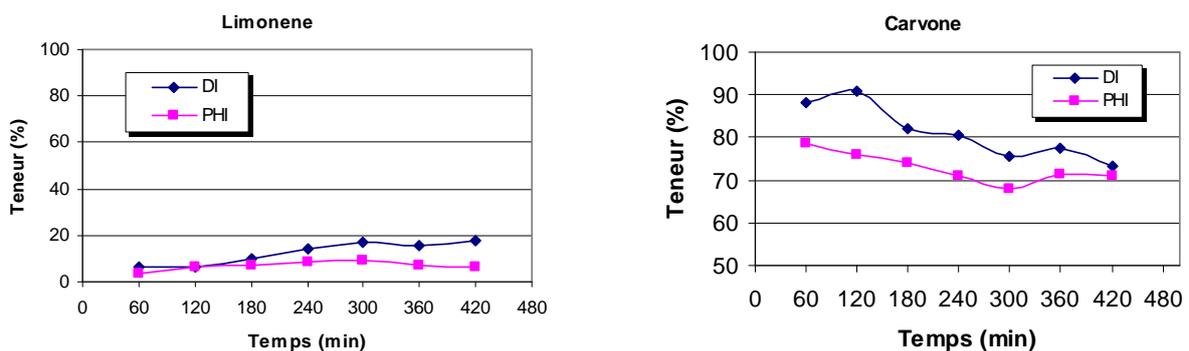


Figure III.1.2.2.1.4-2. Composition chimique lors de l'hydrodistillation par ITMD avec cohobage de l'essai PHI (cohobage manuel) et DI (cohobage semi automatique).

III.1.2.2.1.5 Réponse de l'ITMD à différentes teneurs de chlorure de sodium (NaCl)

III.1.2.2.1.5.1 Vitesses d'échauffement du milieu

La vitesse d'échauffement des solutions conductrices est une fonction de la teneur de NaCl, mais aussi de la puissance de consigne. L'essai PXI (figure III.1.2.2.1.5-1) a été mené à la teneur de 3,5 % de NaCl et le temps nécessaire pour atteindre le point d'ébullition est de 90 minutes. Les essais AI (figure III.1.2.2.1.5-2), PCI (figure III.1.2.2.1.5-3), PRI (figure III.1.2.2.1.5-4) ont été menés à 6, 10 et 12% de NaCl respectivement. Ils atteignent les points d'ébullition 45, 30 et 18 minutes.

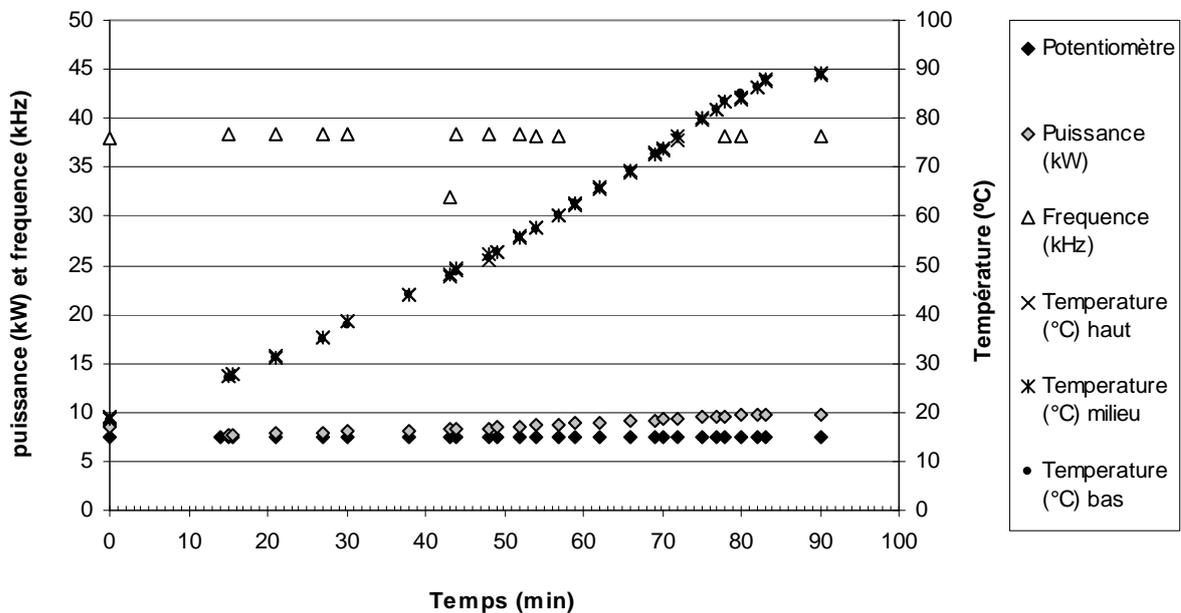


Figure III.1.2.2.1.5-1. Cinétique d'échauffement en solution à 3,5% de NaCl (essai PXI).

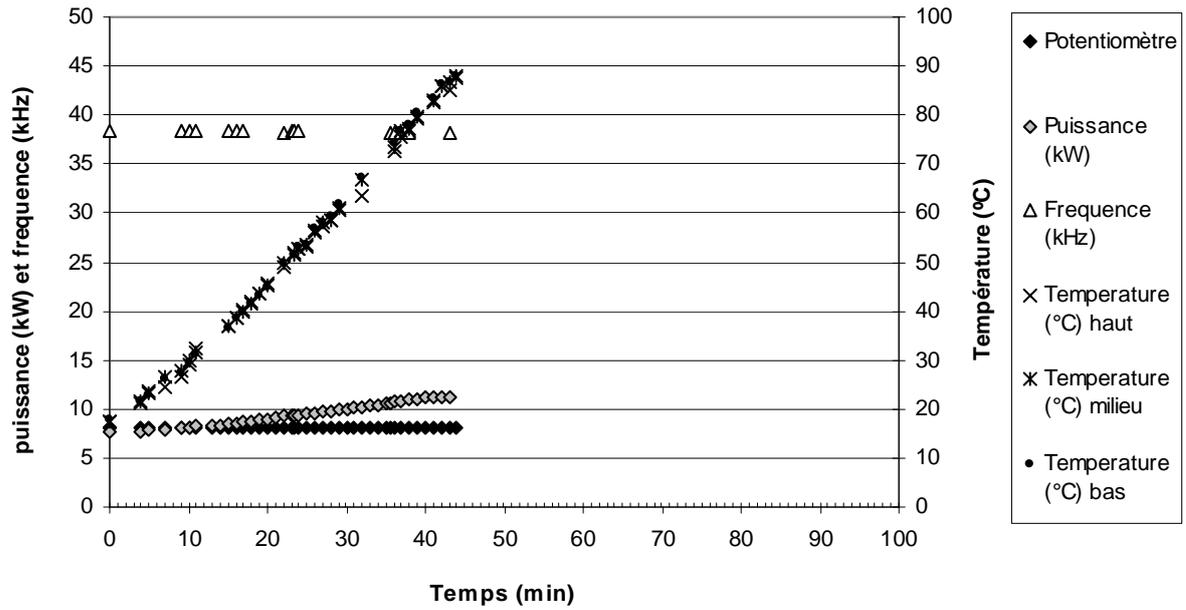


Figure III.1.2.2.1.5-2. Cinétique d'échauffement de solution électrolyte de 6% NaCl (essai AI) sur l'ITMD

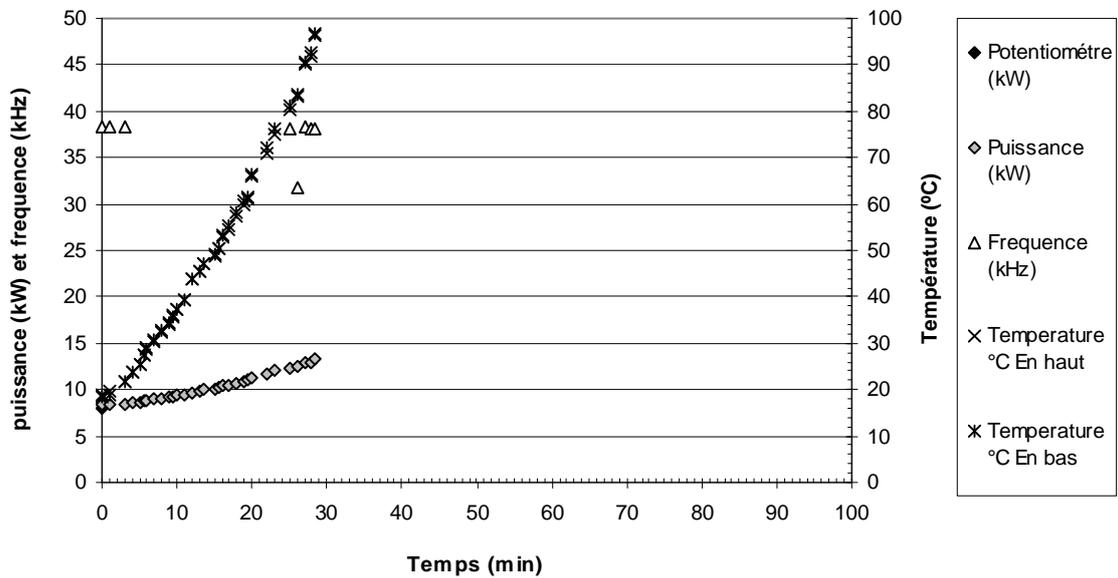


Figure III.1.2.2.1.5-3. Cinétique d'échauffement de solution électrolyte de 10% NaCl (essai PCI) sur l'ITMD

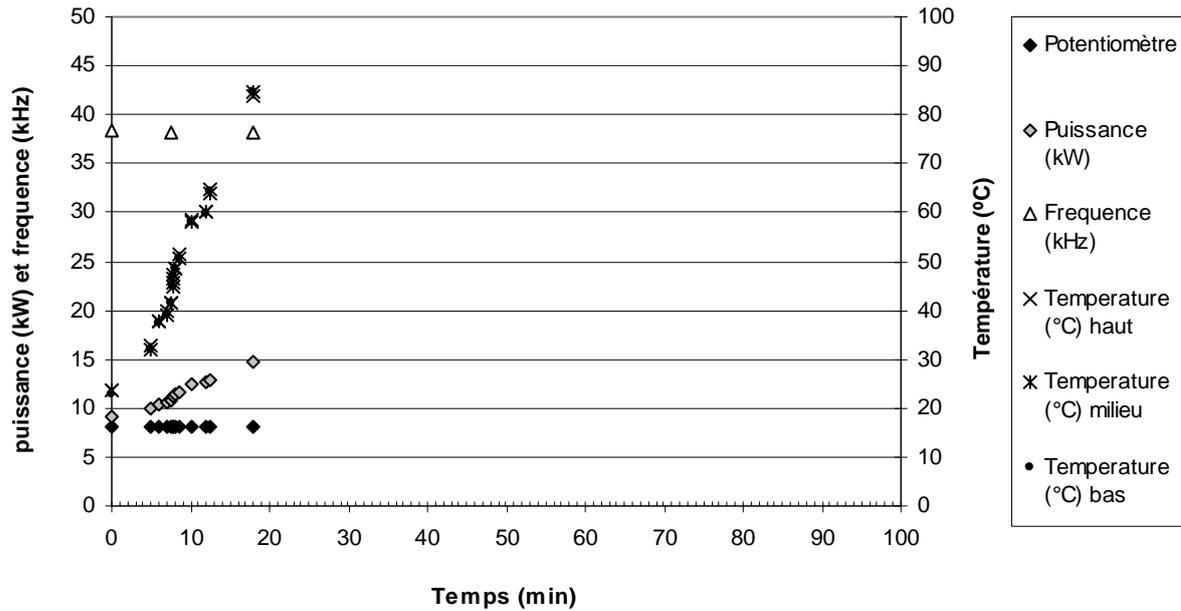


Figure III.1.2.2.1.5-4. Cinétique d'échauffement de solution électrolyte de 12% NaCl représentée dans l'essai PRI sur l'ITMD

Au cours de l'essai PRI l'ébullition s'emballa violemment. Le temps de chauffage pour PRI est très rapide mais ne permet pas une maîtrise du processus. Par contre PXI est trop lente, la solution ayant une teneur de 3,5% en NaCl. Par conséquent, le meilleur compromis dans nos conditions de travail est une solution à 6% de NaCl, qui porte le temps d'atteinte du point d'ébullition à environ 45 minutes.

La figure III.1.2.2.1.5-5 compare la puissance et la fréquence suivies lors de l'hydrodistillation sous ITMD pour les essais AI et PCI menés à 6% et 10% de NaCl à une puissance de 7 kW. Ces résultats indiquent une vitesse d'échauffement de la solution plus grande aussi à 10% de NaCl. Dans ce cas la température finale est plus élevée 95°C contre 87°C pour l'essai AI. La figure

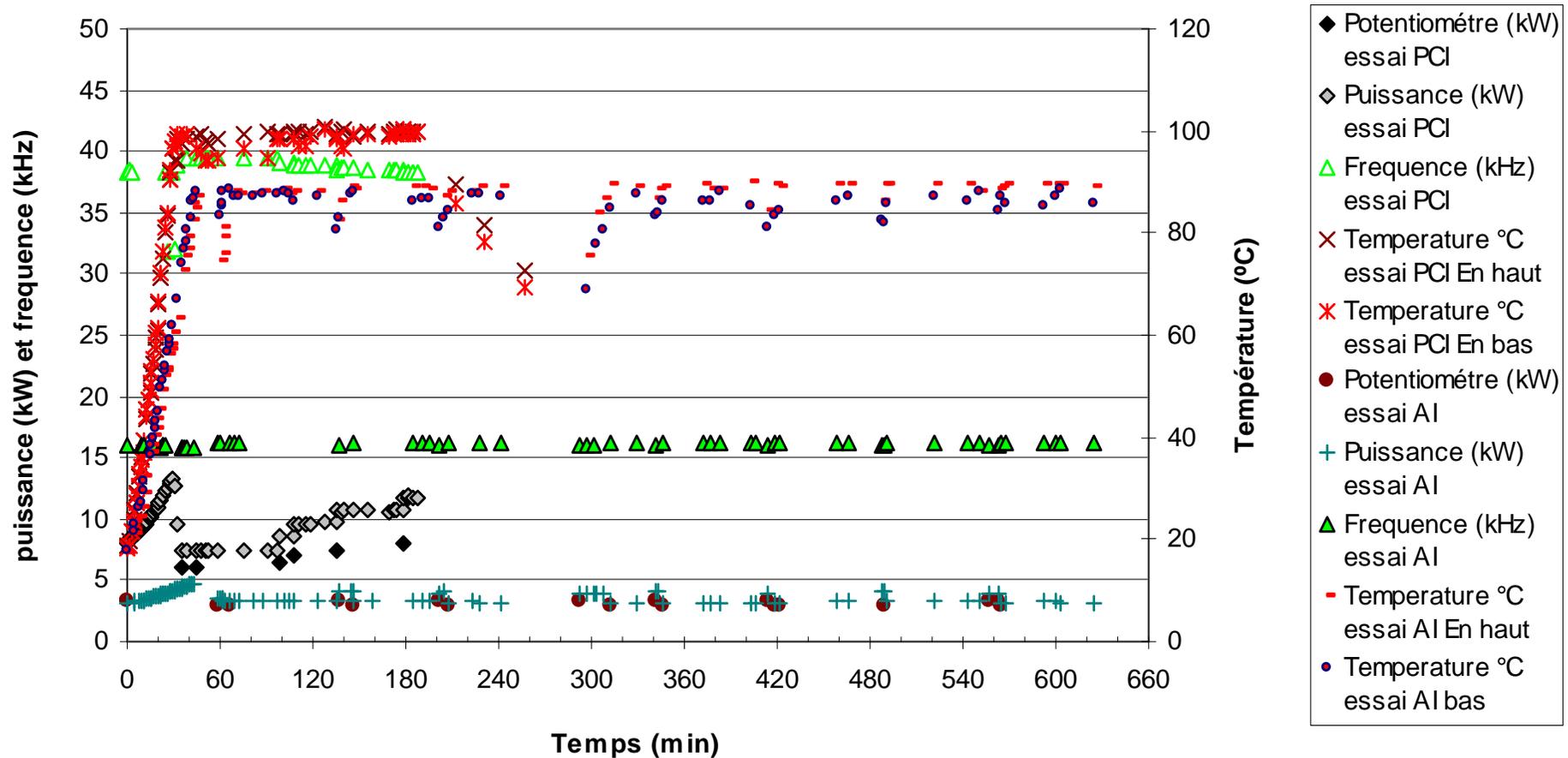


Figure III.1.2.2.1.5-5. Comparaison entre la puissance et fréquence suivies lors l’hydrodistillation sous ITMD des essais AI et PCI à 6% et 10% de NaCl à un valeur de R de 10 et 8 respectivement.

III.1.2.2.1.5-6 montre qu'il existe une relation linéaire entre la température et la conductivité électrique du milieu d'extraction dans le cas de l'hydrodistillation par ITMD. Ces observations sont en accord avec les résultats de Jean Lucas en 1996.

Par ailleurs ces résultats nous permettent de comparer la linéarité de l'essai PUI avec l'essai mené dans le système conventionnel à l'échelle laboratoire (figure III.1.2.2.1.5-6).

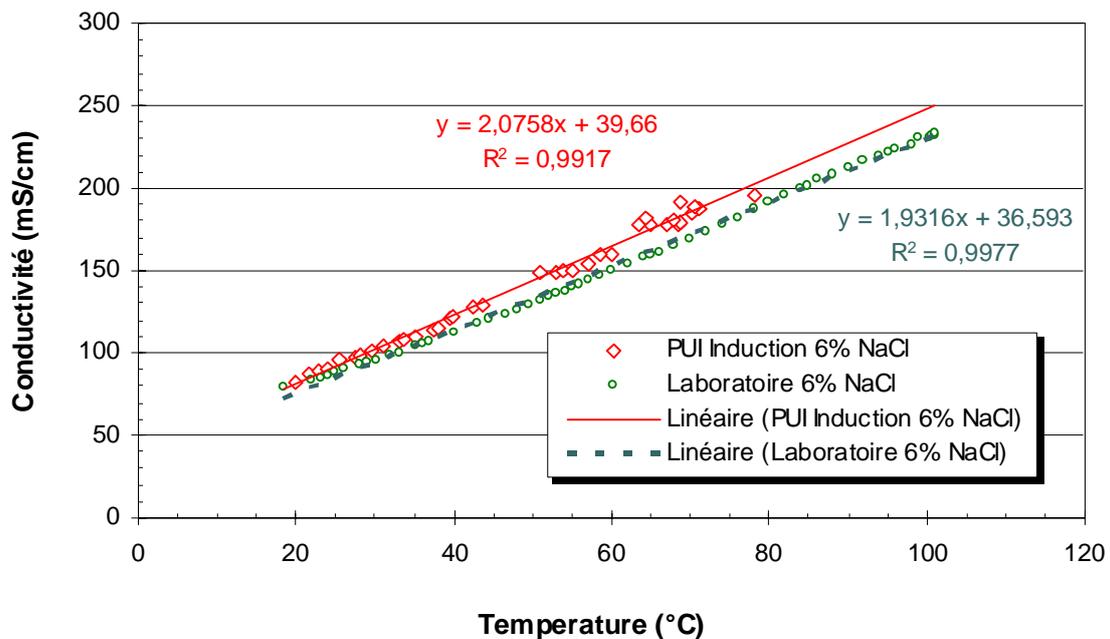


Figure III.1.2.2.1.5-6. Relation entre la température et la conductivité électrique de la solution à 6% de NaCl au cours de l'hydrodistillation par ITMD, pour une puissance constante de 7 kW dans le cas de l'essai PUI et à l'échelle laboratoire

III.1.2.2.1.5.2 Débit d'hydrodistillation/apport énergétique

Le système considéré fonctionne à pression atmosphérique. La figure III.1.2.2.1.5-7 montre l'influence de l'apport énergétique sur le débit de distillation pendant le suivi de l'essai PQI. La teneur de la solution conductrice est de 6% de NaCl pendant tout l'essai. Ainsi, la puissance de 6 kW permet un débit de distillation d'environ 1,5 L/h. En revanche une augmentation de 1 kW va aussi incrémenter proportionnellement le débit d'un litre. À 7 kW sont distillés environ 2,5 L /heure de distillat.

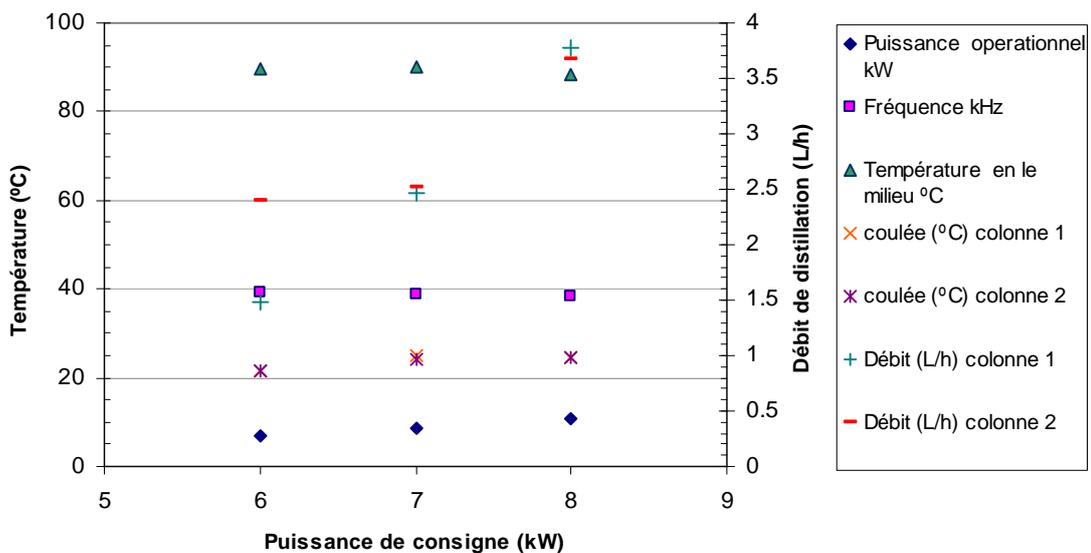


Figure III.1.2.2.1.5-7. Influence de l'apport énergétique (puissance de consigne) sur le débit de distillation pendant la suivi de l'essai PQI, pour une solution conductrice à 6% de NaCl

Naturellement, il y a une relation avec la température du milieu (figure III.1.2.2.1.5-8) avec la température d'entraînement de la vapeur qui est décrite comme la température des colonnes 1 et 2. On confirme que le débit d'hydrodistillation est directement lié à l'apport énergétique.

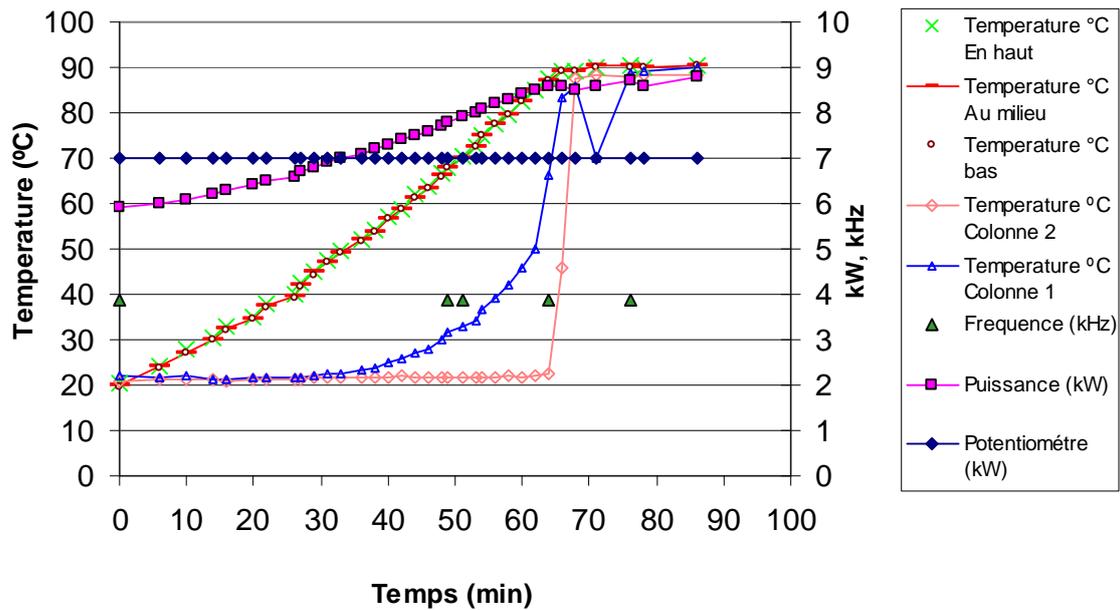


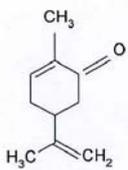
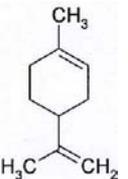
Figure III.1.2.2.1.5-8. Evolution de la température du milieu d'extraction (haut, milieu et bas du cuve) et des colonnes de distillation pour l'essai PUI (puissance de consigne 7 kW/teneur en NaCl de 6%)

III.1.2.2.1.5.3 Aspect qualitatif et quantitatif

L'utilisation du NaCl est indispensable dans le procédé d'hydrodistillation par ITMD. Deux cas sont possibles :

- L'entraînement par co-distillation de nouvelles extraites chlorées ou sodées
- L'hydrolyse partielle ou totale des composés d'origine (tableau III.1.2.2.1.5-1).

Tableau III.1.2.2.1.5-1 Molécules majeures dans la graine de carvi

Nom	Structure	Formule	Poids moléculaire	No. CAS	Point d'ébullition
carvone		$C_{10}H_{14}O$	150,22	2244-16-8	227,5 °C
limonène		$C_{10}H_{16}$	136,24	5989-27-5	175°C

Si on analyse les eaux aromatiques obtenues lors de l'hydrodistillation pour l'essai PHI, les résultats indiquent 1,1 mg/L de Na^+ comme teneur maximale, mais la moyenne est de 0,4 mg/L pendant toute l'hydrodistillation (figure III.1.2.2.1.5-9).

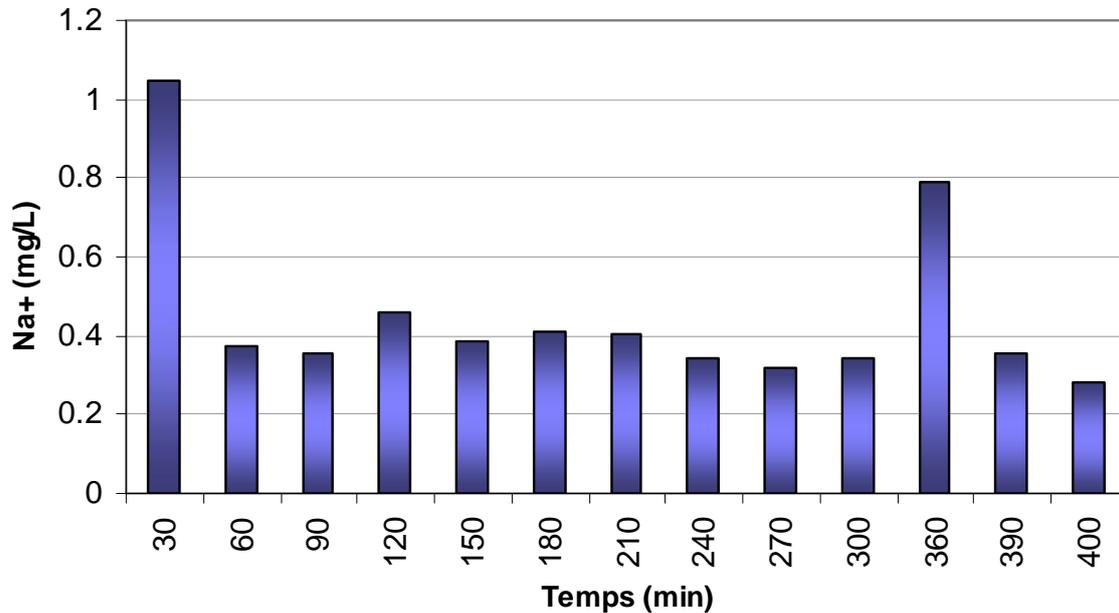


Figure III.1.2.2.1.5-9. Mesure de la teneur en Na^+ par spectroscopie d'absorption atomique dans l'eau aromatique de l'essai PHI lors l'hydrodistillation par ITMD.

La conductivité électrique ne dépasse pas $70 \mu\text{S}/\text{cm}$ (figure III.1.2.2.1.5-10). En comparaison la conductivité de l'eau desionisée produite au laboratoire est de $5,9 \mu\text{S}/\text{cm}$, laquelle a été utilisée pour la préparation du milieu conducteur. La conductivité de l'eau potable est de $224 \mu\text{S}/\text{cm}$ données qui coïncident avec celles rapportées par Tertykh et Rynda (2001) ; Spiegler (1977).

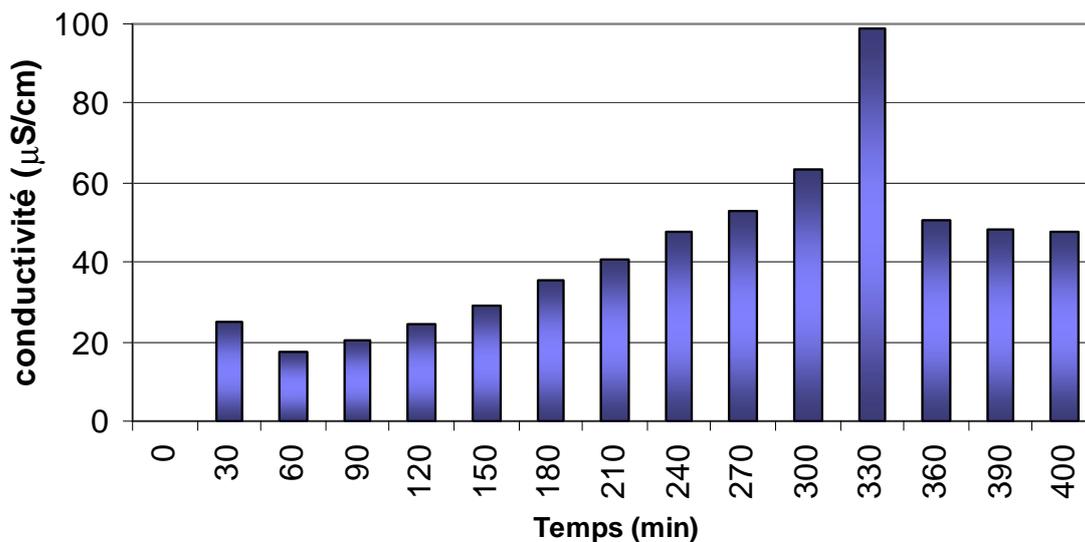


Figure III.1.2.2.1.5-10. Mesure de la conductivité de l'eau aromatique au cours de l'essai PHI

Dans une première approche à l'hydrodistillation par ITMD de la graine de carvi a été également impossible d'aboutir à résultats quantitatifs fiables. L'adaptation du réacteur en hydrodistillateur est complexe du fait de la compatibilité nécessaire des matériaux choisis avec l'induction. Le premier essai « complet » en termes de cinétique nous a conduit à un rendement inférieur à 2% (Tableau III.1.2.2.1.4-1), alors que l'hydrodistillation à l'échelle laboratoire a abouti à 2,8% d'huile essentielle pour l'essai PQL (tableau III.1.2.1-3).

Afin de déterminer si les 2% de rendement sont dus à une cinétique inachevée ou à des pertes, la composition chimique des huiles essentielles des eaux de condensation et du milieu résiduel a été étudiée. Dans cet objectif, une deuxième hydrodistillation a été réalisée appelée « rehydrodistillation ». Cette

rehydrodistillation a été faite à l'échelle laboratoire, à partir des deux sous-produits de l'hydrodistillation :

- a) Le milieu résiduel contenant dans la cuve d'extraction graines et surnageant.
- b) Les eaux aromatiques décantées et séparées des huiles essentielles.

Dans le cas de l'évolution de la composition de l'huile essentielle au cours de la distillation la composition de l'huile essentielle en le limonène et carvone. Suit l'hypothèse de Von Rechenberg en Koedam (1982) : la carvone qui possède une température d'ébullition de 227,5 °C distille avant le limonène dont la température d'ébullition est de 175°C, ceci est dû au fait que la carvone est plus polaire, elle diffuse dans le milieu plus rapidement. Pendant la cinétique d'essai PHI (Tableau III.1.2.2.1.5-3) le limonène augmente et la carvone diminue jusqu'à ce que la fraction d'essence directement exposée à la vapeur soit épuisée.

III.1.2.3 Conclusion

La différence des rendements en huiles essentielles extraites à l'échelle laboratoire aux différents rapports pondéraux est quasiment insignifiante.

Par ailleurs, les analyses chimiques effectuées à partir des huiles essentielles distillées ne montrent pas clairement une relation avec une variation du rapport pondéral.

La difficulté pour extraire les huiles essentielles à l'échelle laboratoire augmente avec la concentration en NaCl de la solution conductrice. Aussi la différence se fait plus grande entre les cinétiques à rapport pondéral plus fort.

D'un point de vue qualitatif, la concentration en limonène dans l'huile essentielle finale diminue avec l'augmentation en NaCl. C'est l'inverse pour la carvone.

Les résultats obtenus par la méthode classique à l'échelle laboratoire en milieu NaCl nous ont permis de déterminer les paramètres préliminaires pour réaliser l'hydrodistillation par ITMD (rapport pondéral de 10, teneur en NaCl de 6%).

La localisation des glandules sécrétrices des huiles essentielles est dans l'espace intercellulaire. Ces observations sont en accord avec Svoboda et Greenaway (2003).

La caractérisation physique des graines de carvi nous a permis de connaître que 3 kg de graines après l'absorption de $2,61 \pm 0,01$ L d'eau augmente 1,030 L.

Le chlorure de sodium utilisé comme solution conductrice pour l'hydrodistillation par ITMD n'a pratiquement pas d'effet détecté sur le plan qualitatif en accord avec les analyses faites par spectrométrie d'absorption atomique dans l'eau aromatique.

Après cette première phase exploratoire sur 3 matières premières et la méthode d'extraction étant donné le peu de connaissances relatif au fonctionnement du réacteur à ITMD, nous avons choisi d'explorer l'extraction des huiles essentielles de carvi. Ce choix se justifie par la simplicité de la composition de l'huile, la disponibilité de la matière première, et d'un point de vue logistique par la présence au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle d'une unité industrielle d'hydrodistillation permettant de faire des comparaisons à l'échelle pilote.

III.2 Mise en œuvre de l'hydrodistillation chauffée par ITMD

III.2.1 Étude de l'hydrodistillation classique à l'échelle

laboratoire

Les premiers rendements en huiles essentielles obtenus par hydrodistillation assistée par induction thermomagnétique directe (ITMD) sont déjà donnés dans la phase exploratoire. Dans cette section on va présenter l'étude intégrale de l'effet de la présence et l'absence de système de cohobation des eaux aromatiques en prévision de manipulations similaires sous ITMD.

Dans les figures III.2.1-1 et III.2.1-2 sont représentées les cinétiques de l'hydrodistillation des graines de carvi (*Carum carvi L.*) avec et sans cohobage des eaux aromatiques. La figure III.2.1-1 montre les courbes de distillation produites lors de l'extraction par une solution de 0% de NaCl. Après 480 minutes on a un rendement de distillation de 30 g d'huile essentielle par kg de graines avec cohobage des eaux aromatiques. Par contre ce rendement est de 19 g d'huile essentielle par kg de graines extraites sans cohobage. Sur la figure III.2.1-2 on peut voir les cinétiques menées à 6% de NaCl. Celles-ci présentent une réduction d'environ de 5% des huiles essentielles en comparaison avec les cinétiques menées à 0% de NaCl. Ces essais mettent en évidence la baisse de production d'huile essentielle en présence de NaCl. Si l'on observe l'effet du cohobage des eaux aromatiques sur la production des huiles essentielles dans l'hydrodistillation à l'échelle laboratoire, on peut voir après la première heure de distillation sans cohobage, une chute de la production d'huile essentielle de

50% environ, réduisant le rendement de 9,7 à 4,5 g de essence par heure par kg de graine de carvi. On constate que la cohobation des eaux aromatiques augmente la vitesse de distillation des huiles essentielles. Ces résultats sont en accord à ceux rapportés par Kiran et col. (2005); ainsi que par Ganou (1993).

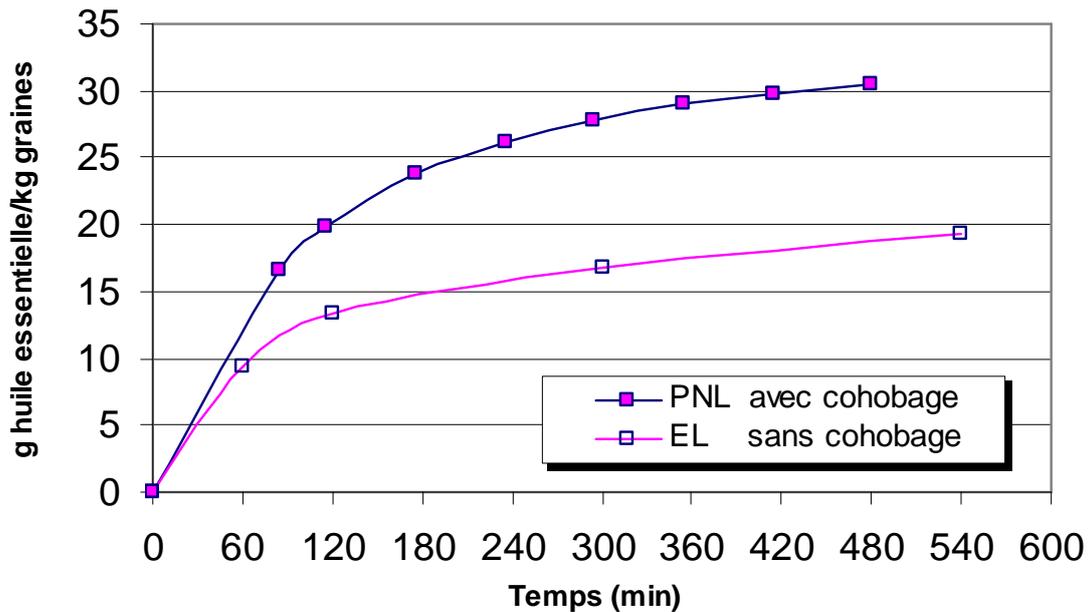


Figure III.2.1-1 Cinétiques de hydrodistillation à l'échelle laboratoire avec (PNL) et sans (EL) cohobage à 0% de NaCl et une valeur de R égal à 10.

Les deux expériences sont faites à l'échelle laboratoire, l'essai BL est en simulation avec le système d'induction. C'est-à-dire, sans cohobage, avec ajustement de volume de liquide et sans réfrigérant secondaire. Cependant on constate également qu'un réfrigérant secondaire à la sortie de vapeurs n'a pratiquement pas d'effet observable sur la vitesse de distillation (figure III.2.1-3).

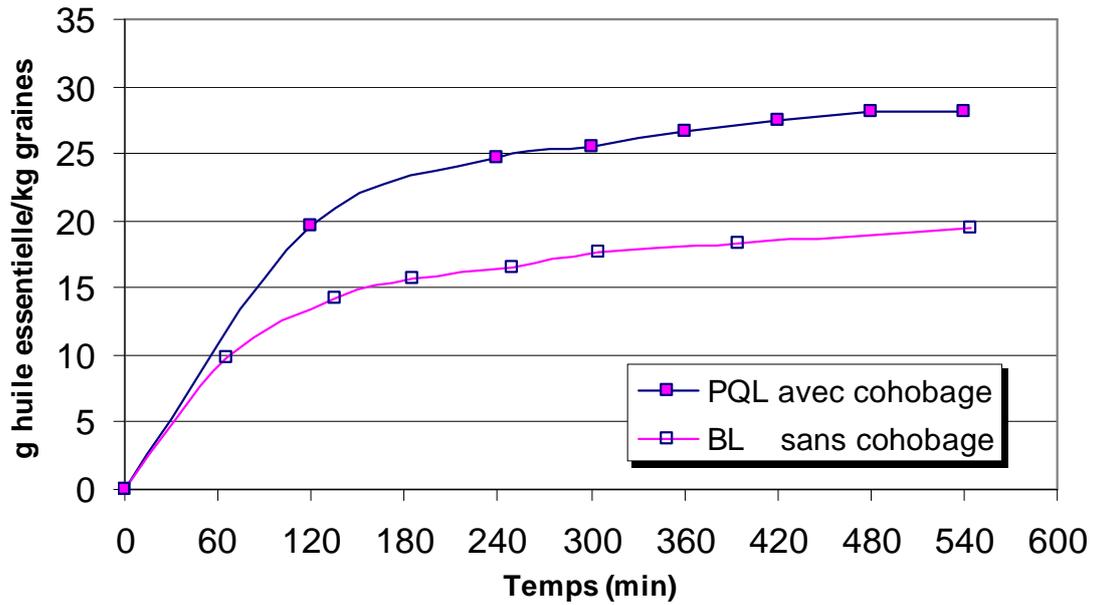


Figure III.2.1-2. Effet de cohobage à 6% NaCl et R=10 en cinétiques de hydrodistillation à l'échelle laboratoire.

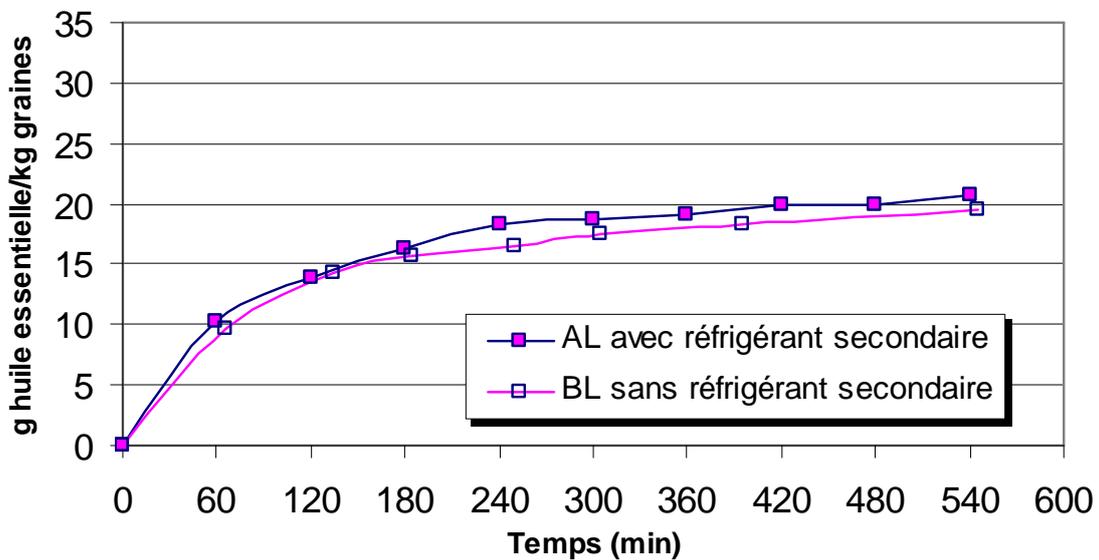


Figure III.2.1-3. Cinétiques de l'hydrodistillation à l'échelle laboratoire avec et sans réfrigérant secondaire à la sortie de vapeurs de distillation, menées sans cohobage à 6% NaCl et R=10.

Tableau III.2.1-1. Rendement en huiles essentielles à l'échelle laboratoire dans les différentes conditions. Les essais sont adaptés par rapport aux conditions nécessaires à la mise en œuvre de l'hydrodistillation à l'échelle pilote

essai	Teneur NaCl ¹ (%)	R ²	taux de Chargement ³ (%)	cohobage	agitation	co-extraction par le Cyclohexane ⁴	Huile essentielle ⁵ hydrodistillée (%)	HE re-hydrodistillée ⁶ à partir des eaux aromatiques (%)	huile essentielle Total ⁷ 5+6 (%)
AL	6	10,7	67,1	sans	non	non	2,05	0,64	2,69
BL	6	10,5	68,8	sans	non	non	1,94	0,65	2,59
CL	6	10,7	68,8	sans	non	oui	2,68	-	2,68
DL	6	10,8	68,8	avec	oui	non	3,04	-	3,04
EL	0	10,0	69,0	sans	non	non	1,93	0,78	2,71
FL	0	6,7	70,1	sans	non	non	2,41	0,49	2,90
GL	6	10,0	69,0	sans	non	non	2,0	0,57	2,57

¹ g de NaCl pour 100 g d'eau, ² rapport pondéral (matière végétale/eau), ³ rapport entre le volume utilisé et le volume utile, ⁴ co-extraction des eaux de condensation par le cyclohexane, ⁵ huile essentielle récupérée par décantation, ⁶ huile essentielle (HE) obtenue par une deuxième hydrodistillation des eaux aromatiques récupérées après la décantation, ⁷ huile essentielle décantée plus huile essentielle re-hydrodistillée.

Les rendements des huiles essentielles distillées à l'échelle laboratoire au cours de la période d'évaluation définitive sont rassemblés dans le tableau III.2.1-1. Les essais sont adaptés par rapport aux conditions nécessaires à la mise en œuvre de l'hydrodistillation à l'échelle pilote.

Pour les essais sans cohobage, le rendement total en huile essentielle est proche de celui des essais menés avec cohobage (tableau III.1.2.1-3 de la section III.I de ce chapitre). Cependant environ 20% du total de l'huile essentielle sont solubilisés dans les eaux aromatiques. Le tableau III.2.1-2 rassemble les pourcentages d'huile essentielle dissoute dans l'eau aromatique avant et après une période de décantation de 15 jours. Les résultats quantitatifs sont obtenus par extraction liquide-liquide par deux solvants : dichlorométhane et cyclohexane.

Tableau III.2.1-2. Stabilité des eaux aromatiques nommes de solubilité des huiles essentielles dans l'eau distillée en hydrodistillation à l'échelle laboratoire après 15 jours de décantation (sans cohobage et ajustement de volume).

essai	teneur NaCl (%)	R	huiles essentielles dissous dans les eaux aromatiques (%) extraction liquide-liquide 1:10		
			Dichloromethane ¹ sans décantée	Cyclohexane ² sans décantée	Après de 15 jours de décantation
AL	6	10,7	0,65	0,64	0,67
BL	6	10,5	0,68	0,65	0,64
EL	0	10,0	0,81	0,78	-
FL	0	6,7	0,51	0,49	0,45

^{1, 2} utilisé comme solvant pour l'extraction liquide-liquide des huiles essentielles avant décantation.

L'essai AL est mené à une valeur de R égal à 10,7 et résulte d'une hydrodistillation en solution saline à 6% de NaCl. Ce dernier produit 2,05% de l'huile essentielle par hydrodistillation des graines et 0,64% d'huile essentielle sont récupérés par hydrodistillation (rehydrodistillation) des eaux aromatiques séparées de l'essence. Ces eaux aromatiques sont stables et présentent le même contenu en huile essentielle après 15 jours de décantation.

Les tableaux III.2.1-3 et III.2.1-4 montrent la composition des huiles essentielles distillées en limonène et en carvone et leur quantité dissoute dans les eaux aromatiques après l'hydrodistillation. La figure III.2.1-4 permet le suivi de la composition en limonène et en carvone lors la cinétique d'hydrodistillation à l'échelle laboratoire des essais EL (0% de NaCl) et GL (6% de NaCl) sans cohobage à une valeur de R égale à 10. Nous remarquons que la teneur de la carvone baisse et que la proportion de limonène augmente progressivement au cours de la distillation. L'huile essentielle extraite, avec une solution conductrice d'une concentration à 6% de NaCl, présente une sélectivité d'hydrodistillation plus élevée pour la carvone que celle distillée sans NaCl.

Tableau III.2.1-3. Composition chimique des huiles essentielles à l'échelle laboratoire distillées ou cours de la deuxième période d'évaluation sans cohobage à différent R et concentration de NaCl.

essais	teneur de NaCl (%)	R	numéro prélèvement	molécule (%)	
				limonène	carvone
AL	6	10,7	-	28,4	60,8
BL	6	10,5	-	27,6	66,2
CL	6	10,7	-	20,1	72,3
DL	6	10,8	-	28,4	65,6
EL	0	10,0	P1	22,1	65,7
			P2	68,0	23,9
			P3	50,3	47,1
			P4	71,5	25,2
FL	0	6,7	-	30,9	61,0
GL	6	10,0	P1	9,50	84,99
			P2	19,40	74,06
			P3	34,05	59,13
			P4	50,37	40,22
			P5	67,05	25,34
			P6	79,26	14,22
			P7	85,76	6,82

Tableau III.2.1-4. Composition chimique des huiles essentielles dissoutes dans les eaux aromatiques distillées à l'échelle laboratoire au cours de la deuxième période d'évaluation sans cohobage à différentes teneurs en NaCl et différentes valeurs de R.

essai	teneur de NaCl (%)	R ¹	molécule analysée	Extraction des eaux aromatiques	
				re-hydrodistillation	lavage avec cyclohexane
AL	6	10,7	limonène (%)	0,17	0,13
			carvone (%)	88,73	74,14
BL	6	10,5	limonène (%)	1,24	-
			carvone (%)	91,25	-
EL	0	10,0	limonène (%)	0,12	0,00
			carvone (%)	85,00	80,28
FL	0	6,7	limonène (%)	0,00	0,00
			carvone (%)	99,80	100,73
GL	6	10,0	limonène (%)	0	0
			carvone (%)	93.13	87.96

¹ Rapport pondéral (R) = matière végétale/eau

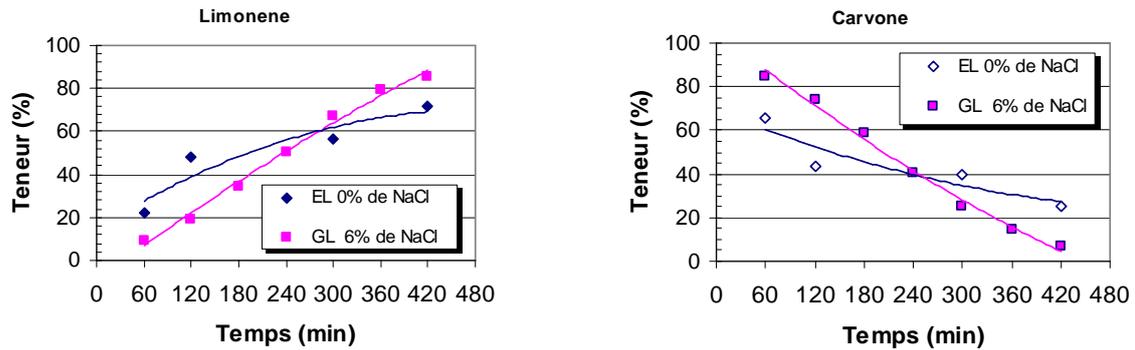


Figure III.2.1-4. Evolution de la composition en limonène et carvone de l'huile essentielle de carvi au cours de l'hydrodistillation conventionnelle à l'échelle laboratoire des essais EL (0% de NaCl) et GL (6% de NaCl) sans cohobage à une valeur de R égal à 10.

On observe que la teneur du limonène et de la carvone, par exemple dans l'essai BL (tableau III.2.1-3) est de 27,6% et 66,2% contre 20,5% et 73,2% dans l'essai PQL (tableau III.1.2.1-3) respectivement. La baisse de la carvone dans l'essai BL en comparant avec l'essai PQL s'explique avec les données apportées par la solubilité de la carvone dans l'eau.

La figure III.2.1-5 montre que la présence de NaCl favorise la dispersion du limonène dans les eaux aromatiques mais ne semble pas affecter la quantité de carvone solubilisée.

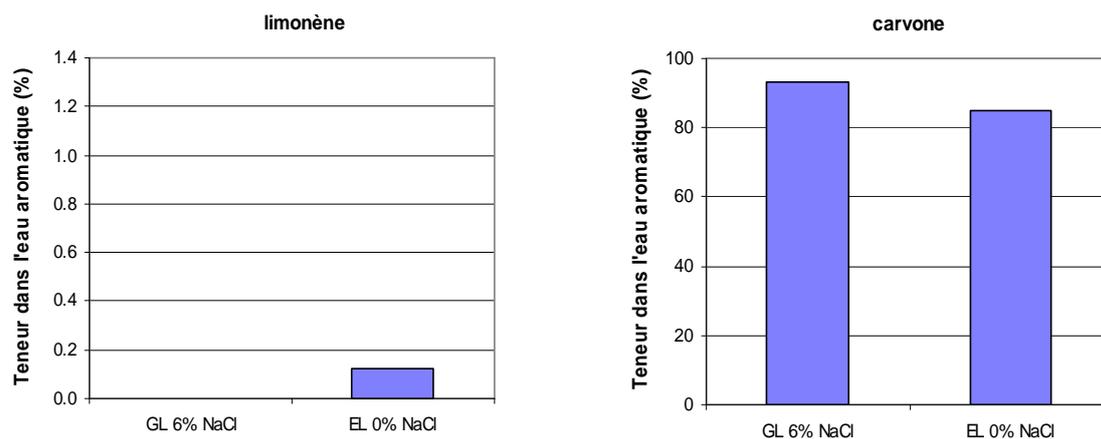


Figure III.2.1-5. Comparaison des essais EL et GL menés à 0% et 6% de NaCl respectivement à un rapport pondéral de 10 qui montrent la teneur du limonène et la carvone dissous dans l'eau aromatique à l'échelle laboratoire sans cohobage des eaux aromatiques.

III.2.2 Étude de l'hydrodistillation d'huile essentielle de carvi par ITMD

L'absence de données sur l'influence des facteurs opératoires dans le cas d'extraction chauffée par ITMD et la complexité des phénomènes mis en jeu, nous ont conduits à aborder l'étude de l'influence des principaux facteurs impliqués dans le procédé d'hydrodistillation d'huile essentielle de carvi (*Carum carvi L.*).

L'analyse nous permettra de dégager des corrélations entre :

- Ø Variables opératoires, telles la cohobation des eaux aromatiques, le rapport pondéral (matière végétale/solution conductrice), la teneur de NaCl de la solution conductrice et l'équipement utilisé pendant l'hydrodistillation.
- Ø Variables dépendantes que sont les réponses : rendements et concentrations de limonène et carvone dans l'huile essentielle.

A partir des connaissances acquises relatives à l'hydrodistillation assistée par ITMD, il sera possible de faire une comparaison qualitative et quantitative entre ce mode opératoire et le chauffage classique. Cette comparaison portera tant sur les extraits obtenus que sur les cinétiques d'extraction propres aux deux méthodes.

III.2.2.1 Étude de l'influence des principaux facteurs impliqués dans le procédé d'hydrodistillation des huiles essentielles

Les résultats préliminaires de la mise au point du procédé de hydrodistillation par ITMD nous a permis d'envisager l'étude de l'influence de quelques facteurs:

- 1) la présence ou l'absence de cohobation des eaux aromatiques
- 2) le rapport pondéral (matière végétale/solution conductrice)
- 3) la teneur de NaCl de la solution conductrice

III.2.2.1.1 Choix des paramètres pour l'étude de l'hydrodistillation en équipement chauffé par ITMD

Les conditions opératoires et les paramètres caractéristiques des essais sont rapportés dans les tableaux III.2.1.2.2.1.2-2 et III.2.1.2.2.1.2-3 respectivement. D'abord nous avons présenté l'effet de cohobage des eaux aromatiques. En absence de cohobage le milieu d'extraction est continuellement ajusté. Les variations du rapport pondéral se traduisent par une variation proportionnelle du ratio matière végétale/solution conductrice, de 6,7 ; 10 et 20. La teneur de NaCl de la solution conductrice utilisée est de 3,5% ; 6% et 10%. Le volume de la solution conductrice introduite dans la cuve est de 30 litres pour tous les essais menés. Le taux de chargement (rapport entre le volume utilisé et le volume utile) dans la cuve d'extraction de système d'hydrodistillation est maintenu constant, à des valeurs voisines de 62%. Le temps de distillation est conditionné par la cinétique d'hydrodistillation des huiles essentielles. Au début

du chauffage, la puissance de consigne dans le générateur électrique de l'ITMD est fixée à 8 kW, celui-ci est ramené à 7,5 kW au moment de l'ébullition.

III.2.2.1.2 Effet du cohobage

III.2.2.1.2.1 L'hydrodiffusion et la co-distillation des huiles essentielles

La figure III.2.2.1.2-1 montre la tendance que suit le rapport d'entraînement essence/eau lors l'hydrodistillation de l'essai DI. En début de distillation l'entraînement est de 0,57% d'essence pour 3,8 litres de distillat, lequel descend jusqu'à 0,005% par heure en fin d'extraction.

L'évolution des fractions horaires quantitatives et qualitatives d'huile essentielle est présentée dans les tableaux III.2.2.1.2-1 et III.2.2.1.2-2. La co-distillation a duré, en fait, 7 heures pendant lesquelles ont été récupérés 0,05 kg d'essence et recyclé par cohobage 23,31 kg de phase aqueuse (P_E). 96% de l'essence sont recueillies en 5 heures, ce qui correspond à une vitesse de production de 2,5 g/h. Au-delà, on ne récupère plus que 0,07 g/h. On constate que après 5 heures, la co-distillation semble limitée soit par le processus d'hydrodiffusion, soit par la volatilité des constituants.

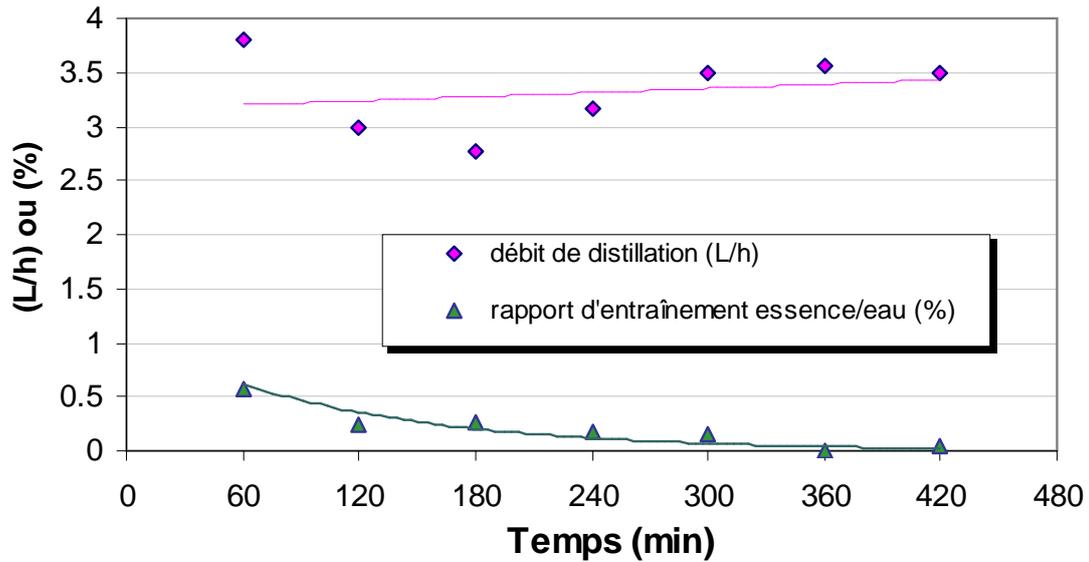


Figure III.2.2.1.2-1. Débit de distillation et le rapport d'entraînement essence/eau lors l'hydrodistillation des graines de carvi (*Carum carvi L.*) par ITMD pendant la suivi de l'essai DI.

La figure III.2.2.1.2-2 montre l'effet du cohobage dans les cinétiques d'hydrodistillation par ITMD, pendant l'hydrodistillation d'essai PHI où l'eau aromatique est vidangée manuellement, et pendant l'essai DI avec cohobage par pompe péristaltique. L'essai EI est réalisé sans cohobage avec ajustement du volume. Tous ces essais sont réalisés à une teneur de 6% en NaCl et une valeur de R égale à 10. En effet leurs rendements de distillation ont par conséquent une différence proportionnelle d'environ 4 g d'huile essentielle par kg de graines de carvi (*Carum carvi L.*). L'essai PHI a abouti à 8,89 g d'huile essentielle cumulée par kg de graines contre 12,5 et 16,7 g de huile essentielle cumulée par kg de graines des essais EI et DI respectivement, au bout de 7 heures. Donc le cohobage des eaux aromatiques augmente le rendement d'hydrodistillation de 4 g d'essence par kg de graine en comparaison avec les

essais avec ajustement de volume sans cohobage des eaux aromatiques. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Ganou (1993). Ce phénomène peut s'expliquer par une contre-extraction d'huile essentielle contenue dans les eaux aromatiques par l'huile essentielle déjà décantée au bout de quelques recirculations.

On constate que le cohobage et l'ajustement de volume ont un effet sur le plan quantitatif pour les huiles essentielles distillées par ITMD.

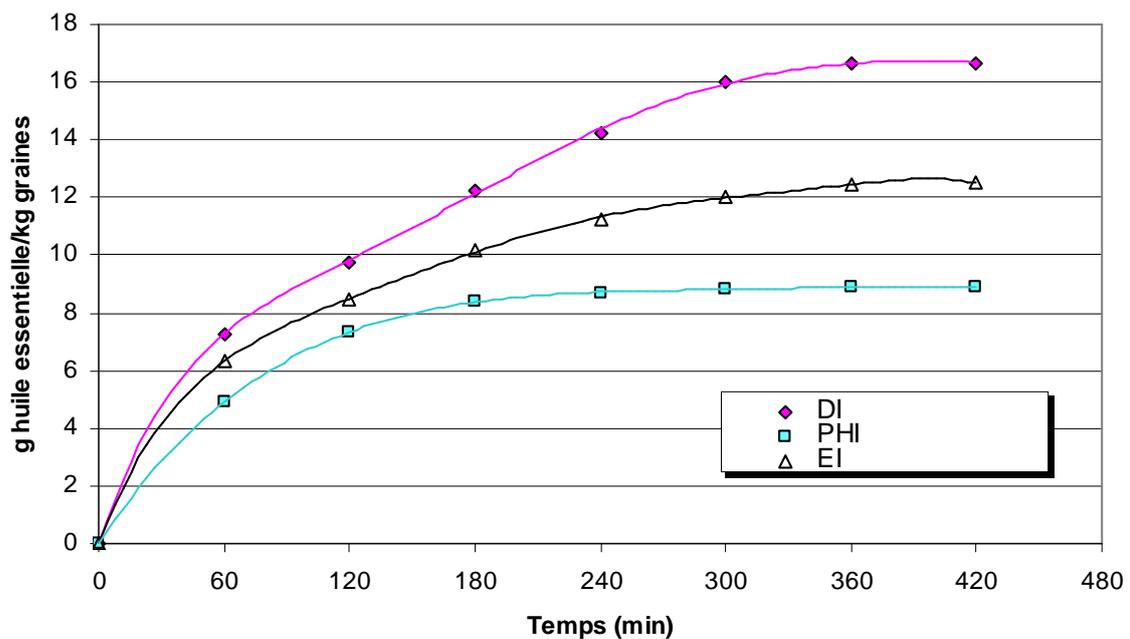


Figure III.2.2.1.2-2. Effet du cohobage pour les cinétiques d'hydrodistillation par ITMD. PHI : l'eau aromatique vidangée manuellement, DI : cohobage par pompe péristaltique, EI : sans cohobage et ajustement de volume. (teneur : 6% de NaCl, et $R = 10$).

Tableau III.2.2.1.2-1. Evolution du rapport massique essence/eau au cours de la co-distillation d'huile essentielle de carvi (*Carum carvi L.*) pour l'essai DI.

Durée (min)	Eau aromatique recyclée (kg)	Essence totale recueillies (kg)	Rapport massique essence/eau (%)
60	3,80	0,0219	0,576
120	6,80	0,0293	0,249
180	9,58	0,0368	0,268
240	12,75	0,0427	0,186
300	16,25	0,0481	0,155
360	19,81	0,0483	0,006
420	23,31	0,0500	0,049

Tableau III.2.2.1.2-2. Evolution de la composition chimique de l'huile essentielle de carvi (*Carum carvi L.*) au cours de sa co-distillation pour l'essai DI.

Molécule analysée	Temps hydrodistillation (min)						
	60	120	180	240	300	360	420
limonène (%)	6,70	6,55	10,16	14,47	17,34	15,53	17,61
carvone (%)	88,21	90,67	81,91	80,70	75,43	77,49	73,33
	Production horaire relative (%)						
Essence totale	43,705	14,91	14,9	11,8	10,81	3,46	0,4

La figure III.2.2.1.2-3 permet de comparer la variation du rapport d'entraînement d'essence/eau lors l'hydrodistillation des graines de carvi pour l'essai DI (avec cohobage) et EI (sans cohobage des eaux aromatiques). La teneur en NaCl est de 6% et la valeur de R est égale à 10 pour les deux essais. Au début de la distillation le rapport essence/eau n'a pas une différence significative. Après deux heures le rapport essence/eau est plus élevé pour l'hydrodistillation avec cohobage (tableau III.2.2.1.2-3). Ces résultats s'expliquent par une coalescence plus efficace à partir de la deuxième heure. Au début de la troisième heure la vitesse de production d'essence avec cohobe est de 2,49 g par heure par kg de graines contre 1,71 g par heure par kg de graines dans l'essai EI sans cohobage. Les observations faites pendant le suivi de l'essai PRL menés sur le système classique à l'échelle laboratoire, nous permettent de comprendre qu'à partir de ce moment la concentration de coalescence a abouti à une valeur d'équilibre, permettant une coalescence maximale des huiles essentielles.

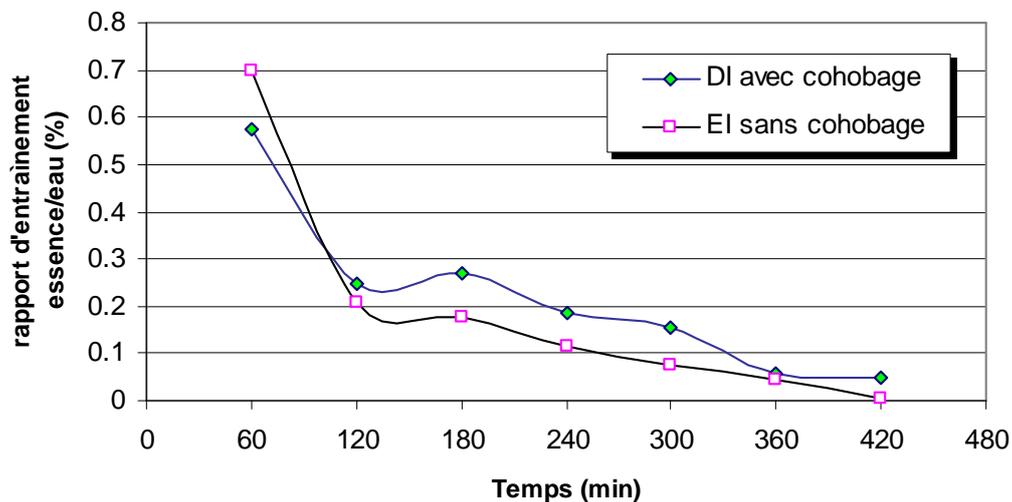


Figure III.2.2.1.2-3. Influence de cohobation sur le rapport d'entraînement essence/eau lors de l'hydrodistillation des graines de carvi (*Carum carvi L.*) par ITMD pendant le suivi de l'essai DI et EI.

Tableau III.2.2.1.2-3. Influence de cohobage des eaux aromatiques sur la vitesse d'hydrodistillation et la composition chimique des huiles essentielles de carvi (*Carum carvi L*)

Résultats	Temps de prélèvement (min)	60	120	180	240	300	360	420
Rendement (%)								
Essai DI avec cohobage		43,71	58,61	73,5	85,3	96,14	96,54	100
Essai EI sans cohobage		50,59	67,71	81,4	90,1	96,21	99,52	100
Rapport d'entraînement essence/eau (%)								
Essai DI avec cohobage		0,58	0,25	0,27	0,19	0,15	0,07	0,05
Essai EI sans cohobage		0,69	0,21	0,18	0,11	0,08	0,04	0,01
Vitesse d'hydrodistillation (g/h/kg de graines)								
Essai DI avec cohobage		7,29	2,49	2,49	1,97	1,80	0,58	0,07
Essai EI sans cohobage		6,32	2,14	1,71	1,08	0,77	0,41	0,06
Composition chimique (%)								
Limonène								
Essai DI avec cohobage		6,70	6,55	10,16	14,47	17,34	15,53	17,61
Essai EI sans cohobage		6,75	7,76	12,70	19,98	21,93	30,78	39,39
Carvone								
Essai DI avec cohobage		88,21	90,67	81,91	80,70	75,43	77,49	73,33
Essai EI sans cohobage		87,87	87,64	81,67	80,15	78,94	69,34	60,78
Vitesse de production (g/h/kg)								
Limonène								
Essai DI avec cohobage		0,49	0,16	0,25	0,29	0,31	0,09	0,01
Essai EI sans cohobage		0,43	0,17	0,22	0,22	0,17	0,13	0,02
Carvone								
Essai DI avec cohobage		6,43	2,25	2,04	1,59	1,36	0,45	0,05
Essai EI sans cohobage		5,56	1,88	1,40	0,87	0,61	0,29	0,04
Rapport carvone/limonene								
Essai DI avec cohobage		13,17	13,85	8,07	5,58	4,35	4,99	4,17
Essai EI sans cohobage		13,03	11,30	6,43	4,01	3,60	2,25	1,54

La figure III.2.2.1.2-4 montre l'évolution de la composition en limonène et carvone au cours de l'hydrodistillation par ITMD des graines de carvi (*Carum carvi L.*) avec et sans cohobage. Nos résultats sont une fois de plus analogues à ceux de Koedam en 1982, où la carvone distille avant le limonène, car plus polaire, elle diffuse puis distille en premier (Secouard et col. 2003; Pakdel et col. 2001).

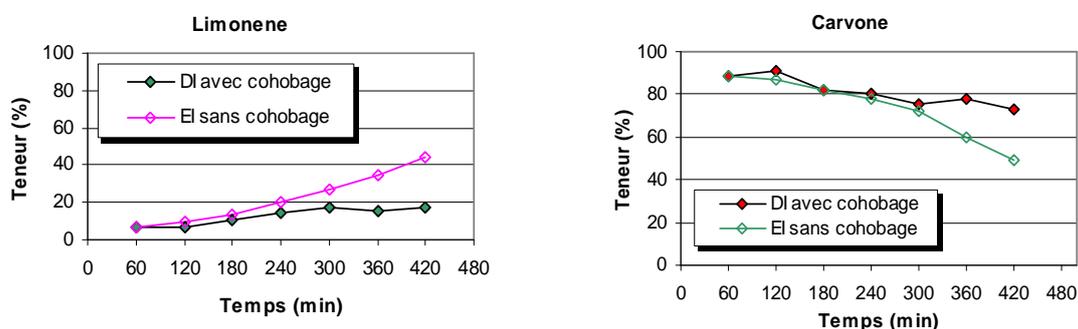


Figure III.2.2.1.2-4. Composition chimique de l'huile essentielle de carvi lors de l'hydrodistillation par ITMD (6% NaCl, rapport pondéral R = 10) pour les essais DI et EI.

Les premières études sur la vitesse de distillation remontent du 19^{emè} siècle. Zeller constate en 1851, lors du traitement du carvi, que la fraction oxygénée, la moins volatile est recueillie avant les hydrocarbures. Mais il ne peut attribuer ce phénomène une explication satisfaisante. Ce n'est que quelques décennies plus tard, qu'une élucidation est donnée par Von Rechenberg en 1910, lorsqu'il entreprend une étude fondamentale sur la distillation des huiles essentielles. Avec la girofle et quelques ombelliféracées, il obtient des résultats analogues à ceux de Zeller et considère que la température d'ébullition des constituants ne

permet pas d'expliquer l'ordre de distillation en accord avec leur polarité, mais que celle-ci correspond à une inversion de leur volatilité. Par ailleurs il spécifie que ce processus n'a lieu qu'avec les organes de plantes intactes, c'est à dire qui n'ont pas subi d'endommagement (concassage, broyage), sinon l'ordre de distillation des composés s'effectue selon leur volatilité jusqu'à ce que la fraction d'essence directement exposée à la vapeur soit épuisée (Denny, 1988).

Il apparaît évident que l'eau joue un rôle significatif dans le transport des molécules odorantes sous-cutanées vers la surface de la matière végétale. Von Rechenberg (1910) tente d'expliquer ses observations par le fait que durant la distillation, l'eau bouillante pénètre dans les cellules végétales et solubilise une partie de l'essence des glandes sécrétrices (figure III.2.2.1.2-5). La solution aqueuse chargée de composés, diffuserait ensuite à travers une épaisseur de tissu, plus ou moins forte, selon l'organe, vers la surface extérieure où l'huile essentielle serait vaporisée et entraînée sous forme d'azéotrope. Le processus de diffusion a une cinétique lente et se répercuterait sur celle de l'hydrodistillation.

Von Rechenberg (1910) attribue le terme d'hydrodiffusion à ce type de transport contrôlé par la polarité des constituants. Elle serait responsable de la vitesse relative de distillation des différents composés aromatiques, dépendant davantage de leurs solubilités dans l'eau que de leurs points d'ébullition. Elle expliquerait par ailleurs la durée d'hydrodistillation des plantes ligneuses, généralement plus longue que celle des herbacées, car chez ces dernières, les cellules sécrétrices sont superficielles.

Cependant, il faut signaler que la localisation des structures sécrétrices d'essence n'est pas le seul paramètre intervenant dans l'hydrodiffusion. Elle peut être liée à d'autres processus physiques ou biologiques faisant intervenir la rupture des liaisons chimiques entre le végétal et les composés au niveau de précurseurs.

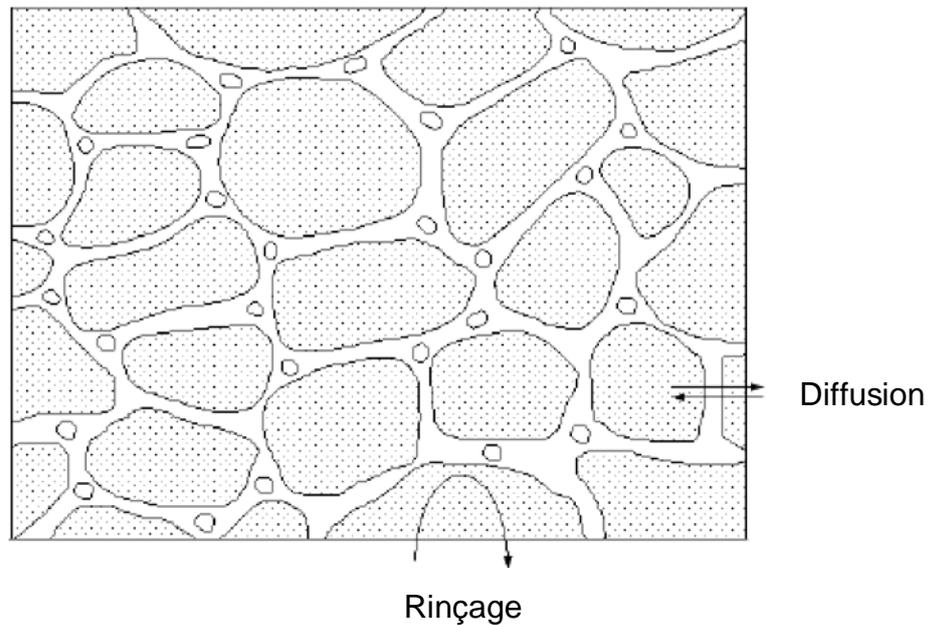


Figure III.2.2.1.2-5. Schéma de la structure de la cellule végétale

On remarque (tableau III.2.2.1.2-5) que la composition chimique des huiles essentielles n'est pratiquement pas modifiée avec (essai DI) ou sans (essai EI) cohobage pendant les 3 premières heures de distillation comme présenté dans la figure III.2.2.1.2-4. Après 5 heures de distillation la teneur en carvone baisse et le limonène augmenta dans l'essai EI mené sans cohobage. Ce phénomène peut s'expliquer par l'absence de cohobation, laquelle permet leur concentration jusqu'à une valeur d'équilibre qui correspond à une coalescence maximale

(Ganou en 1993). On peut donc penser que les microgouttes constituent un système homogène limonène – carvone dans lequel la carvone est susceptible de jouer un rôle d'interface eau – limonène. Cependant l'analyse des eaux aromatiques montre une sélectivité très accentuée par rapport à la carvone (tableaux III.2.2.1.2-6 et III.2.2.1.2-7).

III.2.2.1.2.2 Séparation de l'huile essentielle des condensats: coalescence et décantation

La figure III.2.2.1.2-6 montre la composition chimique des huiles essentielles recueillies dans les eaux aromatiques et dans les graines résiduelles obtenues par l'hydrodistillation par ITMD avec et sans cohobage, à 6% de NaCl et R égal à 10. Seules les eaux aromatiques présentent une sélectivité pour la carvone. Par contre dans les graines extraites il reste encore du limonène et la carvone. Par exemple dans l'essai EI sans cohobage a été extrait 25% (100% de la carvone) d'huile essentielle de l'eau aromatique et aussi 25% (64% du limonène et 43% de la carvone) des graines résiduelles, et dans l'essai DI avec cohobage a été extrait 30% d'huile essentielle des graines résiduelles (53% du limonène et 39% de carvone) (tableaux III.2.2.1.2-4 et III.2.2.1.2-7).

Les eaux aromatiques sont obtenues par séparation des phases organique et aqueuse après condensation des vapeurs. Celle-ci conduit à un nébulisât de fines gouttelettes d'huile essentielle dispersées dans l'eau. Après la recherche de Toulgoat en 1996 ces microgouttes coalescent en gouttes de taille suffisante

pour accélérer la décantation selon le différentiel de densité eau/huile. Toutefois en présence de composés ayant des groupements susceptibles d'affinité avec l'eau, ce processus est ralenti. Cela peut être le cas pour la carvone qui a une solubilité plus marquée que le limonène dans les solutions aqueuses (Fichan et col. 1999; Smyrl et LeMaguer, 1980; Massaldi et King, 1973).

Les recherches de Ganou en 1993 signalent qu'en absence de cohobage, on élimine les composés difficilement décantables qui nécessitent une concentration de coalescence critique élevée. Le cohobage permet leur concentration jusqu'à une valeur d'équilibre qui correspond à une coalescence maximale.

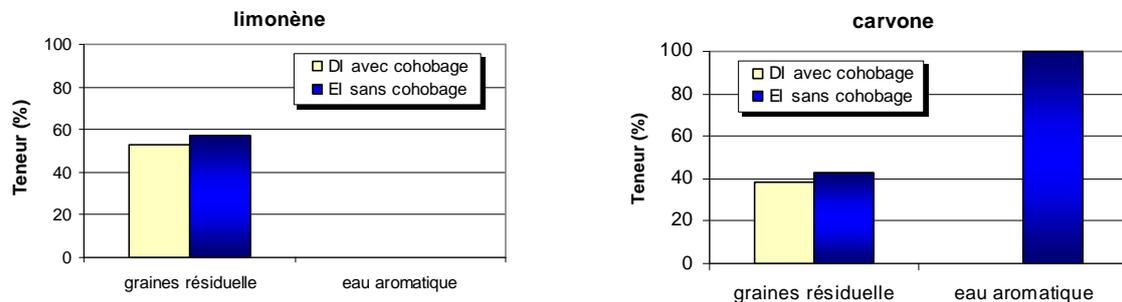


Figure III.2.2.1.2-6. Composition chimique des huiles essentielles recueillies dans les eaux aromatique et graines résiduelle au cours de l'hydrodistillation par chauffage assistée par ITMD avec et sans cohobage à 6% de NaCl et R égal à 10.

Tableau III.2.2.1.2-4. Rendement en huiles essentielles hydrodistillées par ITMD

essais	teneur NaCl (%)	volume solvant (L)	R ¹	temps d'extraction (min)	cohobage	ajustement de Volume ² (L)	rendement d'huile essentielle (%)			
							Hydrodistillation décantée	rehydrodistillation		extrait total
							eau aromatique	graines résiduelles + surnageant		
PGI	6	30	10,8	301	sans	sans	0,77 (40)	0,51 (26)	0,66 (34)	1,94 (100)
PHI	6	30	10	400	sans	sans	0,88 (59)	0,20 (14)	0,40 (27)	1,48 (100)
PKI	6	26	10,2	539	avec	sans	0,87 (70)	- -	0,38 (30)	1,25 (100)
AI	6	30	10	420	sans	avec	1,35 (54)	0,74 (30)	0,39 (16)	2,49 (100)
BI	6	30	20	360	sans	avec	0,70 (31)	1,18 (53)	0,36 (16)	2,24 (100)
CI	6	30	20,1	360	sans	avec	0,80 (34)	1,06 (45)	0,48 (20)	2,34 (100)
DI	6	30	10	420	avec	sans	1,66 (70)	- -	0,71 (30)	2,37 (100)
EI	6	30	10	420	sans	avec	1,25 (50)	0,62 (25)	0,63 (25)	2,49 (100)
FI	6	30	10	392	sans	avec	1,20 (50)	0,61 (25)	0,60 (25)	2,41 (100)
GI	6	30	6,7	420	sans	avec	1,32 (53)	0,48 (19)	0,70 (28)	2,50 (100)
HI	3,5	30	10	420	sans	avec	0,54 (26)	0,51 (25)	0,99 (48)	2,04 (100)

R¹ matière végétale/eau, ² c'est l'ajustement de volume en cuve d'extraction, la valeur entre parenthèse est l'équivalence en pourcentage relatif au total d'huile essentielle recueilli par hydrodistillation chauffée par ITMD.

Tableau III.2.2.1.2-5. Composition d'huile essentielle en limonène et carvone extraite lors l'hydrodistillation par ITMD pendant la période des essais de reproductibilité suivant les différents modes opératoires

Essais	molécule analysée	composition ¹ de huile essentielle en fonction de temps de prélèvement (min)						
		60	120	180	240	300	360	420
AI	limonène (%)	6,57	11,61	15,37	21,04	31,67	40,96	50,54
	carvone (%)	80,49	78,78	73,13	68,59	55,69	45,76	37,56
BI	limonène (%)	5,68	7,37	13,17	21,90	-	39,25	-
	carvone (%)	87,96	88,26	82,22	90,93	-	68,65	-
CI	limonène (%)	-	-	-	-	-	9,13	-
	carvone (%)	-	-	-	-	-	91,62	-
DI	limonène (%)	6,70	6,55	10,16	14,47	17,34	15,53	17,61
	carvone (%)	88,21	90,67	81,91	80,70	75,43	77,49	73,33
EI	limonène (%)	6,75	7,76	12,70	19,98	21,93	30,78	39,39
	carvone (%)	87,87	87,64	81,67	80,15	78,94	69,34	60,78
FI	limonène (%)	6,92	9,77	11,35	15,72	20,69	32,57	43,79
	carvone (%)	93,50	91,03	89,15	84,40	80,27	66,14	50,61
GI	limonène (%)	7,66	9,11	7,30	8,95	18,08	21,37	26,99
	carvone (%)	87,06	84,99	89,21	85,73	77,65	72,49	66,51

¹ composition quantitative déterminé au GC/FID par étalonnage externe.

Tableau III.2.2.1.2-6. Solubilité des huiles essentielles dans les eaux aromatiques au cours de l'hydrodistillation par chauffage par ITMD, après 15 jours de décantation

essais	teneur Na Cl (%)	R	huile essentielle dissous dans l'eau aromatique (%)			
			re-hydrodistillation HE ¹ recueillie	extraction liquide-liquide des eaux aromatiques 1:10		
				dichloromethane sans décantation	cyclohexane	
				sans décantation	15 jours surs décantation	
PGI	6	10,8	0,51	-	-	-
PHI	6	10	0,20	-	-	-
PKI	6	10,2	0,13	-	-	-
AI	6	10	0,74	0,56	0,52	-
BI	6	20	1,18	1,83	1,78	-
CI	6	20,1	1,06	1,21	1,16	-
DI	6	10	-	-	-	-
EI	6	10	0,62	0,58	0,54	0,530
FI	6	10	0,61	0,87	0,84	-
GI	6	6,7	0,48	0,59	0,565	0,562
HI	3.5	10	0,51	0,59	0,560	-

R = rapport pondéral matière végétale/eau, HE = huile essentielle

Tableau III.2.2.1.2-7. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone, extraites des eaux aromatiques et des graines extraites

essai	molécules analysée	re-hydrodistillation		lavage des eaux aromatique	
		graines + surnageante	eau aromatique	cyclohexane	dichlorométhane
PCI	limonène (%)	35,91	-	-	-
	carvone (%)	53,78	-	-	-
PFI	limonène (%)	63,68	-	-	-
	carvone (%)	35,22	-	-	-
PGI	limonène (%)	37,31	0	-	-
	carvone (%)	44,16	87,19	-	-
PHI	limonène (%)	46,27	0	-	-
	carvone (%)	41,80	86,93	-	-
PKI	limonène (%)	54,34	-	-	-
	carvone (%)	36,45	-	-	-
PNI	limonène (%)	-	0,21	-	-
	carvone (%)	-	91	-	-
POI	limonène (%)	73,53	0,00	-	-
	carvone (%)	13,97	87,35	-	-
AI	limonène (%)	60,38	0,00	0,17	0,00
	carvone (%)	28,29	86,84	100,00	100,00
BI	limonène (%)	80,14	0,00	0,00	-
	carvone (%)	11,07	100,00	100,00	-
CI	limonène (%)	74,17	0,00	0	-
	carvone (%)	17,75	98,83	94,45	-
DI	limonène (%)	52,75	-	-	-
	carvone (%)	38,61	-	-	-
EI	limonène (%)	64,40	0,00	0,17	0,00
	carvone (%)	42,64	100,00	100,00	100,00
FI	limonène (%)	57,93	0,00	0,00	0
	carvone (%)	35,04	100,00	85,96	100,00
GI	limonène (%)	48,33	0,00	0,00	0
	carvone (%)	46,24	94,73	84,63	99,5

III.2.2.1.3 Effet du rapport pondéral

Nous avons fait varier le rapport pondéral graines/solution conductrice de 6,7 ; 10 et 20 litres de solution saline par kg de graine de carvi (*Carum carvi L.*). Le taux de chargement a été 63,1 ; 62,1 et 61%, pour les essais GI, AI et BI respectivement (tableau III.2.1.2.2.1.2-2). La teneur en NaCl de la solution conductrice a été constante à 6% pour tous les essais.

La figure III.2.2.1.3-1 rassemble les données qui permettent de comparer le comportement des essais menés à différents rapports pondéraux. D'une manière individuelle on peut observer le suivi des essais AI (figure III.2.2.1.3-2), pour l'essai BI (figure III.2.2.1.3-3) et l'essai GI (figure III.2.2.1.3-4) menés à un rapport pondéral égal à 10, 20 et 6,7 respectivement. Dans ces conditions expérimentales, on observe qu'il n'apparaît pas de variations au niveau de la puissance, fréquence et températures du milieu dans le système d'hydrodistillation par ITMD.

Les mesures de conductivité présentées sur la figure figure III.2.2.1.3-5 montrent la stabilité électrique du milieu. La fréquence se tient à environ à 39 kHz pendant la période d'équilibre de l'hydrodistillation lors du suivi des essais BI et EI. Ces deux essais sont menés aux mêmes paramètres, afin d'évaluer la reproductibilité de la manipulation.

En terme de rendement, le rapport pondéral de 10 (essai AI) conduit aux meilleurs résultats. Pour le rapport de 6,7 (essai GI) le rendement est

légèrement inférieur: 1,32%, contre 1,35% pour l'essai AI (tableau III.2.2.1.2-4). Par contre en terme de productivité, un rapport pondéral plus faible associé à un taux de remplissage voisin donne les meilleurs résultats. Pour autant, les trois cinétiques (figure III.2.2.1.3-6) suivent une tendance différente. La courbe d'hydrodistillation menée à une valeur de R égal à 6,7 (essai GI) a une tendance polynomiale, ce qui nous fait penser qu'il existe une diminution de la vitesse d'hydrodiffusion. Par contre dans l'essai AI menés à un R égal à 10, la tendance de la courbe de distillation est logarithmique. Laquelle indique une vitesse d'hydrodiffusion équilibrée. Celle-ci, après 4 heures, aboutit à la distillation de 94% du total de l'essence extraite, ce pourcentage est atteint pour l'essai GI après 6 heures. Dans la mesure où les vapeurs sont moins saturées, l'étape de co-distillation semble limitée, soit par le processus d'hydrodiffusion, soit par la volatilité des constituants.

On constate que le rendement en huile essentielle par rapport à la matière végétale introduite est quasiment indépendant du rapport pondéral (matière végétale/solution conductrice).

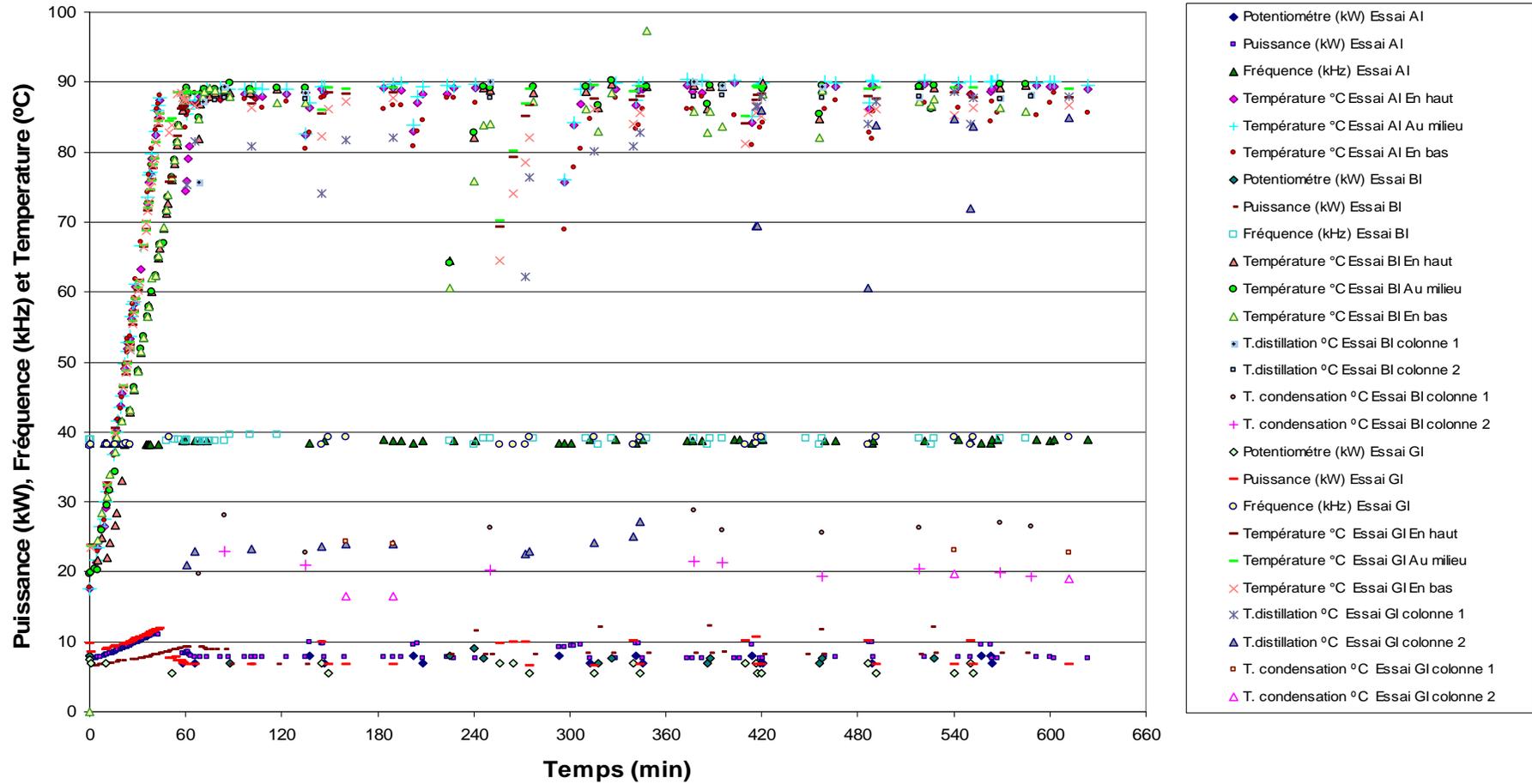


Figure III.2.2.1.3-1. Relevé de fréquence, puissance et température de milieu d'extraction lors de l'hydrodistillation par ITMD des essais AI, BI et GI.

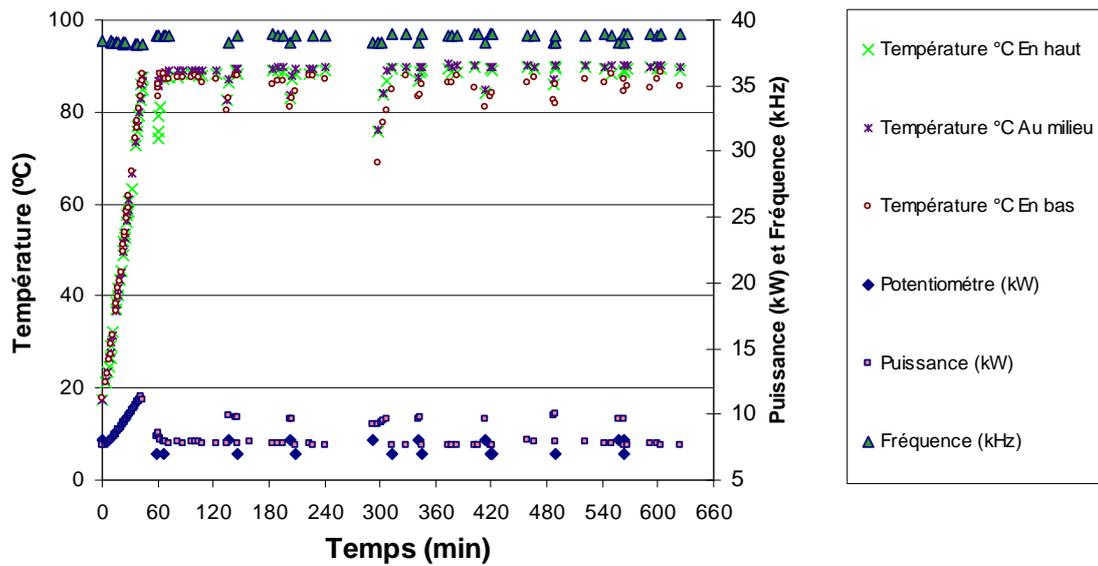


Figure III.2.2.1.3-2. Relevé de la température de milieu d'extraction lors de l'hydrodistillation par ITMD pour l'essai AI.

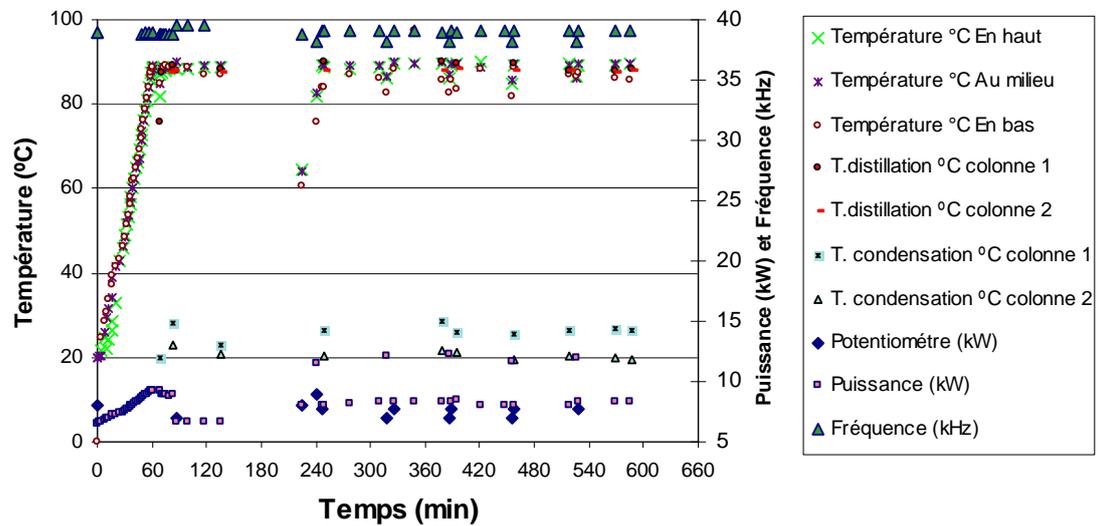


Figure III.2.2.1.3-3. Relevé de la température de milieu d'extraction lors de l'hydrodistillation par ITMD pour l'essai BI.

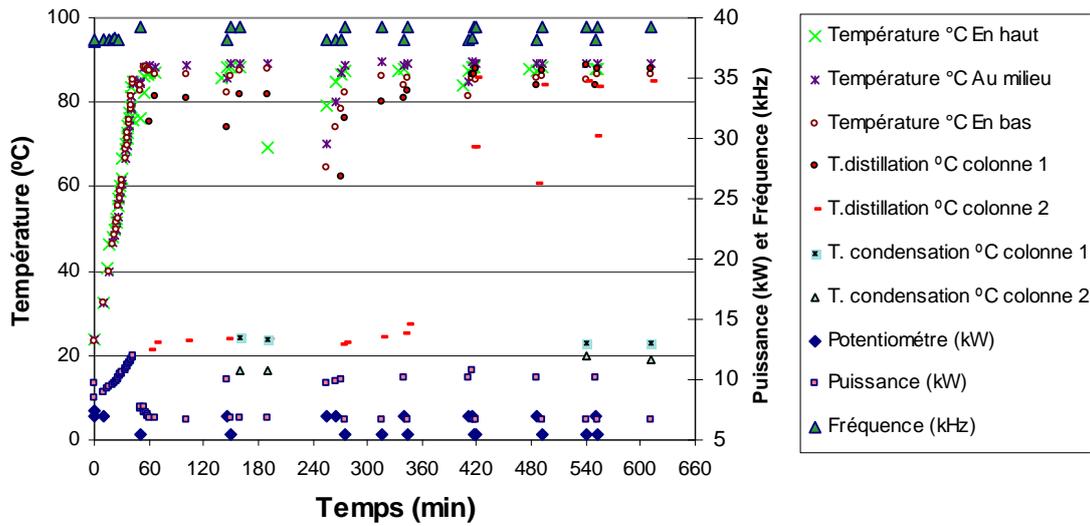


Figure III.2.2.1.3-4. Relevé de la température du milieu d'extraction lors de l'hydrodistillation par ITMD de l'essai GI.

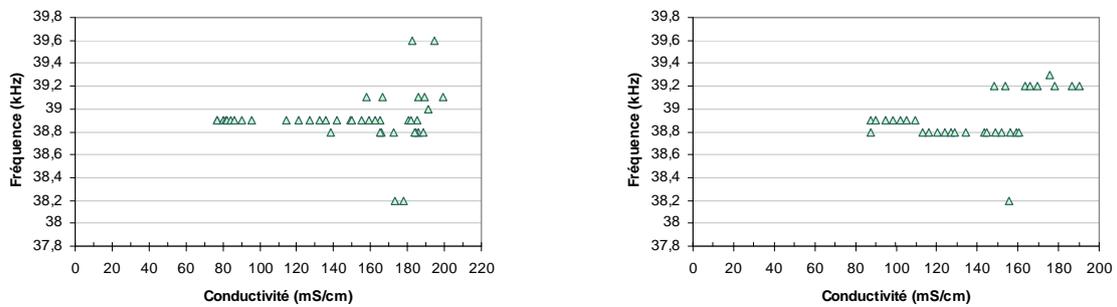


Figure III.2.2.1.3-5. Effet de la conductivité du milieu d'extraction lors de l'hydrodistillation par ITMD des essais BI (à gauche) et sa répétition essai EI (à droite), sur la fréquence opérationnelle.

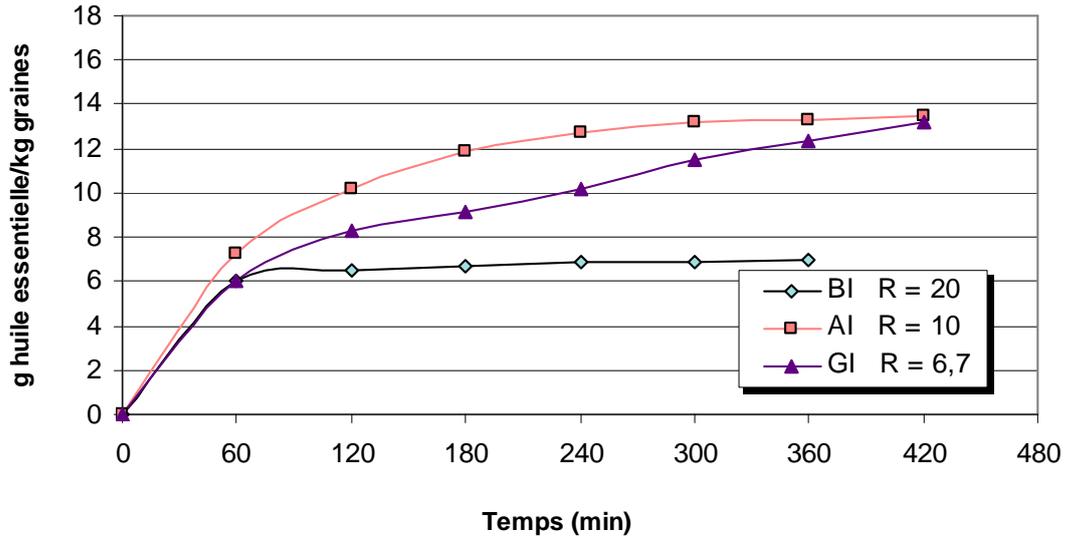


Figure III.2.2.1.3-6. Effet du rapport pondéral dans les cinétiques d'hydrodistillation par ITMD à 6% NaCl.

La reproductibilité des essais sur l'hydrodistillation sans cohobage avec ajustement de volume est présentée sur la figure III.2.2.1.3-7. L'écart type correspond à une valeur de 0,08 (tableau III.2.2.1.3-1).

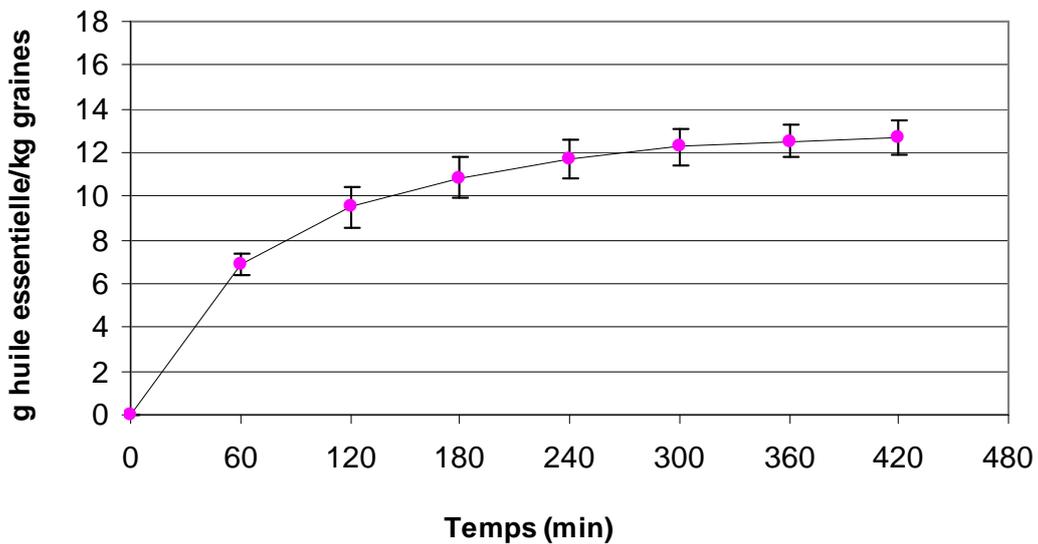


Figure III.2.2.1.3-7. Reproductibilité des cinétiques d'hydrodistillation par ITMD des essais AI, EI et FI menées à une valeur de R égal à 10 et en solution saline à 6% de NaCl, sans cohobage avec ajustement du niveau du milieu d'extraction.

On constate que le système d'hydrodistillation par ITMD nous permet de réaliser des cinétiques reproductibles.

Tableau III.2.2.1.3-1. Evaluation de la reproductibilité (écart type) du rendement en huiles essentielles de graines de carvi (*Carum carvi L.*) distillées par ITMD à R égal à 10 et 6% de NaCl sans cohobage avec compensation de volume

essai	hydrodistillation huile essentielle décantée (%)	re-hydrodistillation (%)		total (%)
		eau aromatique	graines + surnageant	
AI	1,35	0,75	0,39	2,49
EI	1,25	0,62	0,63	2,49
FI	1,2	0,61	0,59	2,41
écart type	0,08	0,08	0,13	0,05
écart type (%)	6,03	11,83	23,96	1,88

Les chromatogrammes montrent l'évolution de la composition chimique des huiles essentielles lors la cinétique d'hydrodistillation de l'essai AI (figure III.2.2.1.3-8).

L'analyse chromatographique de l'huile essentielle faite ne permet de dégager aucun effet des paramètres étudiés sur la composition chimique de l'huile essentielle produite (figure III.2.2.1.3-9 et tableau III.2.2.1.2-5). La vitesse de production du limonène et de la carvone coïncide dans le même effet

(III.2.2.1.3-10). Au niveau de la reproductibilité (figure III.2.2.1.3-11 et tableau III.2.2.1.3-2) la composition en carvone présente une variation de 10 à 20%.

On constate également que le rapport pondéral matière végétale/solution conductrice n'a pratiquement pas d'effet détecté sur le plan qualitatif en accord avec les analyses faites.

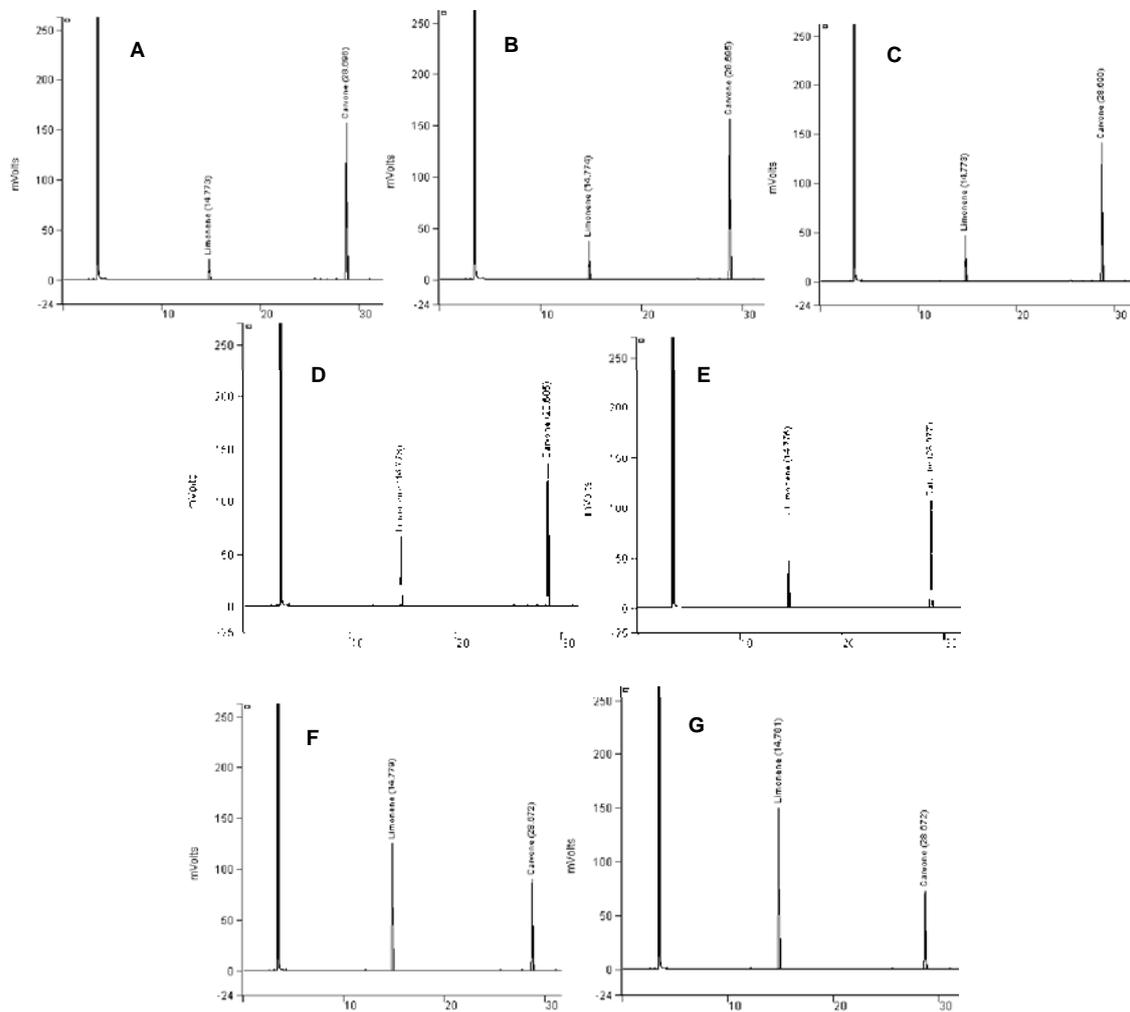


Figure III.2.2.1.3-8. Chromatogrammes de l'huile essentielle de graines de carvi (*Carum carvi L.*) obtenus par GC/FID lors l'hydrodistillation de l'essai A1. Les 7 chromatogrammes correspondent aux différents prélèvement (A, B, C, D, E, F, G) effectuées toutes les 60 minutes.

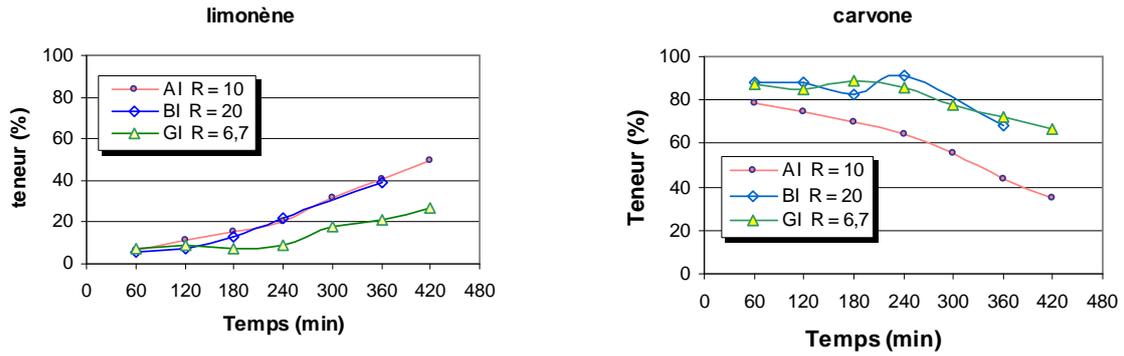


Figure III.2.2.1.3-9. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone lors de l'hydrodistillation par ITMD sans cohobage à différent R (rapport pondéral matière végétale/eau) l'essai AI a une valeur de R égal à 10 l'essai BI une valeur de R égal à 20 et l'essai GI une R égal à 6,7.

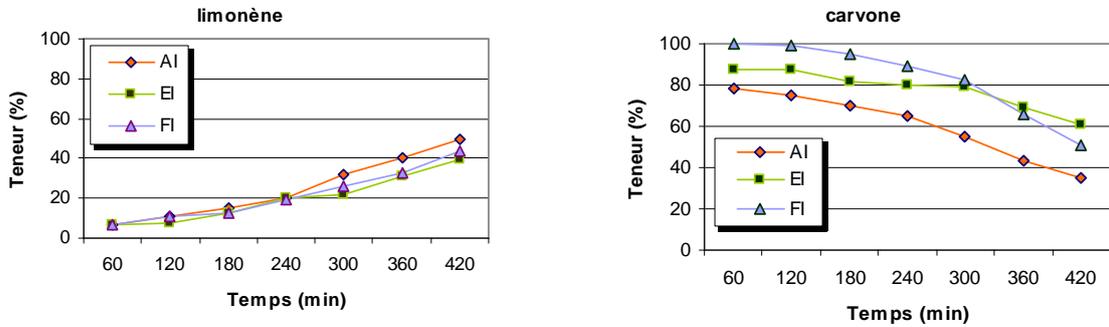


Figure III.2.2.1.3-10. Reproductibilité de la composition chimique lors de l'hydrodistillation par ITMD sans cohobage à 6% NaCl et rapport pondéral matière végétale/eau égal à 10.

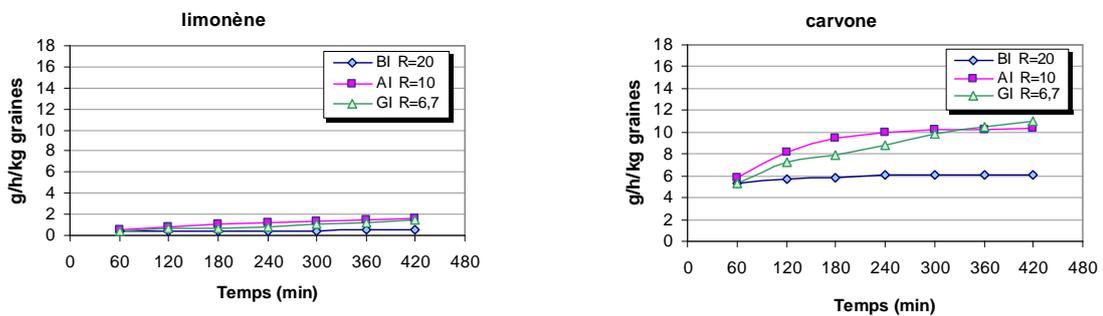


Figure III.2.2.1.3-11. Influence du rapport pondéral sur la vitesse de production du limonène et de la carvone en hydrodistillation par ITMD à 6% de NaCl dans la solution conductrice.

Si on analyse le rapport carvone/limonène des huiles essentielles obtenues à différentes valeurs de R, la valeur maximale est atteinte pendant la première heure de distillation, l'évolution de leur rapport baisse ensuite en fonction du temps (tableau III.2.2.1.3-3).

Tableau III.2.2.1.3-2. Reproductibilité de la vitesse d'hydrodistillation et de la composition chimique des huiles essentielles de carvi (*Carum carvi L.*) à une valeur de rapport pondéral égal à 10 et une solution saline de 6% de NaCl

Temps de prélèvement (min)	60	120	180	240	300	360	420
Rendement (%)							
Essai A1	53,7	75,1	88,0	94,4	97,4	98,6	100
Essai E1	50,5	67,7	81,4	90,1	96,2	99,5	100
Essai F1	58,0	82,1	86,8	92,2	96,0	98,0	100
Rapport d'entraînement essence/eau (%)							
Essai A1	0,67	0,28	0,12	0,07	0,03	0,01	0,01
Essai E1	0,69	0,21	0,18	0,11	0,08	0,04	0,01
Essai F1	0,65	0,24	0,06	0,07	0,05	0,02	0,03
Vitesse d'hydrodistillation (g/h/kg de graines)							
Essai A1	7,26	2,89	1,74	0,86	0,41	0,15	0,18
Essai E1	6,32	2,14	1,71	1,08	0,77	0,41	0,06
Essai F1	6,98	2,90	0,55	0,65	0,46	0,24	0,23
Vitesse de production (g/h/kg)							
Limone							
Essai A1	0,48	0,34	0,27	0,18	0,13	0,06	0,09
Essai E1	0,43	0,17	0,22	0,22	0,17	0,13	0,02
Essai F1	0,48	0,28	0,06	0,10	0,10	0,08	0,10
Carvone							
Essai A1	5,85	2,28	1,27	0,59	0,23	0,07	0,07
Essai E1	5,56	1,88	1,40	0,87	0,61	0,29	0,04
Essai F1	6,53	2,65	0,49	0,55	0,37	0,16	0,12
Rapport carvone/limonene							
Essai A1	12,26	6,79	4,76	3,26	1,76	1,12	0,74
Essai E1	13,03	11,30	6,43	4,01	3,60	2,25	1,54
Essai F1	13,51	9,32	7,86	5,37	3,88	2,03	1,16

Tableau III.2.2.1.3-3. Influence du rapport pondéral sur la vitesse d'hydrodistillation et sur la composition chimique des huiles essentielles de carvi (*Carum carvi* L.).

Résultats \ Temps de prélèvement (min)	60	120	180	240	300	360	420
Rendement (%)							
Essai BI	86,1	92,6	95,2	98,6	-	100	-
Essai AI	53,7	75,1	88,0	94,4	97,4	98,6	100
Essai GI	45,9	63,2	69,7	77,6	87,3	93,7	100
Rapport d'entraînement essence/eau (%)							
Essai BI	0,2546	0,0134	0,0062	0,0092	-	0,0032	-
Essai AI	0,6705	0,2818	0,1258	0,0702	0,0307	0,0130	0,0151
Essai GI	1,0370	0,2865	0,1570	0,1697	0,2304	0,1733	0,1412
Vitesse d'hydrodistillation (g/h/kg de graines)							
Essai BI	6,02	0,46	0,18	0,23	-	0,10	6,02
Essai AI	7,26	2,89	1,74	0,86	0,41	0,15	0,18
Essai GI	6,04	2,27	0,85	1,04	1,28	0,83	0,83
Composition chimique (%)							
Limonène							
Essai BI	5,68	7,37	13,17	21,90	-	39,25	-
Essai AI	6,57	11,61	15,37	21,04	31,67	40,96	50,54
Essai GI	7,66	9,11	7,30	8,95	18,08	21,37	26,99
Carvone							
Essai BI	87,96	88,26	82,22	90,93	-	68,65	-
Essai AI	80,49	78,78	73,13	68,59	55,69	45,76	37,56
Essai GI	87,06	84,99	89,21	85,73	77,65	72,49	66,51
Rapport carvone/limonène							
Essai BI	15,50	11,98	6,24	4,15	-	1,75	-
Essai AI	12,26	6,79	4,76	3,26	1,76	1,12	0,74
Essai GI	11,37	9,33	12,23	9,57	4,29	3,39	2,46

On observe sur la figure III.2.2.1.3-12 la composition en limonène et carvone des huiles essentielle extraites des eaux aromatiques et des graines extraites plus le surnageant. Ceci nous permet de mettre en évidence que pour un fort rapport pondéral ($R=20$) les graines extraite sont riches en limonène, la concentration baisse graduellement avec la réduction du rapport pondéral. Les graines extraites de l'essai BI ont environ une teneur en limonène de 80%, les graines de l'essai AI de 60% et de l'essai FI d'environ 50%. Dans le cas de la carvone, c'est l'inverse, plus le rapport pondéral est élevé et plus la teneur en carvone, des graines extraites, est faible.

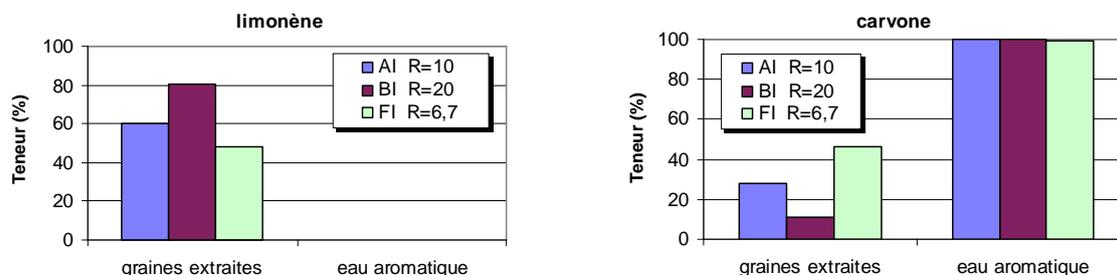


Figure III.2.2.1.3-12. Composition chimique des huiles essentielles recueillies dans les eaux aromatiques et graines résiduelles par hydrodistillation par ITMD à 6% de NaCl et différents rapport pondéral R.

Ces résultats confirment l'influence de la solution conductrice sur l'hydrodiffusion de la carvone. De plus la totalité de l'huile essentielle trouvée dans les eaux aromatiques est constituée de carvone (tableau III.2.2.1.2-7). Le rendement en huiles essentielles dissoutes dans les eaux aromatiques augmente quand le rapport pondéral augmente. L'essai BI ($R=20$) présente 53% d'huile essentielle dissoute dans les eaux aromatiques, contre 30% pour l'essai AI ($R=10$) et 19% pour l'essai GI ($R=6,7$) (tableau III.2.2.1.2-4).

Notre hypothèse est que la carvone est encore plus soluble dans l'eau en présence du champ magnétique et le nombre de molécules de carvone augmente en fonction du nombre de moles d'eau présentes (dans la section III.2.4 s'explique en comparant avec des méthodes classiques d'hydrodistillation).

La figure III.2.2.1.3-13 montre la reproductibilité de la teneur en huiles essentielles dans les graines extraites durant l'hydrodistillation et après la décantation. Les écart type pour les graines extraites (limonène = 1,6 et carvone = 7,2) et pour les eaux aromatiques (carvone = 0,1).

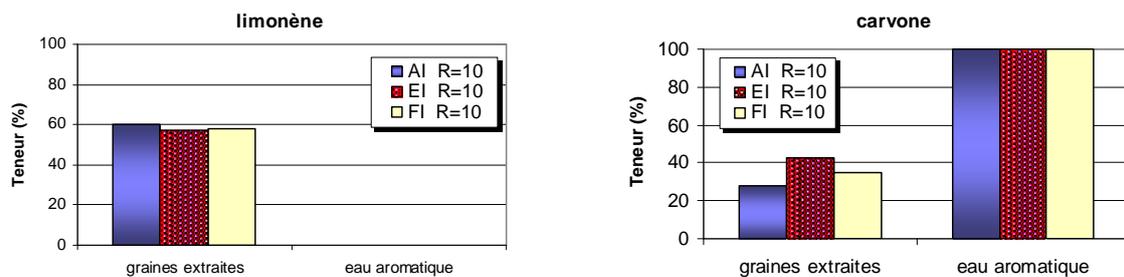


Figure III.2.2.1.3-13. Comparaison de la composition chimique des huiles essentielles recueillies dans les eaux aromatique et graines résiduelle en l'hydrodistillation par ITMD dans les mêmes conditions.

Le tableau III.2.2.1.3-4 montre l'influence du prélèvement horaire sur la composition des huiles essentielles distillées par ITMD, suivi par les essais CI sans prélèvement horaire et l'essai BI avec prélèvement horaire avec 6% de NaCl et R = 20. Si on examine le rendement final de distillat en g de limonène et carvone par kg de graines, on remarque que de 0,49 g de limonène par kg graines pour l'essai avec prélèvement horaire (BI), pour l'essai sans prélèvement horaire (CI) augmente à 0,73 g de limonène par kg graines. Pour

la carvone les rendements sont respectivement de 6,14 à 7,13 g par kg de graines pour les essais BI et CI. Ce qui représente une augmentation de 33% pour le limonène et 14% pour la carvone, soit un total de 12% au niveau de rendement.

Tableau III.2.2.1.3-4. Effet du prélèvement horaire sur le bilan des huiles essentielles distillées par ITMD suivi par les essais CI sans prélèvement horaire et l'essai BI avec prélèvement horaire extrait par une solution saline à 6% et pour une valeur de R égal à 20

Paramètres évaluée	Essais	BI	CI
Molécule distillée			
limonène (g/kg)		0,49	0,73
carvone (g/kg)		6,14	7,35
Molécule rehydrodistillée graines résiduelles plus surnageant			
limonène (g/kg)		2,91	3,55
carvone (g/kg)		0,40	0,85
eau aromatique			
limonène (g/kg)		0,00	0,00
carvone (g/kg)		11,83	10,53
Total			
limonène (g/kg)		3,40	4,28
carvone (g/kg)		18,37	18,72
Total			
limonène (%)		15,15	18,24
carvone (%)		81,77	79,83
Traces des autres molécules (%)		3,09	1,92

On constate également que la formation de la couche d'huiles essentielles recueillie lors de l'hydrodistillation se fait fonction de filtre pour les molécules moins lourdes. L'accumulation des huiles essentielles à la surface du distillat au cours de la décantation est de nature à influencer sur la coalescence de l'essence.

Nous sommes toujours dans la recherche de la variable responsable de la sélectivité chimique des huiles essentielles. La figure III.2.2.1.3-14 montre les relevés de température du milieu d'extraction, de pH, de POR (potentiel d'oxyde réduction) et de la conductivité pris en dehors du champ magnétique lors de l'hydrodistillation par ITMD de l'essai GI. L'ébullition de la solution commence, environ, à partir de 45 minutes. Au début de l'ébullition, les graines sont introduites dans le système d'hydrodistillation. Le premier prélèvement des huiles essentielles a été fait après 139 minutes. On observe que la conductivité et la température du milieu augmentent pendant 340 minutes, ensuite il y a une stabilisation. Par contre le pH présente un faible effet inverse.

On constate que ces variations n'ont pratiquement pas d'effet détecté sur le plan qualitatif en accord avec les analyses chromatographiques.

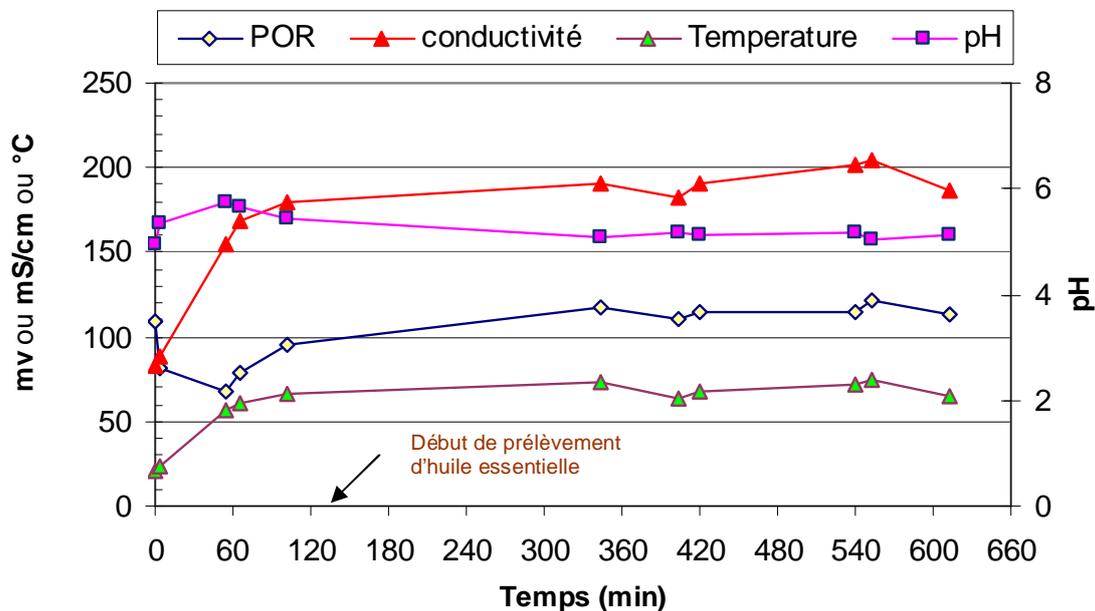


Figure III.2.2.1.3-14. Relevé de la température du milieu d'extraction, pH, POR (potentiel d'oxyde réduction) et conductivité pris en dehors du champ magnétique lors de l'hydrodistillation par ITMD de l'essais GI.

Beaucoup de recherches sont faites sur le plan de l'extraction des huiles essentielles, mais très peu d'entre elles concernent l'étude des cinétiques d'hydrodistillation ou l'effet du rapport matière végétale/solution d'extraction sur la qualité des huiles essentielles. Ces recherches se focalisent sur l'évaluation de paramètres d'ordre naturel « aspect agricole » et développement de nouvelle technologie.

En 1993 Ganou a étudié l'hydrodistillation de différentes matières premières à l'échelle pilote par le système Aromaprocess. Il s'agit de fruits de céleri, de carotte, de persil, de coriandre, de clémentine, ainsi que des racines de livêche et des baies de poivre noir. Ganou a fait varier le rapport pondéral de 1/6 à 1/1,5. Il conclut d'une manière générale: les facteurs extérieurs aussi bien que les conditions de traitement engendrent conjointement une variation quantitative et qualitative de l'essence. Il convient donc de maîtriser d'une part la récolte des végétaux, d'autre part les processus physico-chimiques d'hydrodistillation.

Ces résultats sont en accord avec les nôtres. En effet le rendement en huile essentielle extraite par rapport à la matière végétale introduite est indépendant du rapport matière végétale/eau. Par contre une forte proportion de matière végétale nécessite une génération importante de vapeur. Toutefois, la productivité pour une même quantité de matière première est nettement améliorée pour des rapports pondéraux élevés.

Chemat et collaborateurs en 2005 ont réalisé des extractions à partir de graines de carvi (*Carum carvi L.*) pour comparer la méthode d'extraction par solvant

avec l'extraction assistée par micro ondes. Ils ont évalué l'effet des radiations dans les cinétiques d'extraction de la carvone et du limonène. Le rendement a été de 19 g de carvone et 13,5 g de limonène par kg des graines de carvi (*Carum carvi L.*) après 60 minutes de traitement à une irradiation de 120 W. Des extractions conventionnelles menées en parallèle, ont donné la production de 13,5 g de carvone et 12,6 g de limonène par kg de graines (Figure III.2.2.1.3-15).

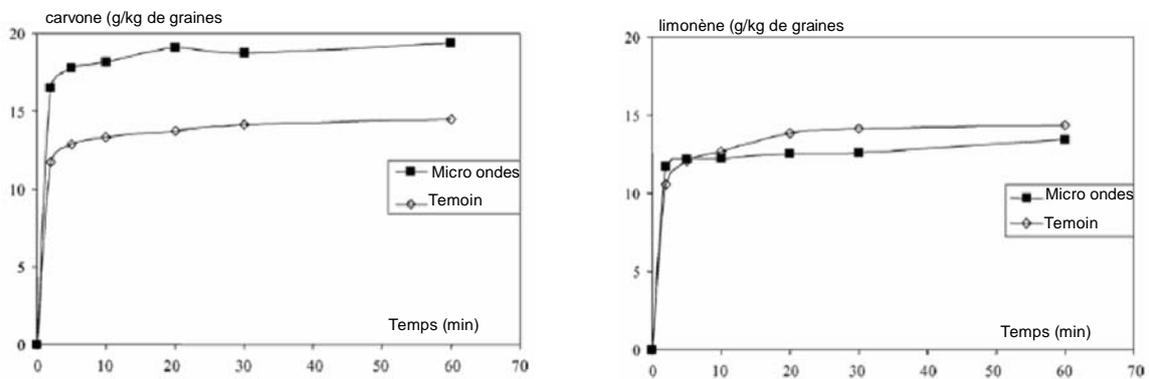


Figure III.2.2.1.3-15. Comparaison de la cinétique d'extraction de la carvone et de limonène à partir de graines de carvi (*Carum carvi L.*) entre le système conventionnel et les micro ondes (Chemat et col. 2005).

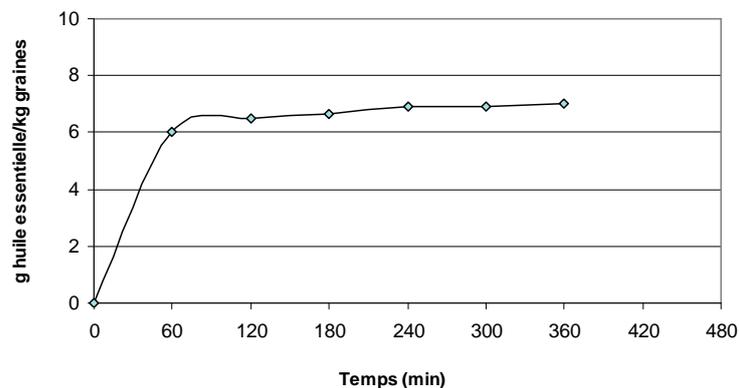


Figure III.2.2.1.3-16 Comparaison de la cinétique d'extraction des huiles essentielles de graines de carvi.

La figure (Figure III.2.2.1.3-15) permet de comparer la tendance des courbe avec le comportement de l'essai BI (figure III.2.2.1.3-16) mené à un même rapport matière végétale/solution conductrice de 20. On observe que les résultats sont comparables. Ce qui nous permet d'envisager la possibilité d'accélérer la vitesse d'hydrodistillation par l'application de traitements courts et violents en puissance, au début de la distillation.

La sélectivité d'extraction de la carvone est remarquable par la méthode de l'hydrodistillation par ITMD: la quantité de la carvone augmente, alors que la teneur en limonène diminue. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par Kosar et collaborateurs (2005) qui ont étudié l'hydrodistillation d'aneth assistée par micro ondes en comparaison avec la méthode conventionnelle, autant que ceux de Chemat et collaborateurs (2005) sur l'extraction par micro ondes de graines de carvi (*Carum carvi L.*).

Par ailleurs, la quantité de carvone dissoute dans les eaux aromatiques est significative, notamment dans le cas d'extraction par ITMD. Le pourcentage moyen de carvone solubilisée représente 35% (essai AI) des huiles essentielles distillées. Ces résultats sont corroborés par beaucoup de chercheurs (Fichan et col. 1999 ; Weindenhamer et col. 1993 ; Myrdal et col. 1995 ; Massaldi et King 1973) qui ont trouvé un niveau de solubilité plus élevé pour la carvone que pour le limonène. Bouwmeester et collaborateurs (1995) ont analysé l'extrait de carvi et d'aneth.

La solubilité de la carvone et du limonène dans l'eau correspond à 8,80 mmol/L et 0,15 mmol/L respectivement d'après Fichan et col. (1999), et selon Weindenhamer et col. (1993) est de 3,97 mmol/L et 0,095 mmol/L. Pour Myrdal et col. (1995) la carvone a une solubilité de 8,71 mmol/L, et Massaldi et King (1973) évaluent la solubilité du limonène à 0,10 mmol/L. D'après ces analyses la solubilité de la carvone dans l'eau est 98 fois plus importante que celle du limonène.

L'extrait obtenu par le système d'hydrodistillation par ITMD est caractérisé par une forte proportion de carvone. La valeur du rapport carvone/limonène est de 11,91 contre 1,4 pour l'extraction assistée par micro ondes (Chemat et collaborateurs, 2005). D'après Chemat et collaborateurs (2005) la teneur des deux molécules est semblable dans l'extrait obtenu par les deux méthodes étudiées. Dans notre étude, la production du limonène a été limitée, celle-ci représente 15% du total des huiles essentielles. Ceci peut s'expliquer par le fait que la carvone est un terpène oxydé et par conséquent elle est peut-être plus sensible au champ magnétique.

Il faut considérer que le pourcentage total des huiles essentielles contenu dans ce type de graine est de 3,5% et que la quantité de graines utilisées par essai est de 1 g pour un volume de 20 mL de hexane (Chemat et col. 2004). Par contre les graines que nous avons utilisées ont une teneur en huile essentielle de 2,9%. Par ailleurs, la quantité de graines par essai a été de 1,5 kg, 3 kg et 4,5 kg pour un volume de 30 litres de solution conductrice. Donc il est difficile

de comparer les résultats de rendement obtenus entre l'échelle laboratoire et pilote.

En 2005, Kiran et collaborateurs ont réalisé des comparaisons entre trois méthodes de distillation de géranium (*Pelargonium sp.*). En première place l'hydrodistillation, laquelle a été faite à l'échelle laboratoire et pilote. La deuxième est la distillation par entraînement à la vapeur d'eau en combinaison avec l'eau. La dernière méthode est la distillation par entraînement à la vapeur d'eau, laquelle leur a permis d'évaluer l'effet du cohobage et du recyclage des eaux aromatiques. Les deux dernières méthodes d'extraction ont été suivies à l'échelle pilote, la quantité de matière extraite par essai a été de 50 kg à 350 kg. La méthode par hydrodistillation a donné de meilleurs résultats qualitatifs et quantitatifs. La différence entre les rendements obtenus à l'échelle laboratoire et pilote a été de 14%. Ce qui est comparable à la différence que nous avons trouvée entre l'hydrodistillation à l'échelle laboratoire classique sans cohobage des eaux aromatiques et l'hydrodistillation par ITMD, soit 20% de diminution sur le rendement en huiles essentielles distillées.

On a calculé le rendement obtenu par Chemat et collaborateurs (2005) en faisant une estimation de perte de 20% comme dans notre cas. Le rendement serait de 2,56% à l'échelle pilote, mais ceci reste encore à confirmer. Ces dernières années, beaucoup de recherches ont été menées sur l'utilisation de micro ondes comme source d'énergie auxiliaires. Dans le domaine des huiles essentielles peu d'études à l'échelle pilote ont abouti.

Quelques recherches sont développées afin de comparer qualitativement les extraits obtenus par différentes méthodes d'extraction. Ces différentes méthodes sont l'hydrodistillation conventionnelle, l'extraction par solvant, l'hydrodistillation assisté par micro ondes et l'extraction par fluide à l'état supercritique de métabolites secondaires à partir de *Lippia alba* et *Xylopi aromaticum*. L'extraction par solvant (ES) s'est révélée la plus efficace pour l'obtention de monoterpène hydrocarboné, suivie par l'extraction par micro ondes (EMO), puis de l'hydrodistillation conventionnelle (EH) et enfin de l'extraction par fluide à l'état supercritique (EFS). Par contre l'extrait le plus riche en monoterpènes oxygène a été l'obtenu par EFS, puis ES, EH et EMO. Alors que la concentration la plus haute en sesquiterpènes hydrocarbonés a été obtenue par EFS, puis ES, EMO, EH. Pour les sesquiterpènes oxygénés l'ordre est le même, sauf que l'extraction par solvant a été la plus faible (Stashenko et col. 2004).

III.2.2.1.4 Effet de la teneur en NaCl dans la solution conductrice

La teneur en NaCl dans la solution saline a un effet sur sa conductivité électrique. La figure III.2.2.1.4-1 rassemble les données de puissance, fréquence et température dans le milieu relevées pendant le suivi des essais PCI, AI et HI menés à une teneur de NaCl de 10%, 6% et 3,5% respectivement et un rapport pondéral égal à 10. On observe que le relevé de puissance, fréquence et température au même temps de chauffage présente différentes valeurs. La puissance opérationnelle est toujours plus élevée pour la solution plus concentrée en NaCl.

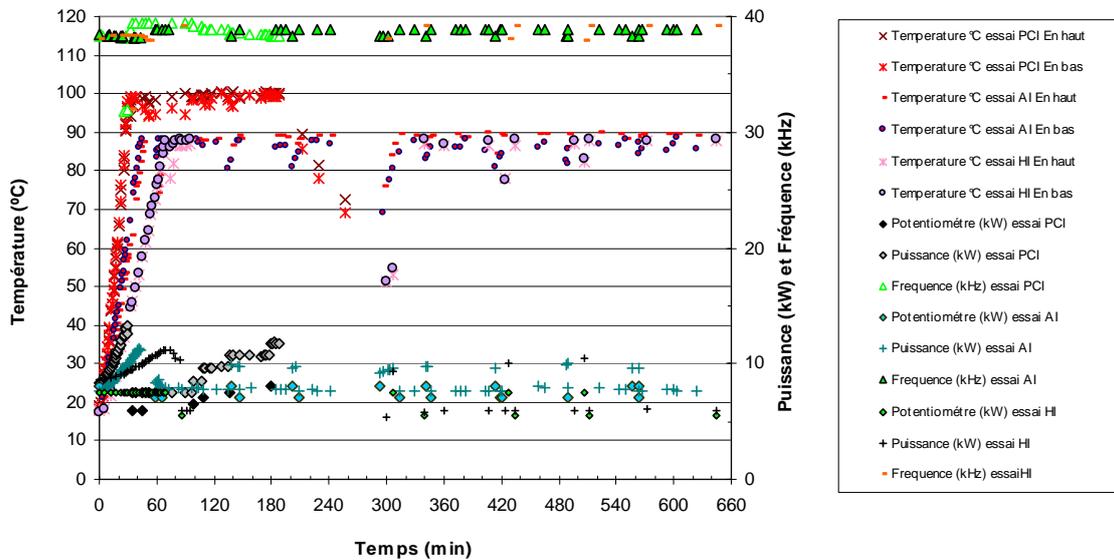


Figure III.2.2.1.4-1 Effet de la teneur d'électrolyte sur la puissance et la fréquence opérationnelle lors de l'hydrodistillation par ITMD des essais PCI, AI et HI menés à 10%, 6% et 3,5% de NaCl respectivement et une valeur de R égal à 10.

Au niveau de la température de milieu on remarque que l'essai PCI (10% en NaCl) atteint une température d'ébullition d'environ 100°C, l'essai AI (6% en NaCl) ne surpasse pas 90°C et pour l'essai HI (3,5% en NaCl) sa température moyenne d'ébullition est de 88°C, encore plus faible. Ceci confirme que la conductivité électrique de la solution saline est un paramètre très important pour la vitesse de chauffage sur le système d'hydrodistillation par ITMD.

La figure III. 2.2.1.4-2 montre le suivi des températures du milieu d'extraction, d'entraînement de vapeur et de condensation des huiles essentielles lors l'hydrodistillation par ITMD de l'essai HI. On observe que la colonne de distillation numéro 2 (voir schéma) pendant toute l'extraction présente un problème de distillation. La température a été toujours 20°C contre 75°C de la colonne numéro 1.

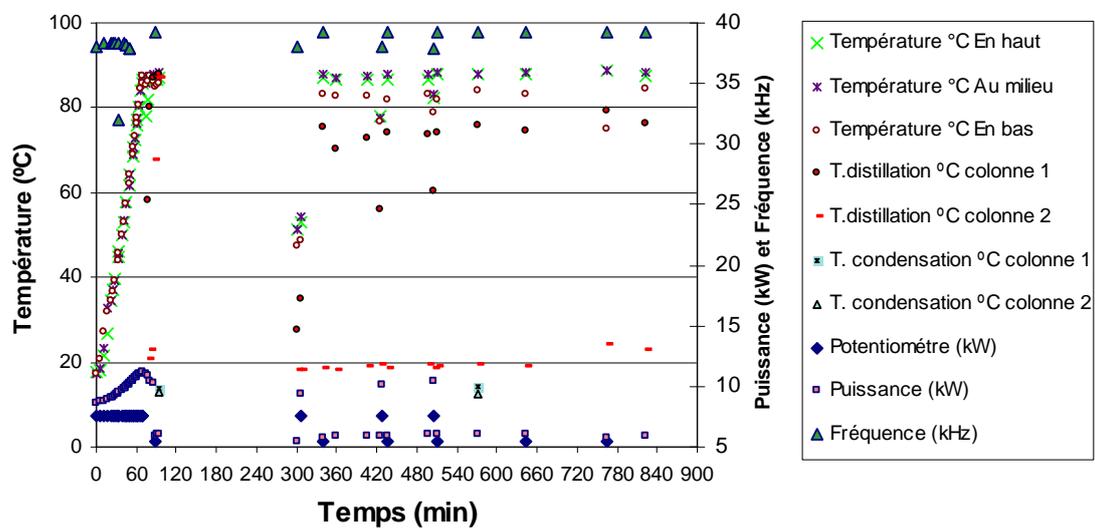


Figure III. 2.2.1.4-2 Relevé de fréquence, puissance et température de milieu, d'entraînement de vapeur et de condensation des huiles essentielles lors l'hydrodistillation par ITMD de l'essai HI.

L'effet de la fréquence et la puissance opérationnelle sur la conductivité du milieu d'extraction lors l'hydrodistillation par ITMD sont rassemblés dans la figure III.2.2.1.4-4 pour l'essai PUI et la figure III.2.2.1.4-5 pour l'essai HI respectivement.

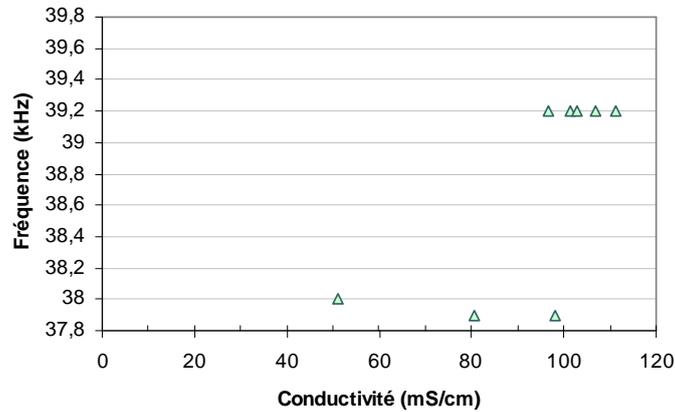
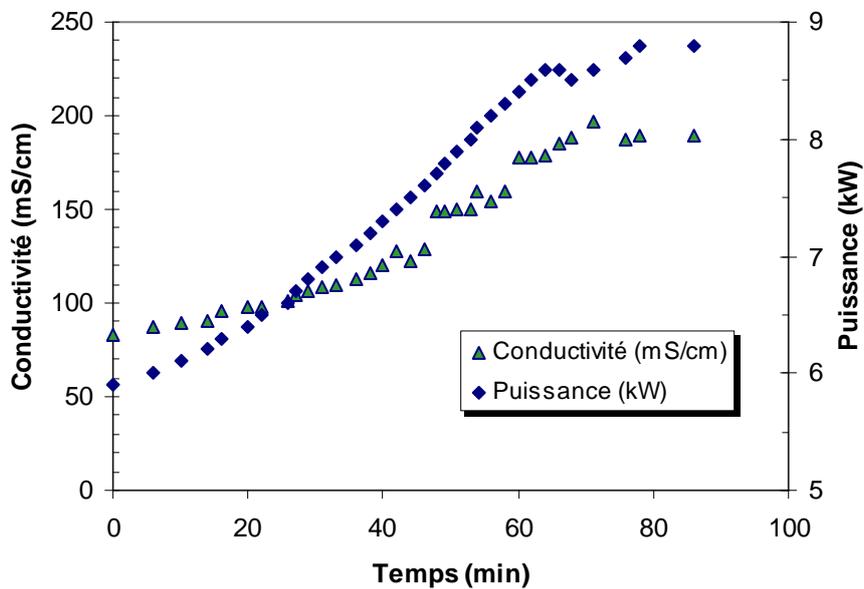


Figure III.2.2.1.4-4. Effet de conductivité du milieu d'extraction lors l'hydrodistillation par ITMD des essais HI sur la fréquence opérationnelle.



La figure III.2.2.1.4-5. Effet de la puissance opérationnelle sur la conductivité du milieu d'extraction dans le temps lors l'hydrodistillation par ITMD d'essai PUI.

Lors du suivi de l'essai HI on observe que la fréquence a une valeur constante de 39,2 kHz pendant le procédé d'hydrodistillation. Un effet semblable se présente dans l'essai PUI. La conductivité descend quand la puissance augmente jusqu'à un équilibre du système d'hydrodistillation. Cette période de stabilité, pendant le procédé d'hydrodistillation des graines de carvi (*Carum carvi L.*) peut être une conséquence, de la saturation du champ magnétique.

Les courbes de production (figure III.2.2.1.4-6) et les données du tableau III.2.2.1.4-1 permettent de comparer l'évolution des rendements en huile essentielle au cours de l'hydrodistillation et le rapport d'entraînement essence/eau. On remarque que le rendement plus faible a été extrait par la solution conductrice à une teneur de 3,5% de NaCl (essai HI). L'extrait total de l'essai HI est de 2,04% dans lequel 48% des huiles essentielles sont recueillies par rehydrodistillation à partir des graines résiduelles plus le surnageant, 26% sont distillés et 25% sont dissouts dans les eaux aromatiques. Par contre dans l'essai AI, 54% de l'huile essentielle ont été distillés, 16% ont été rehydrodistillés à partir des graines extraites et 30% ont été recueillis à partir des eaux aromatiques. On abouti à un total de 2,49% d'huile essentielle pour l'essai AI (tableau III.2.2.1.2-4). Dans l'essai HI la majeure partie de l'huile essentielle a été récupérée par une deuxième extraction faite des graines résiduelles plus le surnageant. Ces résultats nous permettent de situer le problème dans l'étape d'hydrodiffusion. Ce phénomène est observé dans les courbes d'hydrodistillation (figure III.2.2.1.4-6). Celles-ci montrent que, pendant la première heure de distillation, l'essai AI produit 7,26 g d'huile essentielle par kg de graines de carvi contre 4,42 g d'huile essentielle par kg de graines

d'essai HI. Les prélèvements suivants ont une valeur moyenne de 0,24 g/h/kg, ceci représente une chute de 95% de la vitesse initiale. Par contre l'essai AI baisse graduellement avec une perte de la vitesse d'extraction de 50% par heure. Suite à ces résultats, il apparaît une corrélation avec le débit de distillation caractérisé par une différence de 1 à 2 litres en moins de distillat par heure pendant l'hydrodistillation de l'essai HI par rapport à AI.

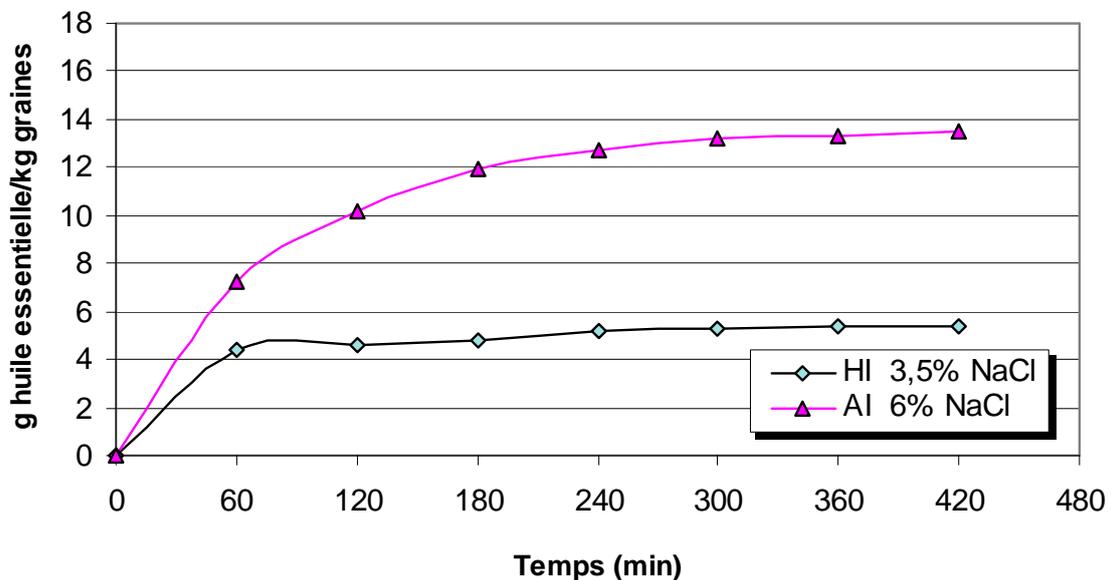


Figure III.2.2.1.4-6. Effet de la teneur de NaCl dans la solution conductrice sur les cinétiques d'hydrodistillation par ITMD à $R = 10$ à deux concentrations de solution conductrice.

Tableau III.2.2.1.4-1. Influence de la teneur de la solution conductrice sur la vitesse d'hydrodistillation et la composition chimique des huiles essentielles de carvi (*Carum carvi L.*)

Résultats	Temps de prélèvement (min)		60	120	180	240	300	360	420
Rendement (%)									
Essai HI	82,14	85,46	89,6	96,1	98,27	99,51	100		
Essai AI	53,7	75,1	88,0	94,4	97,4	98,6	100		
Rapport d'entraînement essence/eau (%)									
Essai HI	0,71	0,03	0,04	0,05	0,02	0,01	0,00		
Essai AI	0,67	0,28	0,12	0,07	0,03	0,01	0,01		
Vitesse d'hydrodistillation (g/h/kg de graines)									
Essai HI	4,42	0,17	0,22	0,35	0,11	0,06	0,02		
Essai AI	7,26	2,89	1,74	0,86	0,41	0,15	0,18		
Composition chimique (%)									
Limonène									
Essai HI	8,50	4,96	4,12	3,74	2,85	-	5,37		
Essai AI	6,57	11,61	15,37	21,04	31,67	40,96	50,54		
Carvone									
Essai HI	83,79	85,55	88,49	85,96	89,40	-	83,05		
Essai AI	80,49	78,78	73,13	68,59	55,69	45,76	37,56		
Vitesse de production (g/h/kg)									
Limonène									
Essai HI	0,38	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00		
Essai AI	0,48	0,34	0,27	0,18	0,13	0,06	0,09		
Carvone									
Essai HI	3,71	0,15	0,20	0,30	0,10	0,00	0,07		
Essai AI	5,85	2,28	1,27	0,59	0,23	0,07	0,07		
Rapport carvone/limonene									
Essai HI	9,86	17,23	21,48	23,00	31,41	-	15,47		
Essai AI	12,26	6,79	4,76	3,26	1,76	1,12	0,74		

L'étude de la sélectivité d'hydrodistillation permet de situer leur rôle sur les étapes d'hydrodiffusion, de co-distillation et de décantation. La figure III.2.2.1.4-8 rassemble la cinétique de production de limonène et carvone tandis que la composition en limonène et carvone d'huile essentielle extraite est représentée dans les figures III.2.2.1.4-9 et III.2.2.1.4-10.

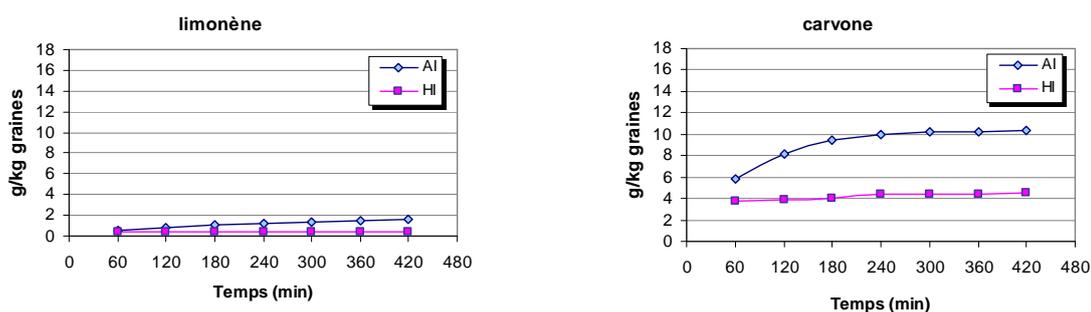


Figure III.2.2.1.4-8. Influence de la teneur de NaCl de la solution conductrice sur la cinétique d'hydrodistillation par ITMD à R égal à 10 à deux concentrations de solution conductrice HI à 3,5% et AI à 6%.

Au cours de l'hydrodistillation, on note de manière générale une grande variabilité de la composition des huiles essentielles recueillies et de la sélectivité d'extraction en carvone et en limonène. La vitesse de production du limonène ne dépasse pas 0,5 g par kg de graines de carvi dans l'essai HI contre 1,5 g par kg dans l'essai AI. Par contre la carvone présente une production de 3,71 g par kg pour l'essai HI contre 5,85 g par kg pour l'essai AI pendant la première heure de distillation. La vitesse de production dans l'essai HI se voit réduite jusqu'à 0,15 g/h/kg en moyenne tandis que dans l'essai AI elle baisse à 2 g/h/kg (Tableau III.2.2.14-1 et figure III.2.2.1.4-8). Si on analyse

l'efficacité de ce procédé, on note dans l'essai AI qu'après 4 heures de distillation, la consommation énergétique peut être plus grande que la production des huiles essentielles.

On remarque que la teneur en carvone est plus élevée et le limonène est moins concentré dans les huiles essentielles obtenues par de solutions de conductivité électrique plus forte. Pour autant, dans le cas qui présente des difficultés d'hydrodiffusion (l'essai HI mené à une teneur de 3,5% de NaCl), on remarque que la composition en carvone est au dessus de l'essai PCI et encore plus forte que pour l'essai AI. Par contre la courbe du limonène reste en dessous des essais PCI et AI. Le qu'indique que même si l'hydrodiffusion a été déficiente, la composition qualitative permet de remarquer la sélectivité d'extraction de la carvone.

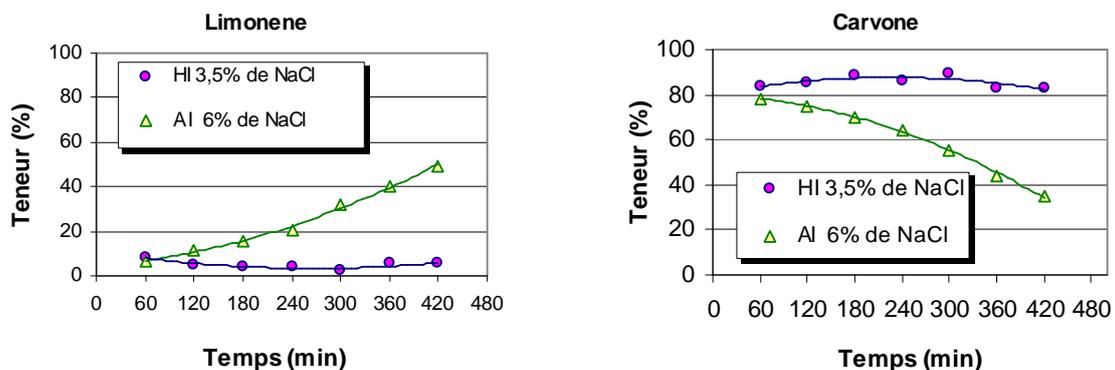


Figure III.2.2.1.4-9. Composition en limonène et carvone lors de l'hydrodistillation par ITMD sans cohobage R= 10 à différentes teneurs de NaCl.

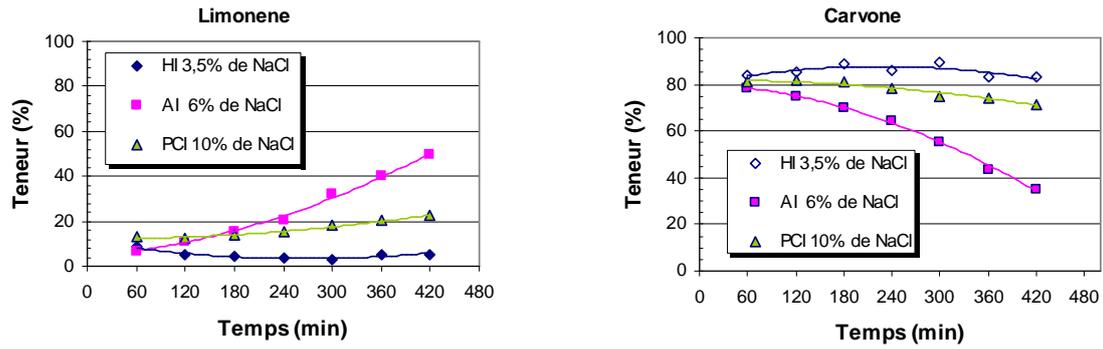


Figure III.2.2.1.4-10. Composition en limonène et carvone lors de l'hydrodistillation par ITMD sans cohobage avec R=10 et différents teneurs de NaCl.

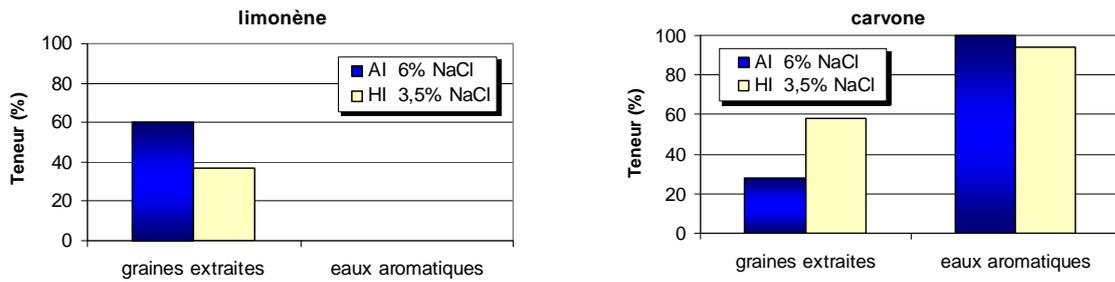


Figure III.2.2.1.4-11. Comparaison de la composition en limonène et carvone des huiles essentielles recueillies dans les eaux aromatiques et graines extraites par hydrodistillation en ITMD pour différents teneurs de NaCl.

Ce même phénomène peut être observé dans la figure III.2.2.1.4-11, la carvone représente 100% de la fraction dissoute dans les eaux aromatiques. Par contre dans les graines extraites, le limonène est en plus forte concentration, lequel montre sa faible sélectivité d'extraction par le milieu.

Des composés autres que l'eau peuvent avoir une activité modifiée en présence d'un champ électromagnétique suivant que sa fréquence d'utilisation augmente ou diminue la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau. Ceci influence grandement les réactions menées en présence d'ion calcium par précipitation de calcite (Colic et Morse, 1998 b ; Colic, 1999).

L'addition de sels, tels que le chlorure de sodium ou l'acétate de sodium, modifie la structure de l'eau qui n'a alors plus le même comportement sous l'effet d'un champ magnétique (Colic et Morse, 1999; Colic et Morse, 1998 b).

Il est à noter que, suivant la température de réaction ou l'amplitude du champ magnétique, les effets sur l'eau, la précipitation ou la dissolution des composés peuvent être radicalement différents.

Dans les cas des études de Higashitani, l'effet magnétique sur une solution aqueuse disparaît au-dessus de 30°C. Cet effet est intimement lié aux propriétés thermales de l'eau et est détruit par la mobilité des molécules d'eau (Higashitani et col. 1996).

Par ailleurs, l'effet du champ électromagnétique n'est pas le même suivant son amplitude : au cours d'une étape de précipitation, l'application de radiofréquences de fortes amplitudes (20000 V) a tendance à former des particules plus larges mais en moins grand nombre et à augmenter leur vitesse de dissolution à la différence d'emploi de radiofréquences de faibles amplitudes (6000 V) (Colic et Morse, 1998 b). Ainsi, en fonction du champ magnétique

appliqué (fréquence, amplitude), l'hydratation des ions et l'effet créé par ce champ peut être différent (Colic et Morse, 1999 ; Colic et Morse ,1998 b ; Colic, 1999).

On constate également que la teneur de NaCl de la solution conductrice a un effet sur le plan quantitatif et qualitatif en accord avec les observations faites pour l'hydrodistillation des graines de carvi par ITMD. La composition quantitative est contrôlée par l'hydrodiffusion, la co-distillation et la décantation. Cependant la composition qualitative dépend de la polarité moléculaire. Les travaux de Bouwmeester et col. (1995) confirment une forte polarité pour la carvone et une faible polarité pour le limonène.

III.2.2.2 Conclusion sur l'hydrodistillation assistée par ITMD

Dans nos conditions de travail, le rendement en huile essentielle par rapport à la matière végétale introduite est indépendant du rapport matière végétale/eau.

Le rapport pondéral matière végétale/solution conductrice n'a pratiquement pas d'effet détectable sur le plan qualitatif.

La solubilité de la carvone dans les eaux aromatiques est plus élevée que celle du limonène.

La solubilité de la carvone dans l'eau favorise sa vitesse d'hydrodistillation à partir de graines de carvi dans l'extraction par ITMD.

La teneur de NaCl dans la solution conductrice permet d'apprécier dans les conditions constantes de puissance de consigne dans le générateur, l'influence de la conductivité électrique de milieu sur les cinétiques d'hydrodistillation par ITMD.

L'optimisation de la production des essences de carvi dans le système par ITMD dépend principalement de l'apport énergétique. Lequel peut être contrôlé par la puissance de consigne dans le générateur électrique, mais aussi pour la gestion de la conductivité électrique de la solution extractive.

La vitesse d'hydrodistillation des huiles essentielles à une teneur de 3,5% de NaCl semble limitée par le processus diffusionnel au sein de la matière végétale. Dans les conditions étudiées, la meilleure concentration de la solution conductrice pour hydrodistiller par ITMD est de 6% de NaCl.

La teneur de la solution conductrice a également un effet remarquable sur la sélectivité d'extraction lors de l'hydrodistillation par ITMD. Une forte concentration en NaCl produit des huiles essentielles riches en carvone, compte tenu de la polarité.

Il est possible d'avoir une sélectivité par la co-distillation, il convient de maîtriser l'impact du débit de distillation sur la composition de l'huile essentielle recueillie sans faire varier la teneur de la solution conductrice.

Au cours de l'hydrodistillation des graines de carvi par ITMD se produit une période de stabilité. Elle peut être une conséquence de la saturation (l'équilibrage) du champ magnétique.

Ce phénomène nous fait penser la possibilité d'appliquer le traitement par ITMD en variant la puissance en fonction de l'ébullition du milieu. Il est possible que les changements brutaux de température puissent aboutir à un rendement d'essence plus intéressant.

III.2.3 Étude de l'hydrodistillation en unité pilote Tournaire

L'hydrodistillation en pilote Tournaire est une méthode de distillation industrielle. Dans ce système l'énergie thermique est reçue par le milieu d'extraction d'une façon indirecte. Sa transmission se fait par conduction par la vapeur de l'eau produite par une chaudière.

Nous avons choisi le système Tournaire comme une référence à l'échelle industrielle afin de comparer les résultats obtenus par l'hydrodistillation par ITMD, même si la distillation sur le système Tournaire s'effectue avec cohobage des eaux aromatiques.

Les paramètres spécifiques et les conditions opératoires des essais sont rapportés respectivement dans les tableaux III.2.3-1 et III.2.3-2. Les variations du rapport pondéral se traduisent par une variation proportionnelle du ratio matière végétale/solution conductrice de 7,2; 10,7 et 21,5. La teneur en NaCl de la solution d'extraction utilisée est de 0% ; 6% et 12%. Le volume de solution chargée est de 150 litres pour tous les essais. Le taux de chargement (rapport entre le volume utilisé et le volume utile) dans la cuve d'extraction du système d'hydrodistillation est maintenu constant, pour des valeurs 52 à 57%. Les cinétiques d'hydrodistillation des huiles essentielles sont suivies durant 7 heures. Ensuite l'hydrodistillation a été effectuée sur le principe d'une « rehydrodistillation » des graines extraites plus le surnageant ainsi que des eaux aromatiques.

Tableau III.2.3-1. Paramètres spécifiques des essais réalisés par hydrodistillation en pilote Tournaire

Essais ($\delta\alpha\beta$)	Paramètres principaux relevés et opérations caractéristiques des essais
PAT	Premier essai préliminaire, pour observation
PBT	2 ^{ème} essai préliminaire : Extraction durant 2 jours avec arrêt entre les deux journées
PCT	3 ^{ème} essai préliminaire : Essai avec volume d'extraction adapté aux propriétés de la matière première
PDT, PET	Essai de nettoyage
PFT	4 ^{ème} essai préliminaire en absence de NaCl
PGT	5 ^{ème} essai préliminaire : répétition de PFT
PHT	6 ^{ème} essai préliminaire : répétition de PFT
AT	Suivi de la cinétique complète avec prélèvement suivant les conditions de l'essai PFT
BT, CT, DT ET, FT, GT HT, JT	Suivi des cinétiques d'hydrodistillation avec les paramètres opératoires issus de divers essais préliminaire

δ "P" = phase préliminaire de l'étude (essai abouti), α = identification de l'essai, β = codification de l'équipement dans lequel l'opération est réalisée: L (hydrodistillation à l'échelle laboratoire), I (pilote chauffé par induction) et T (pilote industriel "Tournaire").

Tableau III.2.3-2. Conditions opératoires des essais développés sur l'hydrodistillation en pilote Tournaire

essai	teneur NaCl ¹ (%)	volume Liquide ² (L)	graines ³ (kg)	R ⁴	taux de chargemen t ⁵ (%)	cohobage	analyse chromatographique		agitation
							distillé	eau aromatique	
PAT	6	200	18,714	10,7	73,3	avec	oui	non	avec
PBT	6	200	18,714	10,7	73,3	avec	oui	non	avec
PCT	12	150	14,035	10,7	54,9	avec	oui	non	avec
PDT	12	150	14,035	10,7	54,9	avec	oui	non	avec
PET	6	150	14,035	10,7	54,9	avec	oui	non	avec
PFT	0	150	13,988	10,7	54,9	avec	oui	non	avec
PGT	0	150	13,988	10,7	54,9	avec	oui	non	avec
PHT	0	150	13,988	10,7	54,9	avec	oui	non	avec
AT	0	150	14,012	10,7	54,9	avec	oui	oui	avec
BT	6	150	14,012	10,7	54,9	avec	oui	oui	avec
CT	12	150	14,012	10,7	54,9	avec	oui	oui	avec
DT	12	150	20,995	7,1	57,4	avec	oui	oui	avec
ET	6	150	20,939	7,2	57,4	avec	oui	oui	avec
FT	6	150	6,994	21,4	52,5	avec	oui	oui	avec
GT	12	150	6,935	21,6	52,4	avec	oui	oui	avec
HT	0	150	6,962	21,5	52,5	avec	oui	oui	avec
JT	0	150	20,828	7,2	57,3	avec	oui	oui	avec

¹ g de NaCl pour 100 g d'eau, ² volumes de la solution saline, ³ quantité de graines à extraire, ⁴ rapport pondéral (matière végétale/eau), ⁵ rapport entre le volume utilisé et le volume utile pour 100.

III.2.3.1 Effet du rapport pondéral

L'influence du rapport pondéral est étudiée pour l'hydrodistillation des graines de carvi (*Carum carvi L.*) avec une solution extractive sans NaCl. Les cinétiques sont suivies avec des rapports pondéraux de 21 (essai HT); 10,7 (essai AT) et 7,2 (essai JT). La cinétique d'hydrodistillation est plus rapide avec un rapport pondéral plus faible (figure III.2.3-1). Aussi on a trouvé que le rendement est plus important à R plus faible. Les rendements obtenus sont 2,37%, 2,01% et 1,8% pour les essais JT, AT et HT respectivement (tableau III.2.3-3). Les courbes des cinétiques suivent également le même comportement pour les trois rapports pondéraux. Ce phénomène laisse penser que l'hydrodiffusion au niveau des graines est quasi totale.

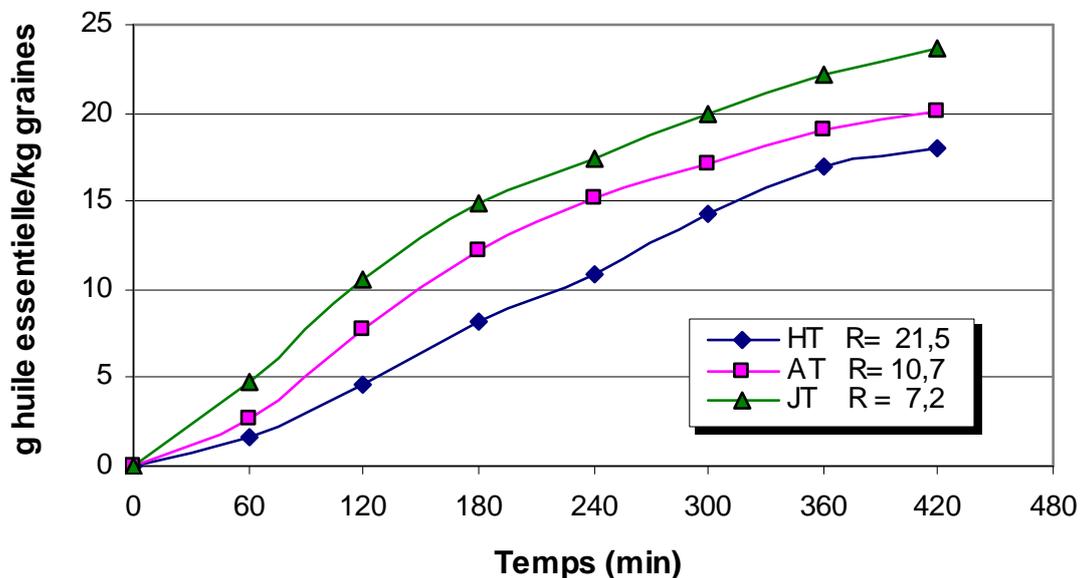


Figure III.2.3-1. Effet du rapport pondéral au cours des cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire à une teneur de 0% de NaCl.

Tableau III.2.3-3. Rendements en huiles essentielles hydrodistillées à l'échelle pilote (Tournaire) avec cohobage et avec différentes teneurs de NaCl pour différents rapports pondéraux.

Essai	rendement d'huile essentielle (%) [*]						
	hydrodistillation décantée (1)		rehydrodistillation				total (1+2+3)
			eau aromatique (2)		graines + surnageant (3)		
AT	2,01	(85,17)	0,14	(5,93)	0,21	(8,90)	2,36
BT	2,03	(76,60)	0,18	(6,79)	0,44	(16,60)	2,65
CT	1,81	(80,44)	0,10	(4,44)	0,34	(15,11)	2,24
DT	1,87	(77,27)	0,10	(4,13)	0,45	(18,60)	2,43
ET	2,12	(75,99)	0,20	(7,17)	0,47	(16,85)	2,79
FT	1,64	(78,10)	0,04	(1,90)	0,42	(20,00)	2,1
GT	1,34	(79,76)	0,10	(5,95)	0,24	(14,29)	1,68
HT	1,8	(85,71)	0,09	(4,29)	0,21	(10,00)	2,1
JT	2,37	(87,45)	0,10	(3,69)	0,24	(8,86)	2,71

* g d'huile essentielle par rapport à 100 g de graines. La valeur entre parenthèses est l'équivalence en pourcentage relatif au total d'huile essentielle recueilli par hydrodistillation pilote Tournaire.

En revanche, l'hydrodistillation avec une solution à 6% de NaCl présente une réduction du rendement à rapport pondéral plus faible. De fait les deux cinétiques des essais ET et BT génèrent les mêmes valeurs lors de l'hydrodistillation (figure III.2.3-2). La vitesse de distillation, à un rapport pondéral de 10,7 (essai BT), ne varie pas et ce, même sans NaCl (essai AT). Pour $R=7,2$ la vitesse de distillation diminue, même si son rapport d'entraînement d'essence par distillat est plus fort à $R=7,2$ qu'à $R=10,7$ (figure III.2.3-3) (montrant une valeur de 0,135 g d'essence contre 0,072 g d'essence par 100 g d'eau dans le distillat, pour les essais ET et BT respectivement, après 300 minutes d'hydrodistillation). L'essai ET conduit à un rendement de 85% contre 87% pour l'essai BT (tableau III.2.3-4). Dans la mesure où les vapeurs sont moins saturées, l'étape de co-distillation semble être limitée soit par le processus d'hydrodiffusion ou par la volatilité des constituants.

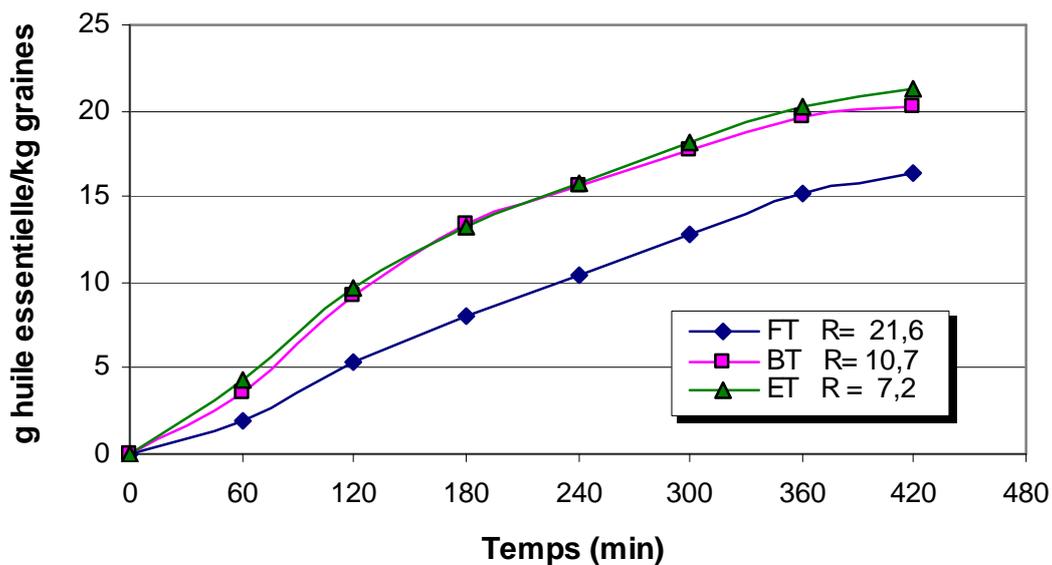


Figure III.2.3-2. Effet du rapport pondéral sur les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire à une concentration à 6% de NaCl.

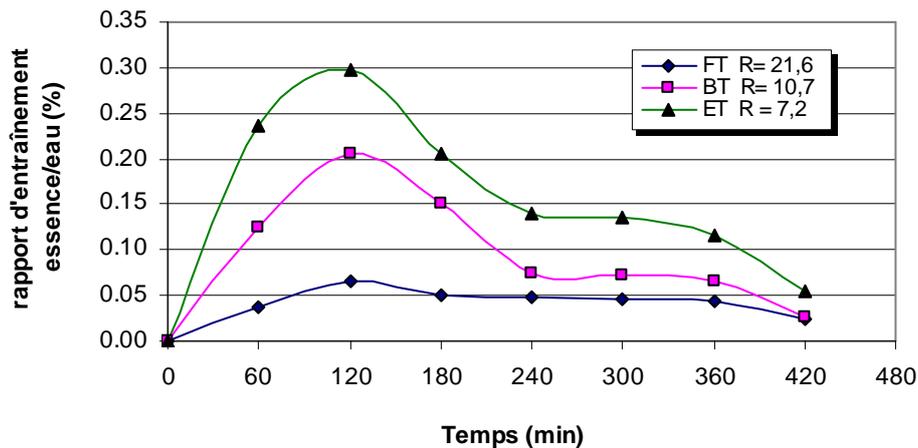


Figure III.2.3-3. Rapport d'entraînement essence/eau dans les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire à différents rapport de matière végétale/solution conductrice.

Si l'on compare l'essai ET avec l'essai JT de la figure III.2.3-1, tous les deux menés aux mêmes valeurs de $R=7,2$ avec une solution conductrice à 6% de NaCl et 0% de NaCl respectivement, la vitesse de distillation est de 23,7 g d'huile essentielle par kg des graines de carvi pour l'essai ET contre 21,22 g d'huile essentielle par kg des graines de carvi pour l'essai JT au bout de 7 heures. La réduction représente 10% de l'essence distillée. Ceci permet d'envisager l'affaiblissement de l'hydrodiffusion durant l'hydrodistillation pour une forte concentration de graines et une teneur en NaCl élevée.

Tableau III.2.3-4. Influence de rapport pondéral sur la vitesse d'hydrodistillation et la composition des huiles essentielles de carvi pendant le suivi des essais ET, BT et FT extraits avec une solution de 6% de NaCl.

Temps de prélèvement (min)	60	120	180	240	300	360	420
Résultats							
Rendement (%)							
Essai ET	20,01	45,88	62,73	74,2	85,36	95,29	100
Essai BT	17,83	45,576	66,33	76,8	87,05	96,54	100
Essai FT	11,77	32,462	48,73	63,51	78,4	92,34	100
Rapport d'entraînement essence/eau (%)							
Essai ET	0,235	0,298	0,206	0,140	0,135	0,116	0,054
Essai BT	0,126	0,205	0,150	0,074	0,072	0,066	0,025
Essai FT	0,036	0,066	0,051	0,048	0,046	0,044	0,024
Vitesse d'hydrodistillation (g/h/kg de graines)							
Essai ET	4,25	5,49	3,58	2,43	2,37	2,11	1,00
Essai BT	1,34	4,04	3,53	2,74	2,68	2,15	1,59
Essai FT	1,93	3,39	2,67	2,42	2,44	2,29	1,26
Vitesse de production (g/h/kg)							
Limonène							
Essai ET	0,63	0,87	0,67	0,52	0,59	0,60	0,32
Essai BT	0,44	0,82	0,79	0,49	0,56	0,54	0,23
Essai FT	0,36	0,59	0,51	0,51	0,54	0,56	0,34
Carvone							
Essai ET	3,39	4,32	2,75	1,78	1,65	1,40	0,63
Essai BT	2,98	4,47	3,19	1,52	1,39	1,25	0,43
Essai FT	1,45	2,57	2,01	1,74	1,73	1,55	0,82
Rapport carvone/limonene							
Essai ET	5,34	4,95	4,08	3,42	2,80	2,35	1,98
Essai BT	6,80	5,44	4,03	3,10	2,49	2,33	1,88
Essai FT	4,07	4,33	3,98	3,42	3,18	2,75	2,45

À la différence des cas précédents, la cinétique d'hydrodistillation pour chaque rapport pondéraux étudiés est assez affectée pour une concentration à 12% de NaCl (figure III.2.3-4). Cependant les résultats varient peu entre $R=7,1$ et $R=10,7$.

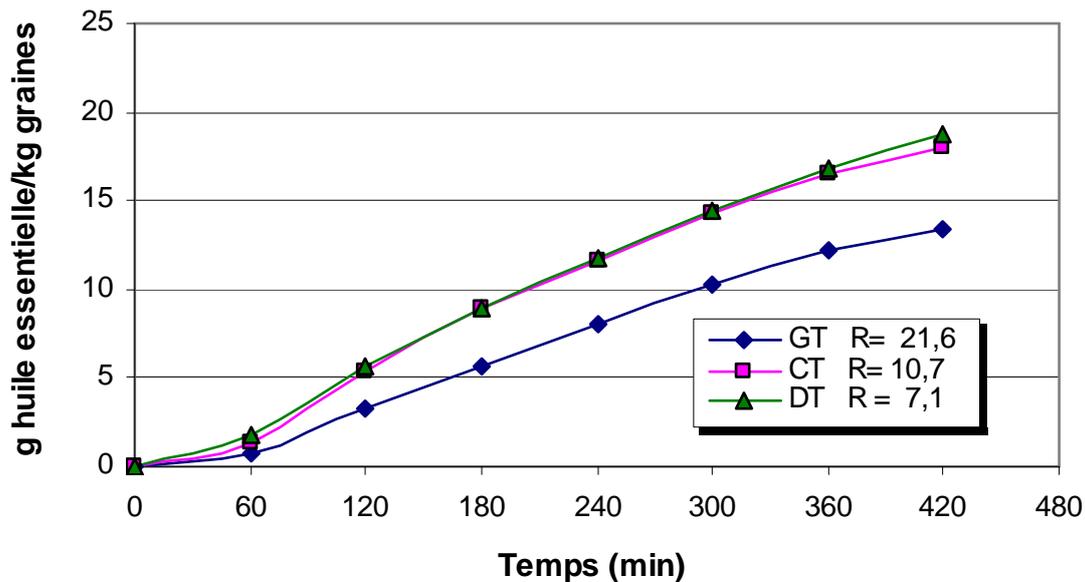


Figure III.2.3-4. Effet du rapport pondéral dans les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire pour une teneur de 12% de NaCl.

Si on analyse le débit de distillation on trouve qu'il n'y a pas d'effet de la vitesse d'hydrodistillation. Le débit est toujours stable à une valeur moyenne de 35 L par heure (figure III.2.3-5).

Par ailleurs les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire s'avèrent reproductibles (figure III.2.3-6). La valeur moyenne de l'écart type est de 0,87 pour les essais PHT, PGT et PFT.

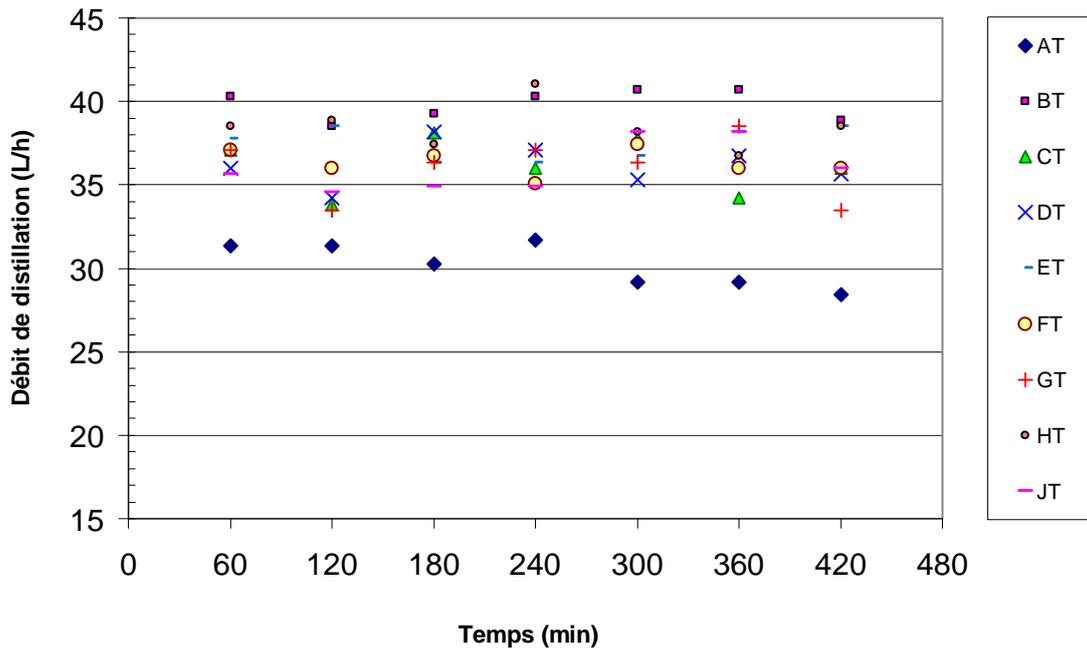


Figure III.2.3-5. Débits au cours de l'hydrodistillation en pilote Tournaire pendant les essais de reproductibilité et suivant différents modes opératoires.

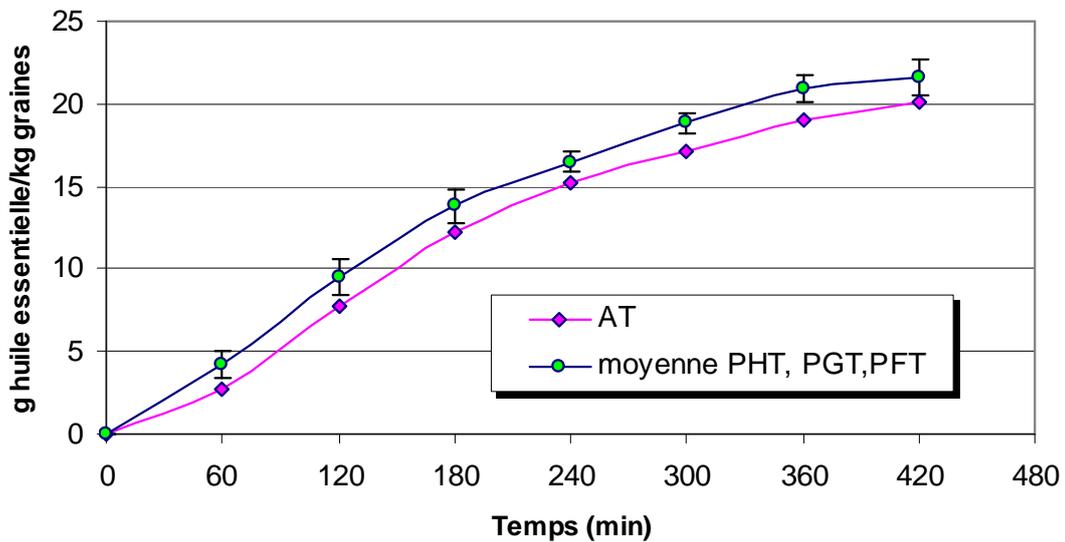


Figure III.2.3-6. Reproductibilité des cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire de l'essai AT et la moyenne des essais PHT, PGT et PFT réalisés dans les mêmes conditions.

En prenant le principe de l'équation de la diffusion de Stokes-Einstein et Wilke-Chang (Pangborn et col. 1978; Bird et col. 1987; Wilke et chang, 1955), l'influence du rapport pondéral sur la vitesse d'hydrodistillation des huiles essentielles de carvi est contrôlée par la diffusivité capillaire et moléculaire. On voit clairement l'effet du rapport pondéral sur la vitesse d'hydrodistillation dans l'essai mené sans NaCl (AT). Cependant la difficulté d'extraction augmente avec la concentration en matière végétale et NaCl.

La composition en limonène et carvone au cours des hydrodistillations en pilote Tournaire des graines de carvi est rassemblée dans les figures III.2.3-7, III.2.3-8 et III.2.3-9. Les tableaux III.2.3-5 et III.2.3-6 donnent les valeurs associées. D'abord on remarque que la concentration limonène de l'huile essentielle augmente dans le temps contrairement à la carvone. Au niveau qualitatif on ne voit aucun effet significatif aux rapports pondéraux.

Dans le cas de distillation sans NaCl (figures III.2.3-7) La concentration augmente de 20% jusqu'à 40% pour le limonène, et chute de 75% à 54% pour la carvone. Pendant l'hydrodistillation avec une solution de NaCl de 6% (figure III.2.3-8) la concentration en limonène augmente de 12% à 30% et chute de 80% à 61% pour la carvone. Finalement pour la solution à un teneur de 12% de NaCl on voit pour le limonène une augmentation de 12% à 21% en revanche pour la carvone la concentration passe de 80% à 71% (figure III.2.3-9).

La teneur de limonène dans l'essence distillée est plus concentrée à plus faible teneur de NaCl, la concentration en carvone augmente avec la teneur en NaCl.

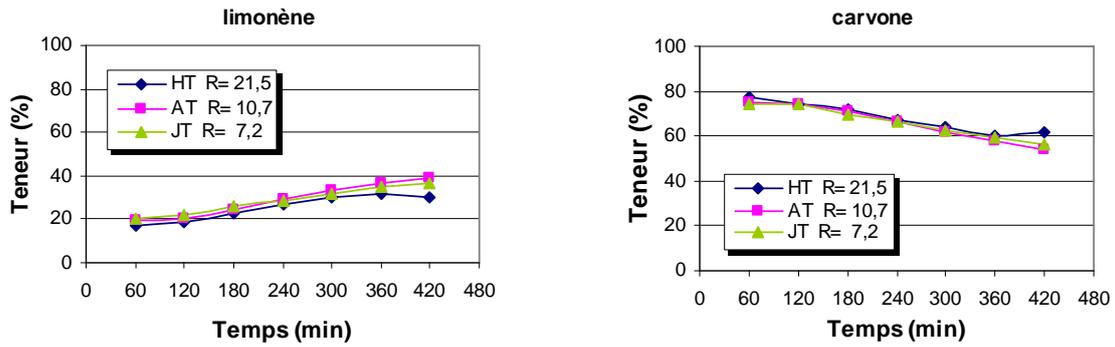


Figure III.2.3-7. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone lors de l'hydrodistillation du carvi en pilote Tournaire à différents R et 0% de NaCl.

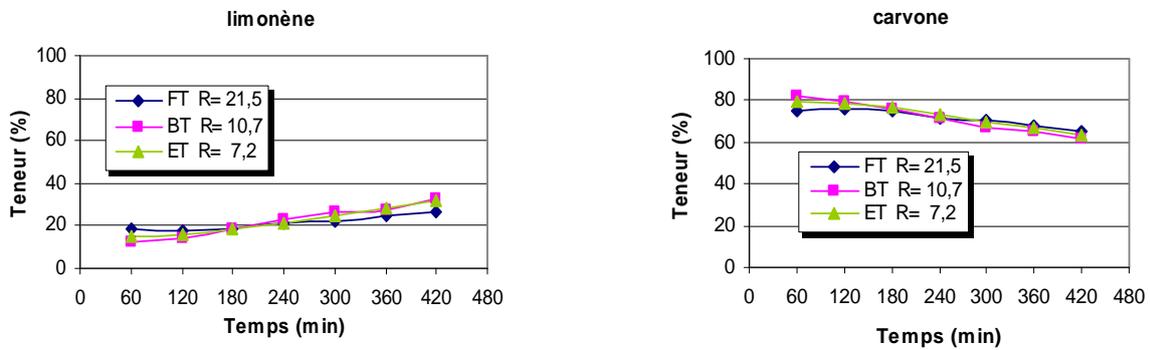


Figure III.2.3-8. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone lors de l'hydrodistillation de graines de carvi en pilote Tournaire à différents R et 6% de NaCl.

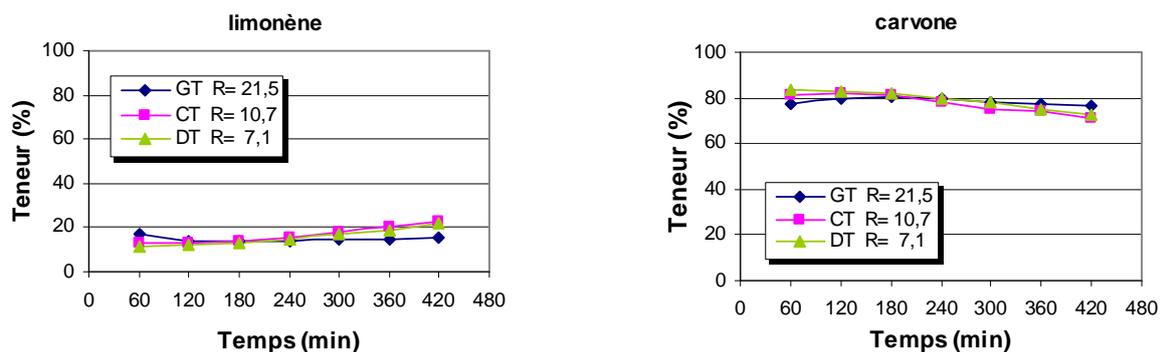


Figure III.2.3-9. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone lors de l'hydrodistillation des graines de carvi en pilote Tournaire à différents rapports R et 12% de NaCl.

Les différentes huiles essentielles recueillies ont été analysés par les analyses chromatographiques, reproductibles, (écart type 0,5 et 1 en moyenne pour le limonène et la carvone respectivement) (figure III.2.3-10). Leur concentration permette de constater que le rapport pondéral matière végétale/solution NaCl pour l'hydrodistillation en pilote Tournaire n'a aucun effet détectable sur la qualité des huiles essentielles de graines de carvi.

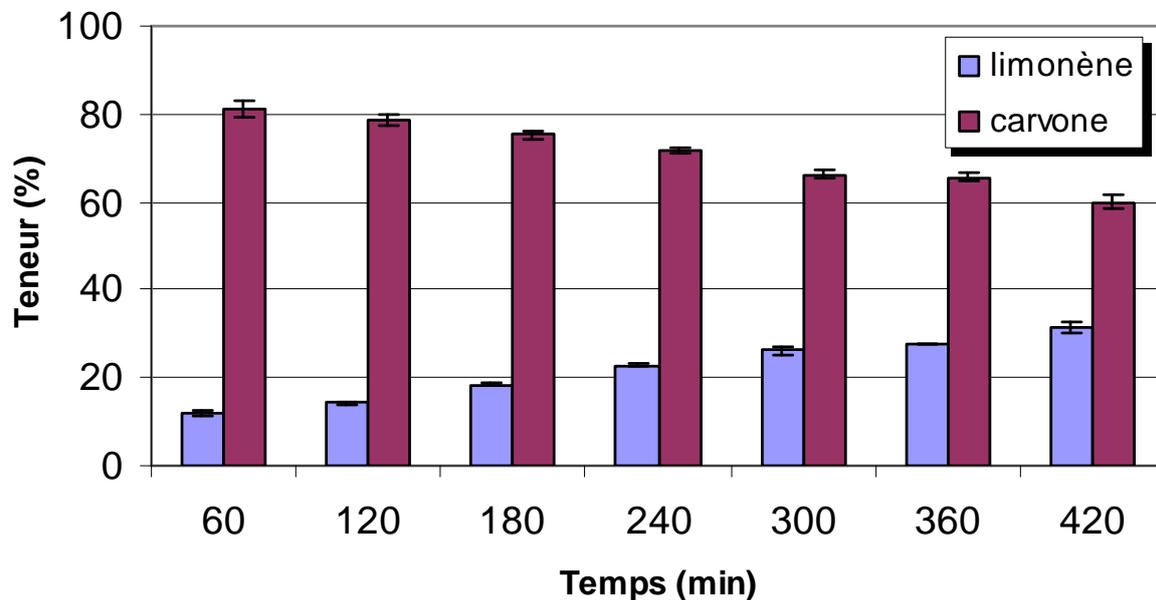


Figure III.2.3-10. Reproductibilité de la composition chimique de l'huile essentielle prélevée lors de la cinétique d'hydrodistillation d'essai BT par distillation à l'échelle pilote (Tournaire).

Tableau III.2.3-5. Rendement et composition des huiles essentielles en limonène et carvone durant la phase préliminaire d'hydrodistillation en pilote Tournaire.

Essais	HE ¹ distillée (%)	molécule analysée	Composition ² de HE en limonène et carvone en fonction du temps de prélèvement (min)						HE ³ récupérée	
			60	120	180	240	300	360		420
PAT	1,98	limonène (%)	9,80	12,20	15,03	18,63	21,61	28,95	29,52	-
		carvone (%)	79,91	78,13	77,06	74,35	71,03	84,98	65,00	-
PBT	2,08	limonène (%)	17,99	18,69	23,83	26,40	30,67	35,09	36,771	-
		carvone (%)	90,74	87,46	78,99	75,40	63,16	61,07	56,83	-
PCT	2,04	limonène (%)	12,05	11,08	13,04	15,46	18,80	21,41	24,19	25,51
		carvone (%)	82,14	83,45	82,09	77,79	76,20	72,79	69,09	67,35
PDT	1,74	limonène (%)	8,82	9,19	10,62	12,17	14,41	16,34	17,76	9,82
		carvone (%)	78,26	79,91	77,44	76,26	73,83	71,71	69,58	76,93
PET	1,98	limonène (%)	11,59	13,00	15,68	17,98	21,79	23,97	26,57	23,17
		carvone (%)	87,61	82,50	83,68	74,16	69,54	63,80	61,14	63,87
PFT	1,82	limonène (%)	12,44	15,52	19,10	24,18	-	-	-	28,60
		carvone (%)	66,20	64,35	58,32	53,60	-	-	-	50,52
PGT	2,08	limonène (%)	16,09	16,95	21,83	27,00	29,71	31,70	34,45	29,63
		carvone (%)	64,25	64,05	58,98	52,49	49,90	48,08	44,63	48,65
PHT	2,24	limonène (%)	18,20	18,85	22,00	26,11	28,96	29,73	34,28	31,41
		carvone (%)	75,06	70,00	61,57	58,46	52,23	50,44	45,75	46,80

¹ rendement total en huile essentielle distillée, ² composition quantitative déterminée en GC/FID par étalonnage externe, ³ huile essentielle récupérée dans l'essencier par décantation en fin d'hydrodistillation.

Tableau III.2.3-6. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone durant les essais de reproductibilité suivant les différentes conditions d'hydrodistillation pilote Tournaire.

essais	molécule analysée	Composition ¹ de HE en limonène et carvone en fonction du temps de prélèvement (min)							HE ² récupérée
		60	120	180	240	300	360	420	
AT	limonène (%)	19,86	20,56	24,2	28,89	33,04	36,20	39,21	-
	carvone (%)	75,13	73,95	70,89	66,18	61,9	57,72	53,67	-
BT	limonène (%)	12,12	14,6	18,80	23,06	26,8	27,85	32,55	30,29
	carvone (%)	82,42	79,37	75,69	71,53	66,8	64,98	61,26	61,08
CT	limonène (%)	12,79	12,64	13,52	15,50	18,05	20,15	22,41	21,44
	carvone (%)	80,97	81,8	80,86	78,27	75,17	74,47	71,37	71,25
DT	limonène (%)	11,25	12,36	13,32	15,02	17,07	18,76	21,59	20,42
	carvone (%)	83,30	83,05	82,04	79,78	78,38	74,94	72,8	72,59
ET	limonène (%)	14,94	15,90	18,83	21,35	24,78	28,26	31,91	29,90
	carvone (%)	79,82	78,75	76,77	73,09	69,46	66,53	63,22	61,61
FT	limonène (%)	18,44	17,51	18,93	20,92	22,23	24,69	26,73	29,16
	carvone (%)	75,06	75,79	75,34	71,64	70,65	67,84	65,38	63,17
GT	limonène (%)	16,89	13,83	13,92	14,21	14,47	14,93	15,73	19,02
	carvone (%)	77,04	79,36	80,21	79,39	78,11	77,1	76,19	72,78
HT	limonène (%)	17,07	18,54	22,57	26,66	30,05	31,92	30,44	34,38
	carvone (%)	77,07	74,30	72,13	66,88	63,70	60,47	61,55	57,83
JT	limonène (%)	19,93	21,55	25,80	28,35	32,10	35,04	36,50	34,29
	carvone (%)	74,14	74,06	69,38	66,06	62,34	59,66	56,42	60,22

¹ composition quantitative déterminée en GC/FID par étalonnage externe, ² huiles essentielles récupérées dans l'essencier par décantation en fin d'hydrodistillation.

Comme nous l'avons déjà indiqué, nous avons réalisé des rehydrodistillations des eaux aromatiques afin d'avoir un bilan des huiles essentielles plus complet. La figure III.2.3-11 donne la composition des huiles essentielles en limonène et carvone « solubles » dans l'eau aromatique de l'hydrodistillation des graines de carvi à différents rapports pondéraux et à 12% de NaCl. Comme déjà observé, la carvone est majoritaire et le limonène est présent en très faible quantité dans les eaux aromatiques. Ces observations sont cohérentes avec les résultats de Fichan et col. (1999); Smyrl et LeMaguer (1980); Massaldi et King (1973).

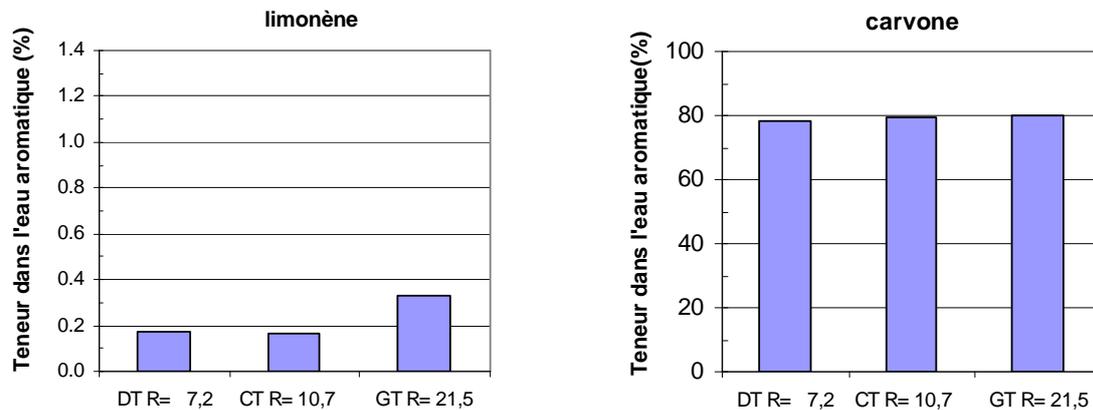


Figure III.2.3-11. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone solubles dans les eaux aromatiques après l'hydrodistillation des graines de carvi à différents rapports pondéraux et 12% de NaCl.

III.2.3.2 Effet de la teneur en NaCl

La figure III.2.3-12 rassemble les données qui permettent de comparer le comportement des essais menés à différentes teneurs de NaCl pour un rapport pondéral de 7,15. Dans le tableau III.2.3-3 on montre que le rendement des huiles essentielles distillées baisse avec l'augmentation de la concentration en NaCl dans la solution d'extraction. Pour l'essai DT mené à 12% de NaCl le rendement est de 1,87%, pour l'essai ET à 6% de NaCl, 2,12%, et pour l'essai JT, sans NaCl, le rendement est plus élevé et atteint 2,37% d'huile essentielle. La vitesse de distillation des graines de carvi (*Carum carvi L.*) diminue avec la concentration en NaCl.

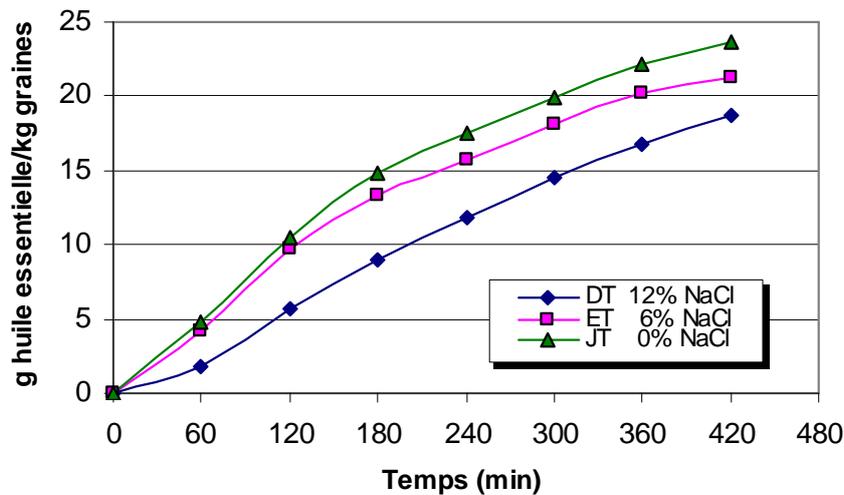


Figure III.2.3-12. Effet de la teneur de NaCl sur les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire pour $R = 7,15$.

La figure III.2.3-13 rassemble les données sur les résultats des essais menés à différentes teneurs en NaCl pour $R=10,7$. Par rapport aux extractions menées à $R= 7,15$ on remarque une chute du rendement. Ce dernier ne dépasse pas les 2%.

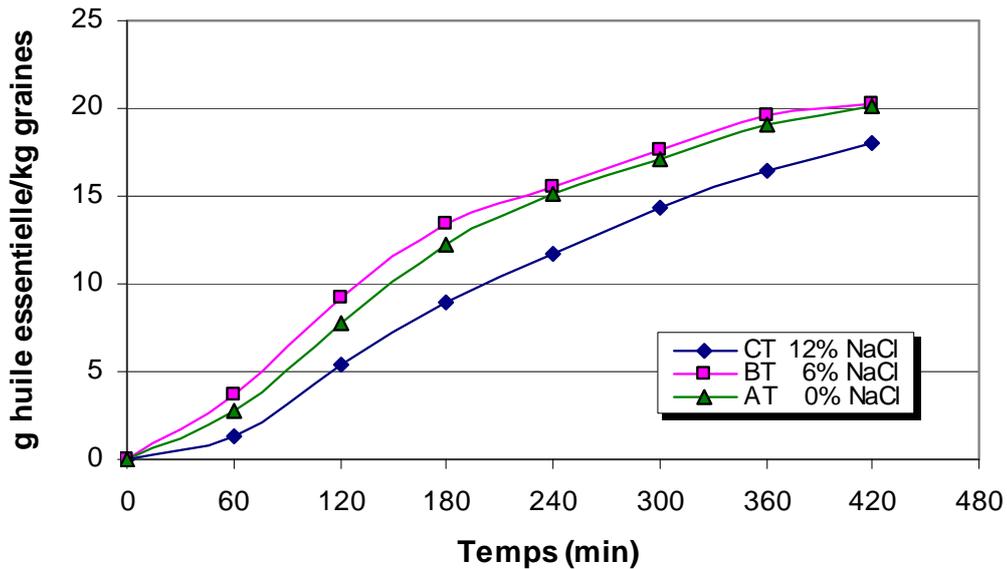


Figure III.2.3-13. Effet de la teneur en NaCl dans les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire pour $R=10,7$.

Les résultats pour les essais AT et BT sont assez similaires. Après 4 heures, la vitesse pour l'essai AT diminue de 4,47 à 2,95 g d'huile essentielle par kg de graines (tableau III.2.3-7). Ceci représente 75% pour l'essai AT et 77% pour l'essai BT du rendement en essence distillée. Cependant pour une teneur en NaCl de 12% (essai CT) le rendement est plus faible de 64%. Toutes fois les trois cinétiques sont semblables et les courbes suivent une tendance polynomiale. Ceci laisse penser qu'il existe une baisse dans la cinétique d'hydrodiffusion. De même que précédemment, dans la mesure où les vapeurs sont moins saturées, l'étape de co-distillation semble limitée soit par le processus d'hydrodiffusion ou par la volatilité des constituants.

Il semble que le phénomène qui s'est déjà produit avec l'extraction à $R=10,7$ se reproduise dans l'hydrodistillation à $R=21,6$. La figure III.2.3-14 rassemble les données qui permettent de comparer le comportement des essais menés à différentes teneurs de NaCl pour $R=21,6$.

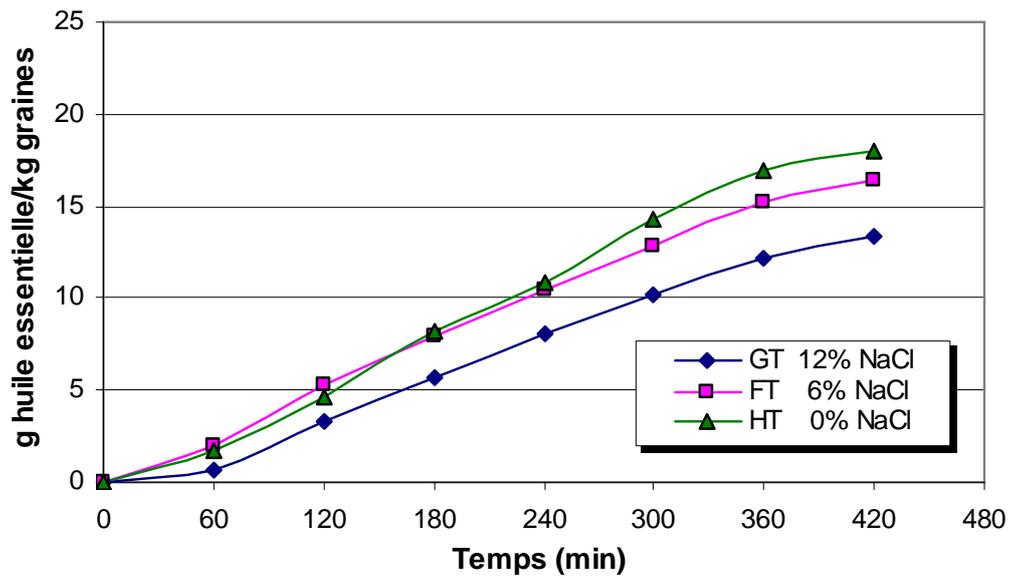


Figure III.2.3-14. Effet de la teneur en NaCl de la solution d'extraction pour les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire pour $R= 21,6$.

Il semble que la teneur en NaCl de la solution extractive a un effet sur le rendement des huiles essentielles distillées pour des rapports pondéraux très bas ($R= 7,15$). A l'inverse le rendement total en huile essentielle est quasiment indépendant de la teneur de NaCl dans les solutions extractives si celle-ci est élevée.

Ce phénomène est contrôlé par la diffusivité capillaire et moléculaire des graines de carvi (*Carum carvi L.*) en accord avec le principe de l'équation de la diffusion de Stokes-Einstein et Wilke-Chang (Pangborn et col. 1978; Bird et col. 1987; Wilke et chang, 1955).

Tableau III.2.3-7 Influence la teneur en NaCl de la solution extractive sur la vitesse d'hydrodistillation et la composition chimique des huiles essentielles de carvi.

Temps de prélèvement (min) Résultats	60	120	180	240	300	360	420
Rendement (%)							
Essai AT	13,52	38,5	60,74	75,41	85,12	94,75	100
Essai BT	17,83	45,576	66,33	76,8	87,05	96,54	100
Essai CT	7,409	29,777	49,31	64,48	79,32	91,22	100
Rapport d'entraînement essence/eau (%)							
Essai AT	0,121	0,224	0,207	0,130	0,094	0,093	0,052
Essai BT	0,126	0,205	0,150	0,074	0,072	0,066	0,025
Essai CT	0,051	0,167	0,130	0,107	0,099	0,088	0,062
Vitesse d'hydrodistillation (g/h/kg de graines)							
Essai AT	2,72	5,02	4,47	2,95	1,95	1,94	1,06
Essai BT	1,34	4,04	3,53	2,74	2,68	2,15	1,59
Essai CT	1,34	4,04	3,53	2,74	2,68	2,15	1,59
Vitesse de production (g/h/kg)							
Limonène							
Essai AT	0,54	1,03	1,08	0,85	0,64	0,70	0,41
Essai BT	0,44	0,82	0,79	0,49	0,56	0,54	0,23
Essai CT	0,17	0,51	0,48	0,42	0,48	0,43	0,36
Carvone							
Essai AT	2,04	3,72	3,17	1,95	1,21	1,12	0,57
Essai BT	2,98	4,47	3,19	1,52	1,39	1,25	0,43
Essai CT	1,08	3,30	2,85	2,14	2,02	1,60	1,13
Rapport carvone/limonene							
Essai AT	3,78	3,60	2,93	2,29	1,87	1,59	1,37
Essai BT	6,80	5,44	4,03	3,10	2,49	2,33	1,88
Essai CT	6,33	6,47	5,98	5,05	4,16	3,70	3,18

Par ailleurs l'évolution de la composition en limonène et carvone lors du suivi de l'hydrodistillation des graines de carvi en pilote Tournaire est montrée dans les figures III.2.3-15, III.2.3-16 et III.2.3-17. Le tableau III.2.3-6 rassemble les valeurs numériques. Comme dans les autres cas de distillation la concentration en limonène augmente celle de la carvone diminue. Les mêmes figures permettent de voir au niveau qualitatif, l'effet de la teneur en NaCl de la solution extractive sur la composition en limonène et carvone lors de la cinétique d'hydrodistillation à différentes valeurs de rapport pondéral.

Dans le cas d'extraction avec un rapport pondéral de 7,2 (figures III.2.3-15) la teneur en limonène augmente de 11% à 34% et baisse de 83% à 60% pour la carvone. Pour un rapport pondéral de 10,7 (figure III.2.3-16) la concentration du limonène augmente de 12% à 39% et diminue de 82% à 54% pour la carvone. Finalement pour le rapport pondéral de 21,5 la teneur en limonène passe de 17% à 34%, et la teneur en carvone se réduit de 77% à 58% (figure III.2.3-17).

En effet, si on compare l'influence de la teneur en NaCl, par exemple, au rapport pondéral de 10,7 des cinétiques d'hydrodistillation des essais AT (0% de NaCl), BT (6% de NaCl) et CT (12% de NaCl) (figure III.2.3-18), on remarque que plus la solution extractive est concentrée en NaCl, plus la teneur de la carvone augmente dans l'huile essentielle distillée. En revanche la teneur en limonène est réduite à des concentrations élevées de NaCl.

Cette observation est en accord avec le principe général pour la dissolution de matière. Celui-ci est soutenu par la loi de la thermodynamique (Johnson et

Lusas, 1983). Le soluté non polaire est beaucoup plus soluble dans un solvant non polaire.

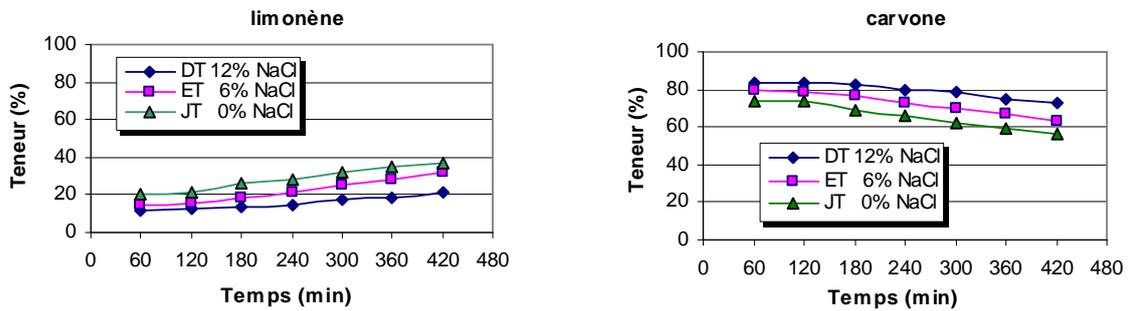


Figure III.2.3-15. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone au cours de l'hydrodistillation de graines de carvi en pilote Tournaire à différentes concentrations de NaCl et pour R= 7,2.

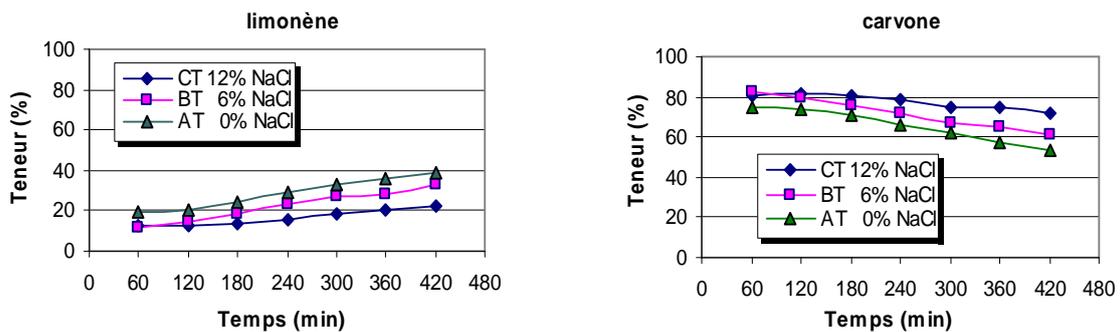


Figure III.2.3-16. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone lors de l'hydrodistillation de graines de carvi en pilote Tournaire à différentes concentrations de NaCl et pour R= 10,7.

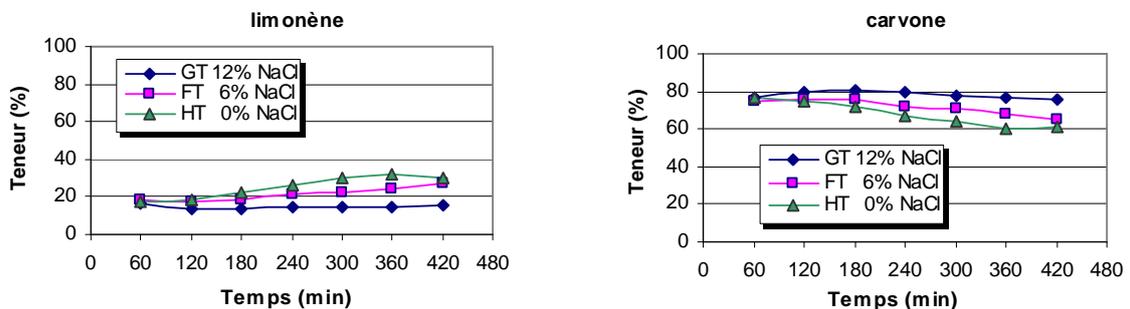


Figure III.2.3-17. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone au cours de l'hydrodistillation des graines de carvi en pilote Tournaire à différentes concentrations de NaCl et pour R= 21,5.

De même que dans le cas de l'évaluation de l'effet du rapport pondéral sur l'hydrodistillation des huiles essentielles, on a fait des rehydrodistillations des eaux aromatiques et des graines extraites plus le surnageant afin d'avoir un bilan plus complet des huiles essentielles (tableau III.2.3-3) et d'évaluer la répartition du limonène et de la carvone dans les différentes fractions (tableau III.2.3-8).

La solubilité des huiles essentielles dans les eaux aromatiques n'est pas quantitativement très significative. Cette valeur représente de 2 à 7% des huiles essentielles total dans les graines. Par contre la quantité d'huile essentielle dans les graines extraites et le surnageant s'élève de 9 à 20%.

La figure III.2.3-19 montre la composition des huiles essentielles en limonène et carvone présentes dans les eaux aromatiques après l'hydrodistillation des graines carvi pour différentes teneurs en NaCl et R=7,12. On observe une remarquable affinité de la carvone pour les eaux aromatiques, par contre le limonène présente une très basse solubilité dans ces dernières. Dans la figure III.2.3-20 on observe le même phénomène. Ce qui confirme un caractère polaire plus marqué chez la carvone que chez le limonène.

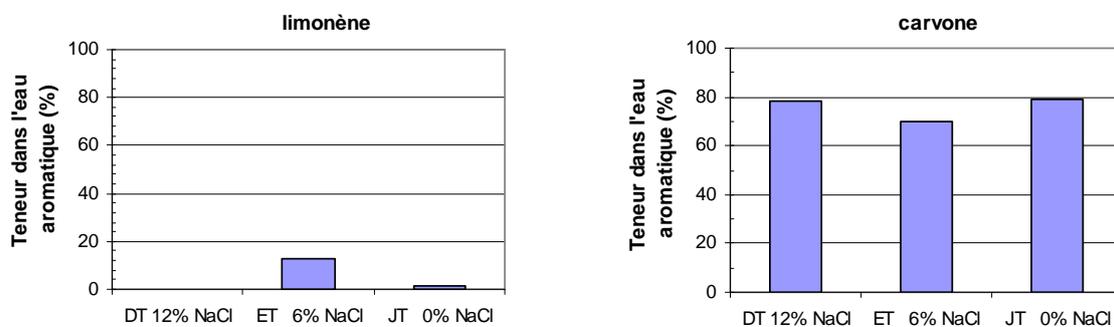


Figure III.2.3-19. Composition des eaux aromatiques en limonène et carvone après l'hydrodistillation de graines de carvi en pilote Tournaire à différentes concentrations de NaCl et à R= 7,2.

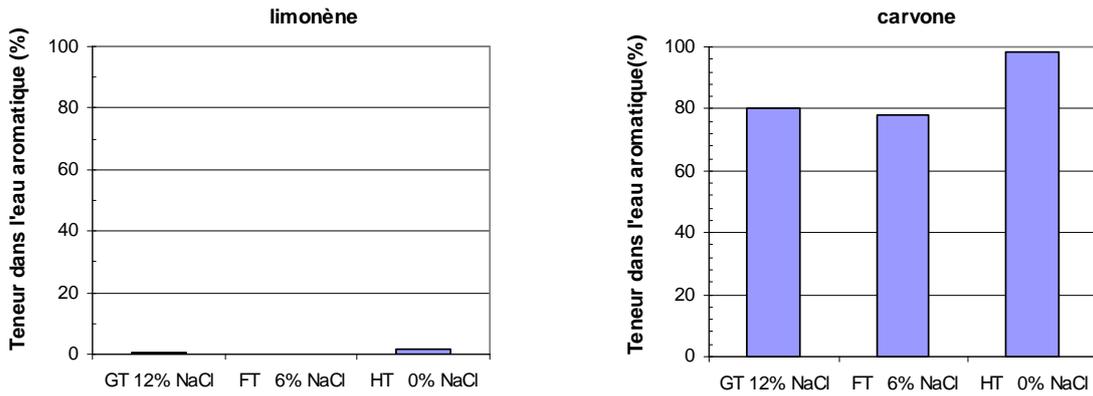


Figure III.2.3-20. Composition des eaux aromatiques en limonène et carvone après hydrodistillation de graines de carvi en pilote Tournaire à différentes concentrations de NaCl et à R= 21,5.

Contrairement aux eaux aromatiques, les graines résiduelles et le surnageant contiennent les mêmes proportions de carvone et de limonène (figures III.2.3-21 et III.2.3-22). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'hydrodiffusion ou bien de la co-distillation sont inachevées. L'huile résiduelle dans les graines peut être due à une déficience de l'hydrodiffusion et l'huile trouvée dans le surnageant est à cause d'une faible co-distillation des huiles essentielles pendant l'entraînement de la vapeur du mélange de molécules de l'eau et des molécules des huiles essentielles entraînées lors de la distillation.

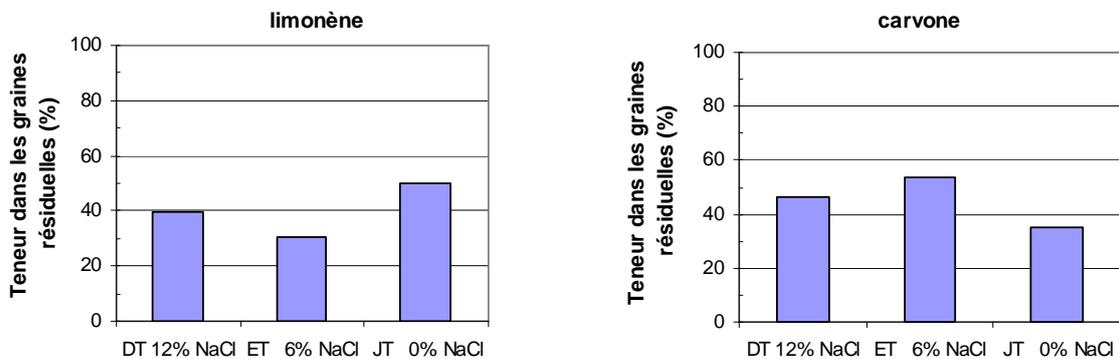


Figure III.2.3-21. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone dans les graines extraites à différentes concentrations de NaCl et à R= 7,2.

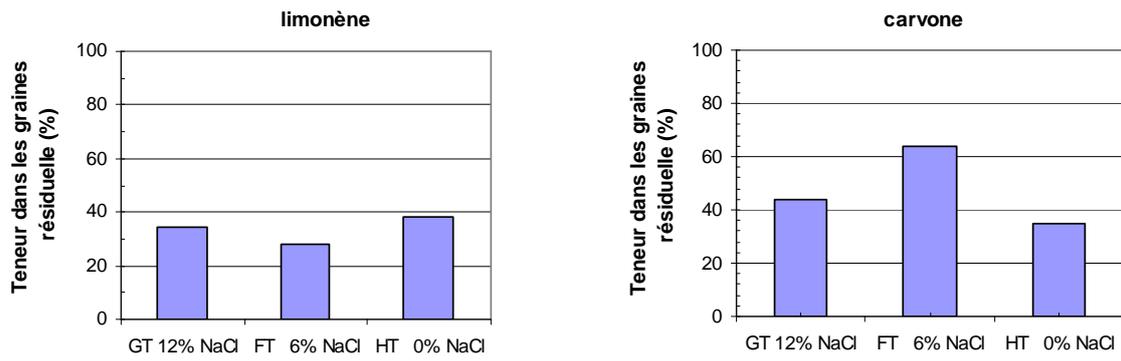


Figure III.2.3-22. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone dans les graines extraites à différentes concentrations de NaCl et à R= 21,5.

Tableau III.2.3-8. Composition chimique des eaux aromatiques après l'hydrodistillation de graines de carvi, et des huiles essentielles dans les graines extraites pour différentes concentrations en NaCl et différents R.

Essai	Molécule analysée	graines résiduelles + surnageante	eau aromatique
AT	limonène (%)	-	8,76
	carvone (%)	-	78,96
BT	limonène (%)	-	-
	carvone (%)	-	-
CT	limonène (%)	58,74	0,16
	carvone (%)	25,37	87,14
DT	limonène (%)	39,81	0,17
	carvone (%)	46,56	85,56
ET	limonène (%)	31,48	12,96
	carvone (%)	55,43	73,78
FT	limonène (%)	26,55	0,30
	carvone (%)	59,19	87,60
GT	limonène (%)	36,55	0,33
	carvone (%)	46,59	86,72
HT	limonène (%)	40,09	1,31
	carvone (%)	36,81	85,26
JT	limonène (%)	50,30	1,16
	carvone (%)	35,36	84,57

III.2. 3.3 Conclusions sur l'hydrodistillation en pilote Tournaire

Le rapport pondéral a un effet quantitatif positif sur la vitesse d'hydrodistillation des graines de carvi en pilote Tournaire en absence de NaCl dans le milieu de distillation.

Pour un rapport pondéral de 10,7 les rendements en huiles essentielles sont similaires pour des concentrations en NaCl de 0% et 6%.

On constate que le rapport pondéral en pilote Tournaire n'a également aucun effet détectable sur la qualité de l'huile essentielle de graines de carvi.

La teneur en NaCl de la solution extractive a un effet sur le rendement en huile essentielle pour $R = 7,15$. Cependant le rendement en huile essentielle est quasiment indépendant de la teneur de NaCl dissout dans la solution extractive du moment que ce rapport pondéral est élevé.

La teneur de limonène dans l'essence distillée est plus concentrée à concentration en NaCl plus faible. Par contre la teneur en la carvone augmente avec la concentration de NaCl.

La solubilité des huiles essentielles dans les eaux aromatiques n'est pas quantitativement très significative. Cette valeur représente de 2 à 7% des huiles essentielles totales des graines. Par contre l'huile essentielle dans les graines résiduelle et le surnageant représente un pourcentage plus élevé de 9 à 20%.

III.2.4 Comparaison entre les différentes méthodes d'hydrodistillation

L'étude d'hydrodistillation par ITMD a été évaluée avec ou sans cohobation des eaux aromatiques. La production des huiles essentielles a été étudiée en fonction de deux paramètres: le rapport pondéral (matière végétale/l'eau) et la teneur de chlorure de sodium. L'évolution de la teneur des huiles essentielles est suivie en fonction de temps d'extraction. Les essais sous ITMD ont été comparés avec l'hydrodistillation conventionnelle à deux échelles : laboratoire (6 L) et en pilote industrielle « Tournaire » (300 L). Les huiles essentielles ont été analysées par GC/FID. Finalement pour faire le bilan de matière aussi bien que l'étude de répartition des fractions aromatiques lors de l'hydrodistillation, on a fait une « rehydrodistillation » des eaux aromatiques et des graines déjà extraites avec leur surnageant.

La représentation schématique du suivi des essais en l'hydrodistillateur sous ITMD sont rassemblées en figure III.2.4-1. Le suivi des essais par l'hydrodistillation classique est présenté dans les figures III.2.4-2 pour l'échelle laboratoire et III.2.4-3 pour l'échelle pilote « Tournaire ».

Le schéma de la figure III.2.4-4 rassemble les éléments de comparaisons possibles entre les essais faits sur le système d'hydrodistillation par ITMD et les essais par hydrodistillation conventionnelle.

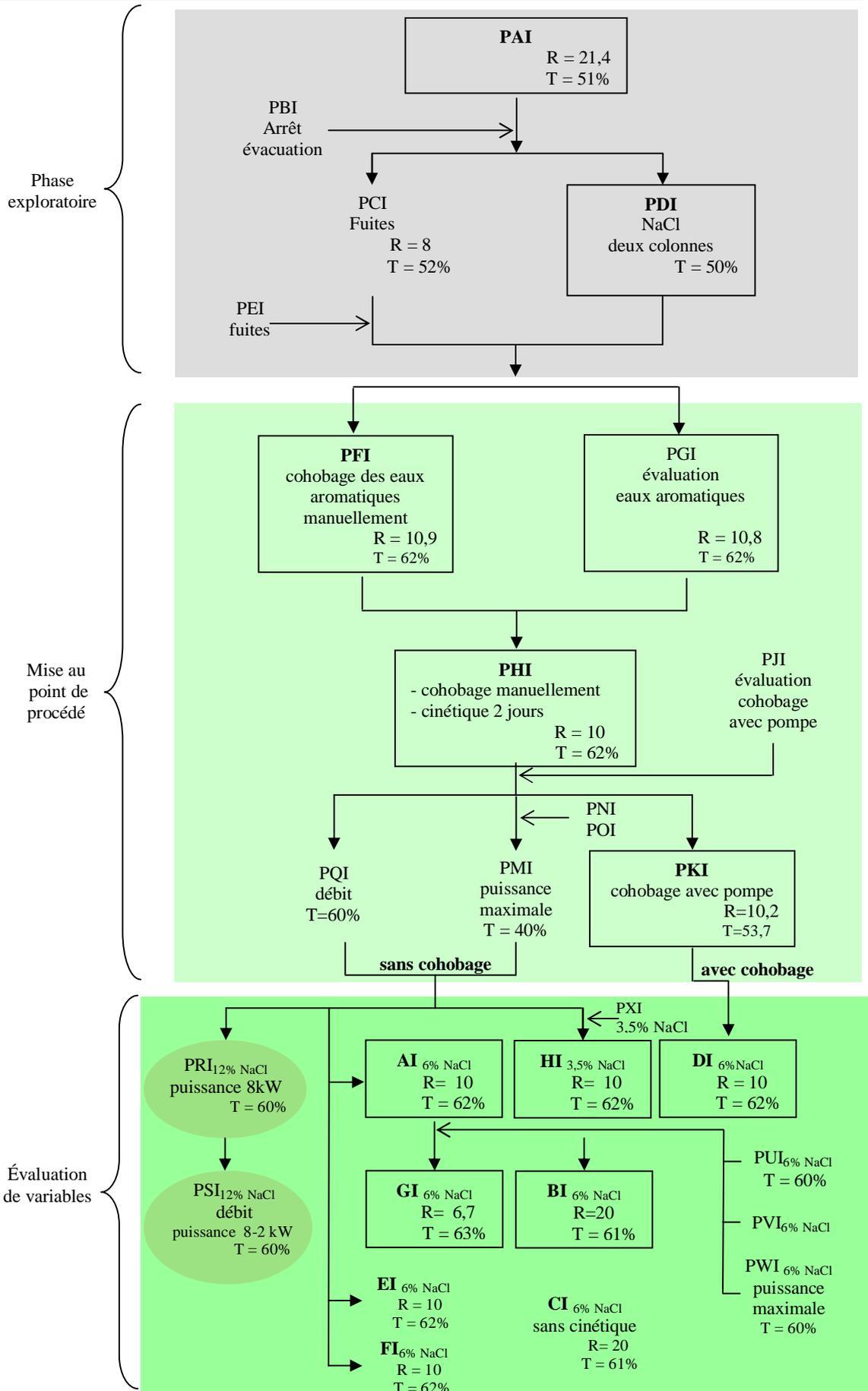


Figure III.2.4-1. Schéma de suivi des essais en l'hydrodistillateur par ITMD.

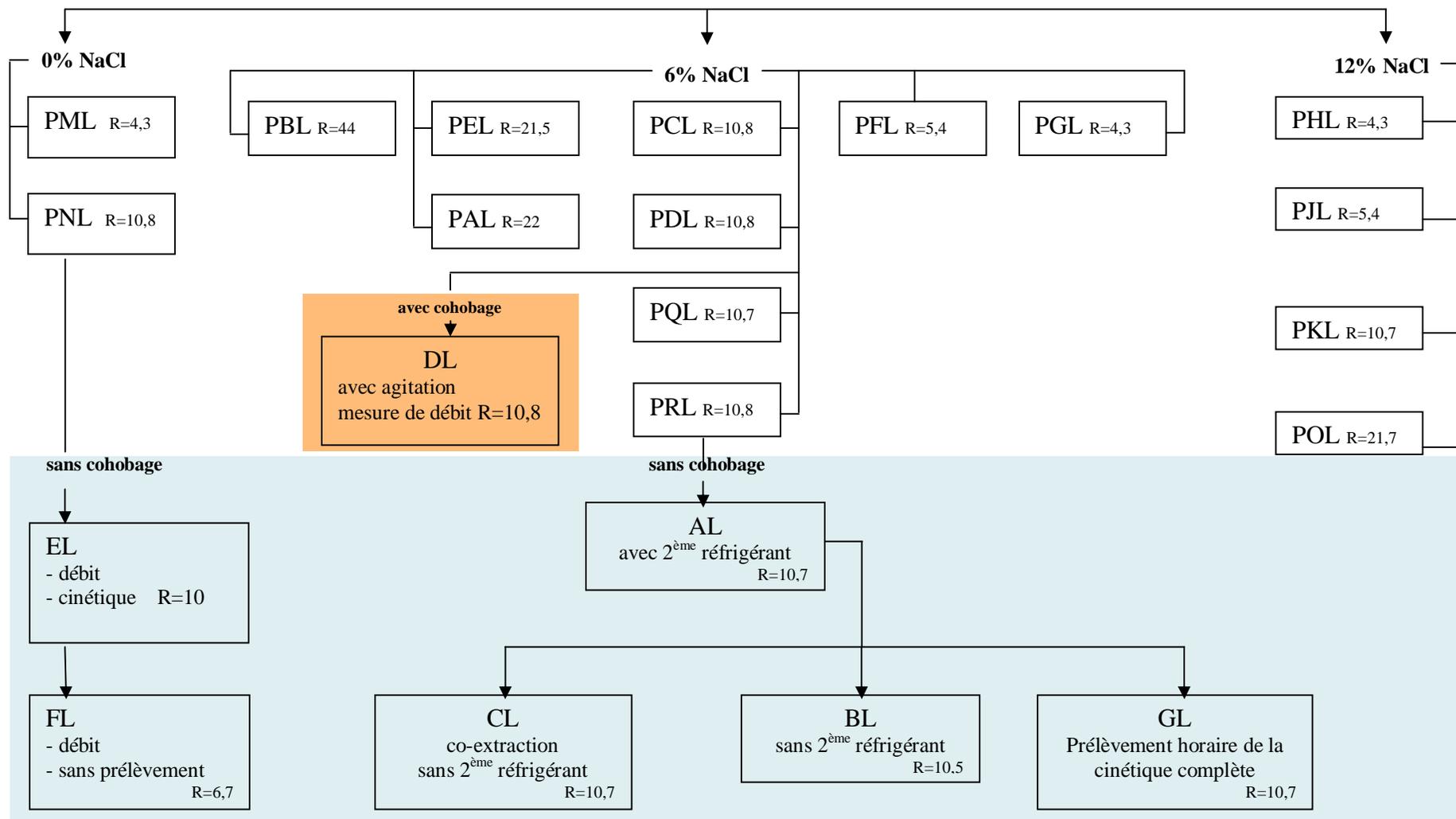


Figure III.2.4-2. Schéma de suivi des essais en l'hydrodistillateur classique à l'échelle laboratoire.

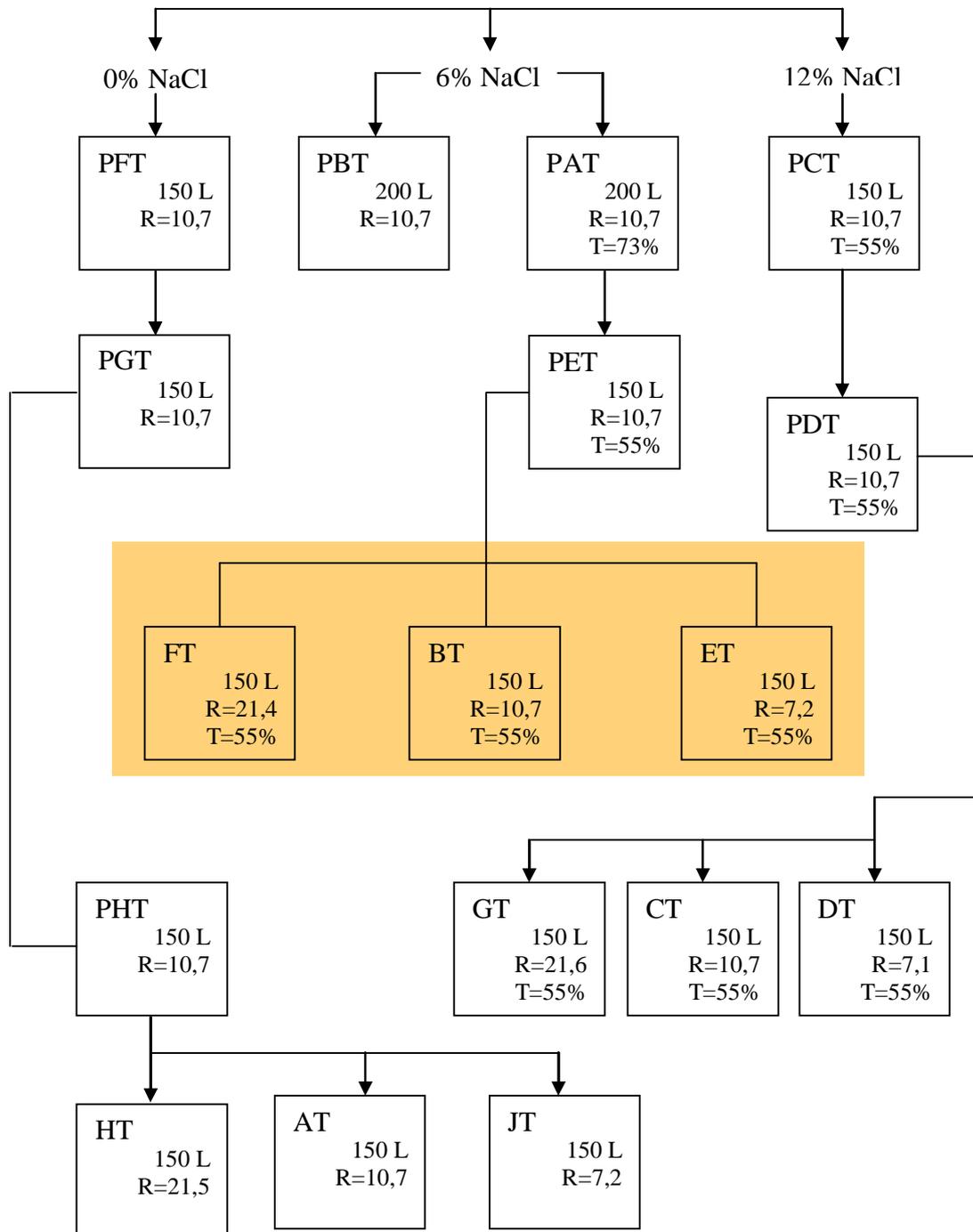


Figure III.2.4-3. Schéma de suivi des essais en l'hydrodistillateur pilote Tournaire.

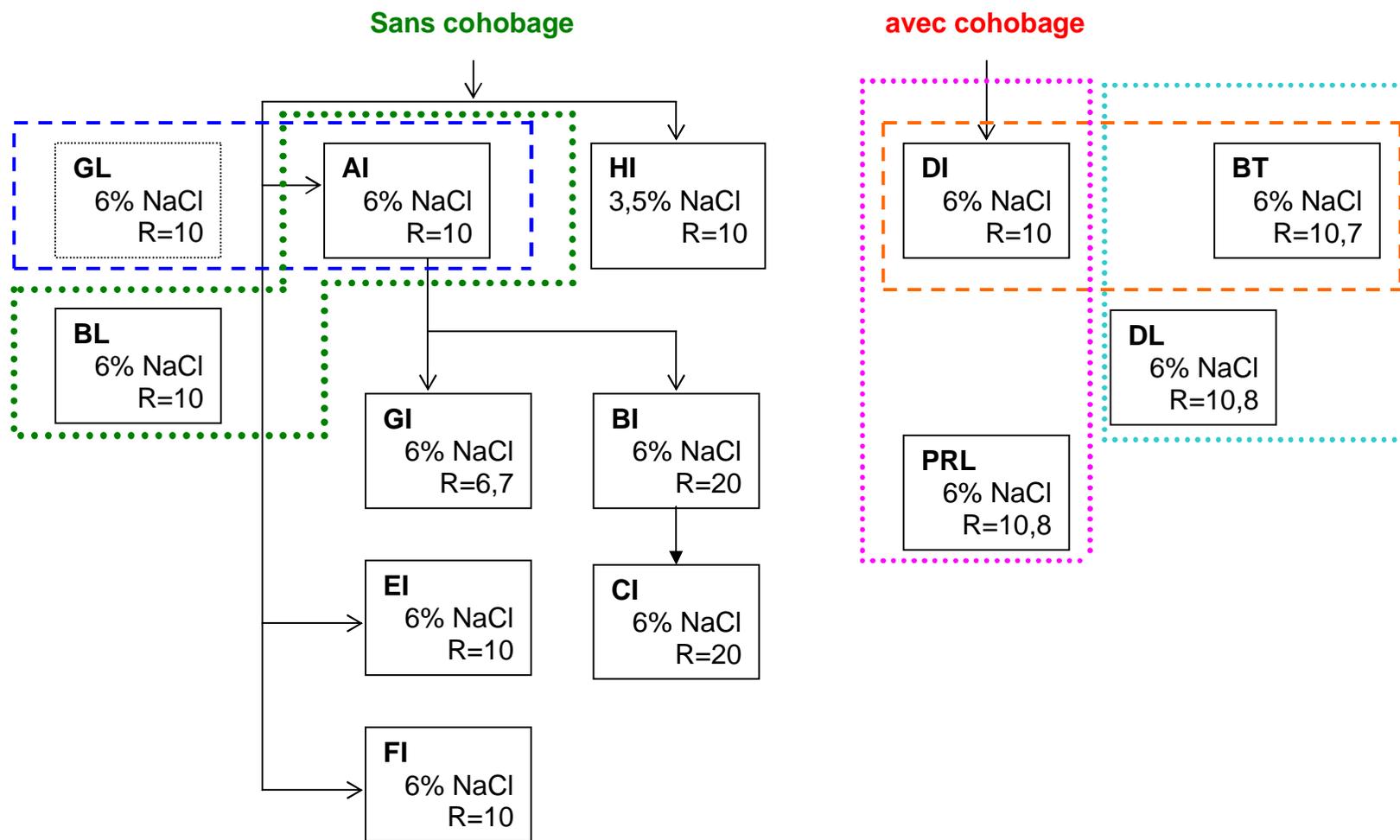


Figure III.2.4-4. Schéma de la comparaison des essais en l'hydrodistillateur par ITMD.

III.2.4.1 Conductivité électrique de la solution de NaCl

Dans le système de chauffage classique comme en l'ITMD (figure III.2.4-5), la conductivité de la solution conductrice en fonction de la température, conserve toujours sa linéarité. La conductivité de la solution conductrice augmente avec la température.

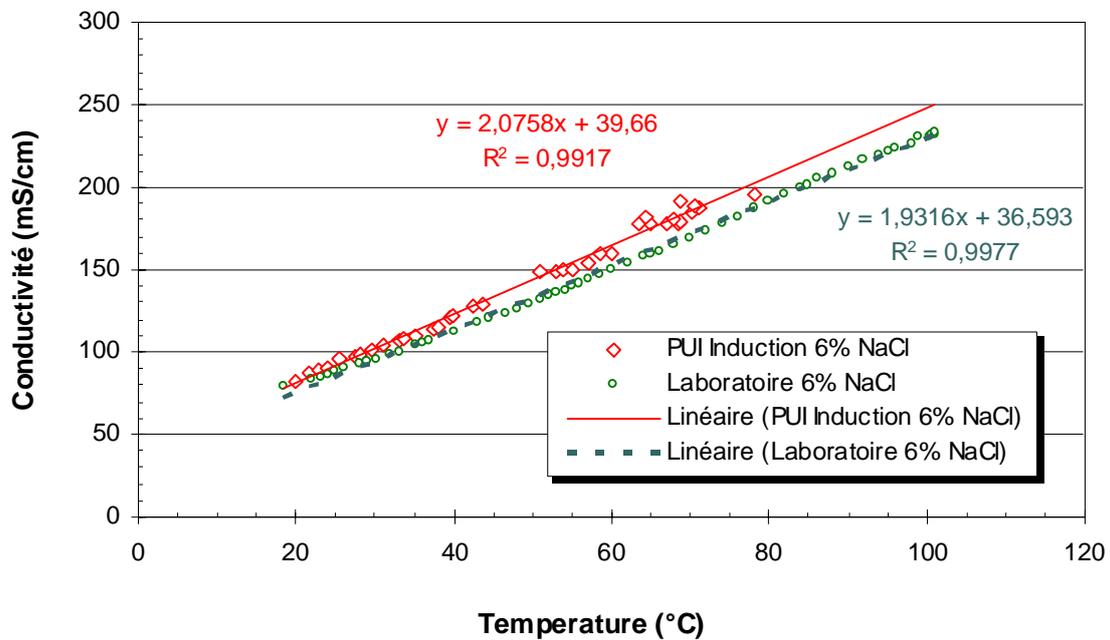


Figure III.2.4-5. Comparaison de la conductivité de la solution conductrice à une teneur de 6% de NaCl lors du chauffage par ITMD et chauffage conventionnel à l'échelle laboratoire.

III.2.4.2 Cinétiques d'hydrodistillation

Si on compare les cinétiques d'hydrodistillation des huiles essentielles menées à l'échelle pilote, à une teneur de 6% de NaCl et un rapport pondéral de 10 avec cohobage des eaux aromatiques (figure III.2.4-6), nous remarquons un rendement plus fort sur le système classique (essai BT) avec une différence de 3,6 g des huiles essentielles par kg de graines plus élevé que dans le système assisté par ITMD (essai DI), ce rendement correspond à 18% de différence. Par contre la différence entre celle-ci et l'échelle laboratoire est de 7 g d'huile essentielle par kg graines, ce qui représente 25% de variation.

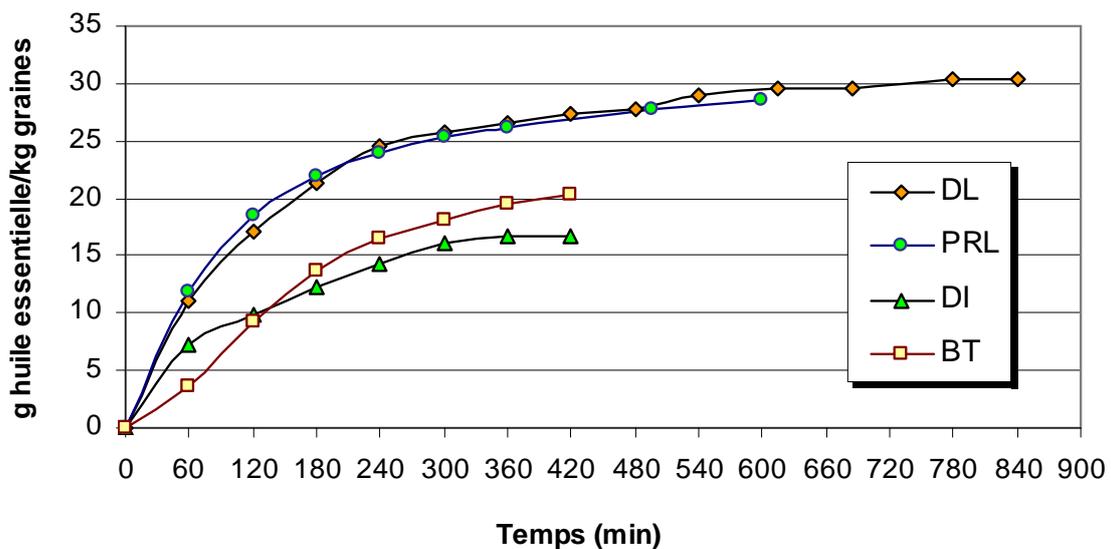


Figure III.2.4-6. Comparaison des cinétiques d'hydrodistillation avec cohobage entre l'échelle pilote et laboratoire à une teneur de 6% de NaCl et un rapport pondéral de 10. L'échelle pilote par ITMD est suivi en l'essai DI et l'hydrodistillation conventionnelle : BT, l'échelle laboratoire en simulation avec les conditions de travail sur le système d'induction : PRL, l'essai mené avec agitation mécanique : DL.

Cependant au cours de la première heure de distillation l'essai DI présente un rendement d'hydrodistillation de 7,29 g des huiles essentielles par kg de graines contre 3,62 g des huiles essentielles par kg de graines de l'essai BT. Ce qui représente pour DI 44% et pour BT 18% de l'extrait total (tableau III.2.4-1). On fait cette comparaison en sachant qu'il existe une différence au niveau de la masse distillée de matière (équipement Tournaire 14 kg, essai à ITMD 3 kg, échelle laboratoire 400 g).

Ces observations laissent à penser que l'accélération de la vitesse d'hydrodistillation par ITMD est due au champ magnétique. Beaucoup de travaux sont développés pour comprendre l'effet de champ magnétique sur l'hydrophobicité des molécules. Weissenborn et Pugh en 1996 ont trouvé une relation directe entre l'addition de sels et la perturbation de la structure de la molécule de l'eau et la solubilité de l'oxygène. La concentration et le type de sel jouent un rôle très important. Bunkin et Lobeyev en 1997 aussi sont en accord à ces observations et montrent que ce phénomène a lieu à cause du changement au niveau de l'interface. Hayashi en 1996 a observé un changement de la taille de la molécule par résonance magnétique nucléaire après électrolyse. L'eau riche en hydrogène atomique a une taille moyenne de 5 à 6 monomères tant que la molécule sans traitement a une taille entre 10 et 13 monomères. Colic et Morse en 1998 soutiennent que l'eau traitée avec des radiations électromagnétiques produit des agrégats de molécules de taille réduite.

Si la taille des agrégats d'eau est réduite, par conséquent l'hydrodiffusion pourrait en être améliorée favorisant une plus grande vitesse d'hydrodistillation.

D'une part la réduction de la taille des agrégats de molécules intervient sur l'hydrodiffusion et les échanges liquide-solide, d'autre part l'homogénéisation du milieu en matière de concentration et de température ainsi que l'accroissement de la surface de vaporisation agissent sur les processus diffusionnels liquide-liquide et liquide-vapeur.

Il est probable que la chute de vitesse de 7,29 à 2,49 g de huile essentielle par kg des graines dans la deuxième heure d'hydrodistillation par ITMD est due à la baisse de puissance dans le générateur électrique. Dans tous les essais la puissance de consigne a été réduite à la suite de l'ébullition de milieu extractif, de telle façon que le système puisse atteindre la stabilité électromagnétique.

Par ailleurs à l'échelle laboratoire on ne détecte pas de différence significative entre la distillation avec (essai DL) et sans (PRL) agitation mécanique. Ces résultats sont en accord avec ceux de Ganou (1993).

Tableau III.2.4-1 Comparaison de différents paramètres évalués pour les huiles essentielles hydrodistillées en pilote assisté par IDT (essai DI) et en pilote Tournaire (essai BT).

Temps de prélèvement (min)	60	120	180	240	300	360	420
Résultats							
Rendement (%)							
Essai DI avec cohobage	43,71	58,61	73,5	85,3	96,14	96,54	100
Essai BT	17,83	45,576	66,33	76,8	87,05	96,54	100
Rapport d'entraînement essence/eau (%)							
Essai DI avec cohobage	0,58	0,25	0,27	0,19	0,15	0,07	0,05
Essai BT	0,126	0,205	0,150	0,074	0,072	0,066	0,025
Vitesse d'hydrodistillation (g/h/kg de graines)							
Essai DI avec cohobage	7,29	2,49	2,49	1,97	1,80	0,58	0,07
Essai BT	3,62	5,63	4,21	2,12	2,08	1,92	0,70
Vitesse de production (g/h/kg)							
Limonène							
Essai DI avec cohobage	0,49	0,16	0,25	0,29	0,31	0,09	0,01
Essai BT	0,44	0,82	0,79	0,49	0,56	0,54	0,23
Carvone							
Essai DI avec cohobage	6,43	2,25	2,04	1,59	1,36	0,45	0,05
Essai BT	2,98	4,47	3,19	1,52	1,39	1,25	0,43
Rapport carvone/limonène							
Essai DI avec cohobage	13,17	13,85	8,07	5,58	4,35	4,99	4,17
Essai BT	6,80	5,44	4,03	3,10	2,49	2,33	1,88

À la différence des analyses précédentes, si on compare l'hydrodistillation à l'échelle laboratoire avec l'hydrodistillation par ITMD sans cohobation des eaux aromatiques et avec ajustement du volume, on observe une différence de 6,5 g des huiles essentielles par kg de graines au niveau de rendement après 7 heures de distillation (figure III.2.4-7). Cette variation est plus faible que celle du système avec cohobation, laquelle est de 10,6 g des huiles essentielles par kg de graines entre les essais PRL et DI (figure III.2.4-6).

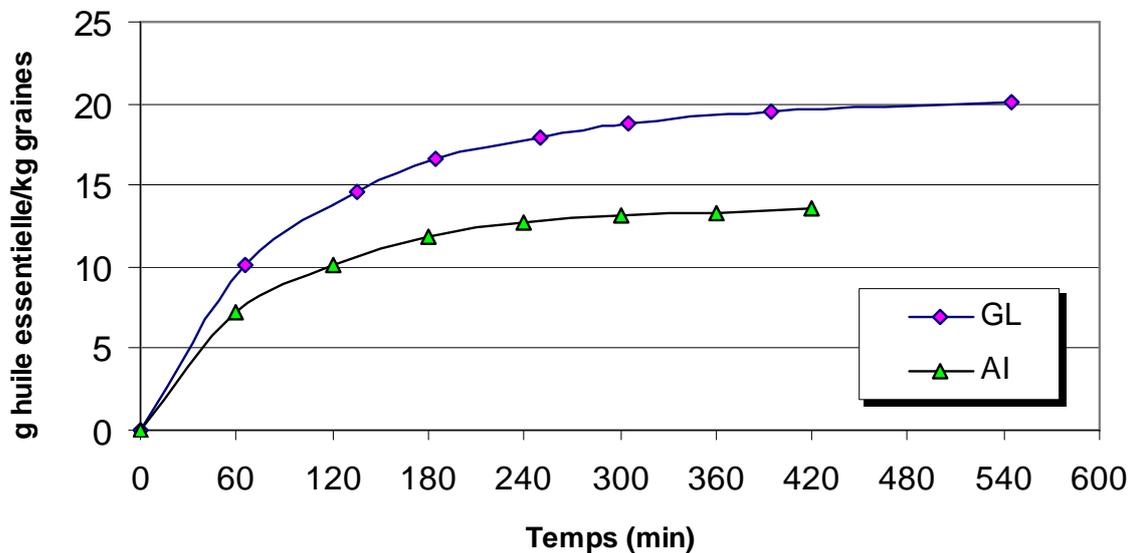


Figure III.2.4-7. Comparaison entre la cinétique d'hydrodistillation sans cohobage à l'échelle pilote par ITMD (essai AI) et à l'échelle laboratoire en simulation avec les conditions de distillation du système d'induction (essai GL) menées à une teneur de 6% de NaCl à un rapport pondéral de 10.

La figure III.2.4-8 rassemble les cinétiques d'hydrodistillation menées par ITMD et par la méthode classique aux échelles pilote et laboratoire rapport pondéral $R=10$ et teneur de NaCl de 6%. On observe que le rendement est plus fort avec cohobation des eaux aromatiques. Des résultats analogues sont rapportés par Kiran et col. (2005) pour l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau d'huile essentielle de géranium à l'échelle pilote (30 kg de matière première).

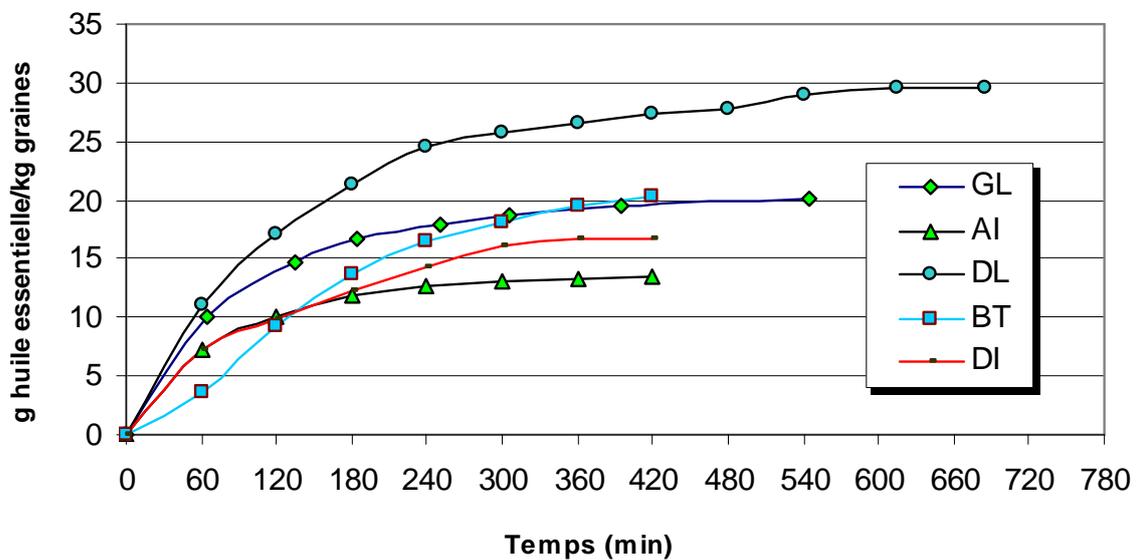


Figure III.2.4-8. Comparaison entre les cinétiques d'hydrodistillation des essais AI et GL sans cohobage, et DI, BT et DL avec cohobage. Essai AI : échelle pilote par ITMD, essai GL : échelle laboratoire en simulation avec les conditions de distillation sur le système d'induction, essai DI : ITMD, essai BT : échelle pilote par hydrodistillation conventionnelle « Tournaire » et essai DL : échelle laboratoire en simulation avec les conditions de distillation sur le système Tournaire. Les essais sont menés à une teneur de 6% de NaCl et le rapport pondéral de 10

III.2.4.3 Rapport d'entraînement essence/eau

Le débit de distillation a été toujours plus élevé dans le système Tournaire (BT) suivi ensuite de l'hydrodistillation par ITMD (AI). Le débit plus faible est observé à l'échelle laboratoire (figure III.2.4-9). Cependant le débit est inversement proportionnelle au rapport pondéral essence/eau (figure III.2.4-10).

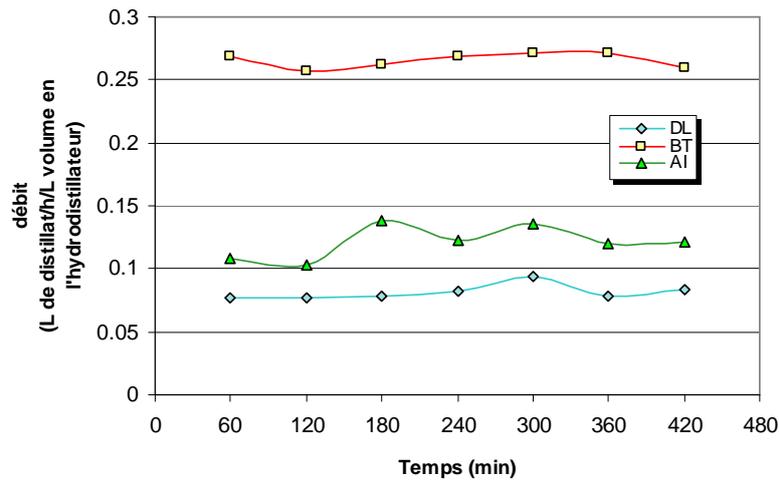


Figure III.2.4-9. Débit de distillation interprété en fonction du volume utilisé dans l'hydrodistillateur pour trois méthodes utilisées au cours des essais AI, BT et DL.

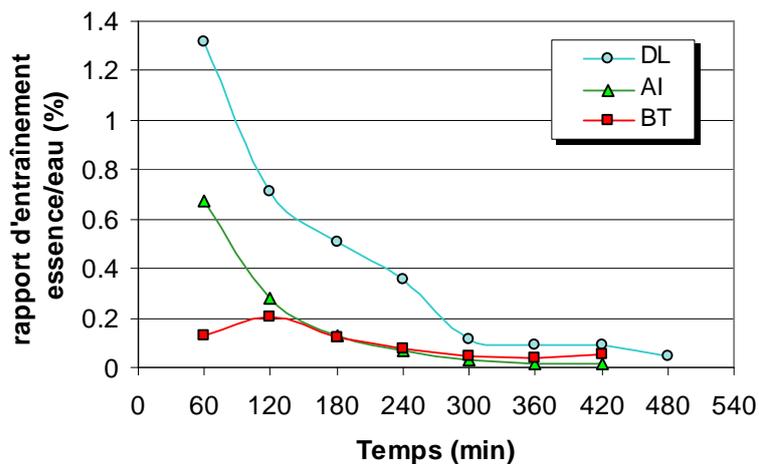


Figure III.2.4-10. Rapport d'entraînement essence/eau lors de l'hydrodistillation suivant les conditions des essais AI, BT et DL.

III.2.4.4 Evaluation qualitative des huiles essentielles obtenues par les différentes méthodes testées

L'hydrodistillation de graines de carvi par ITMD présente une remarquable sélectivité pour la carvone. Par contre le système classique montre une sélectivité plus faible. Les essais susceptibles de comparaison à l'échelle pilote avec cohobation des eaux aromatiques sont le système « Tournaire » (essai BT) avec l'hydrodistillation par ITMD (essai DI). On voit dans la figure III.2.4-11 que la teneur en carvone dans l'essai DI reste toujours au dessus de l'essai BT. La situation est inversée pour le limonène, la teneur du limonène pour l'essai BT reste toujours plus élevée que celle de l'essai DI. Pour les essais menés sans cohobation des eaux aromatiques le même effet se reproduit.

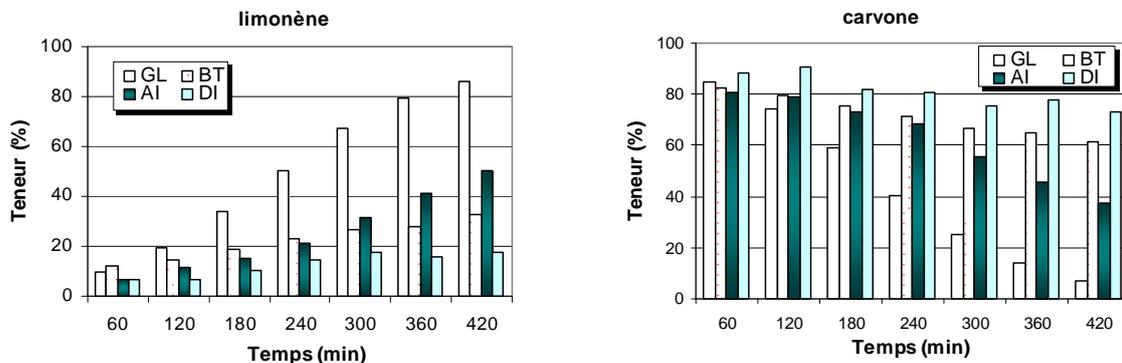
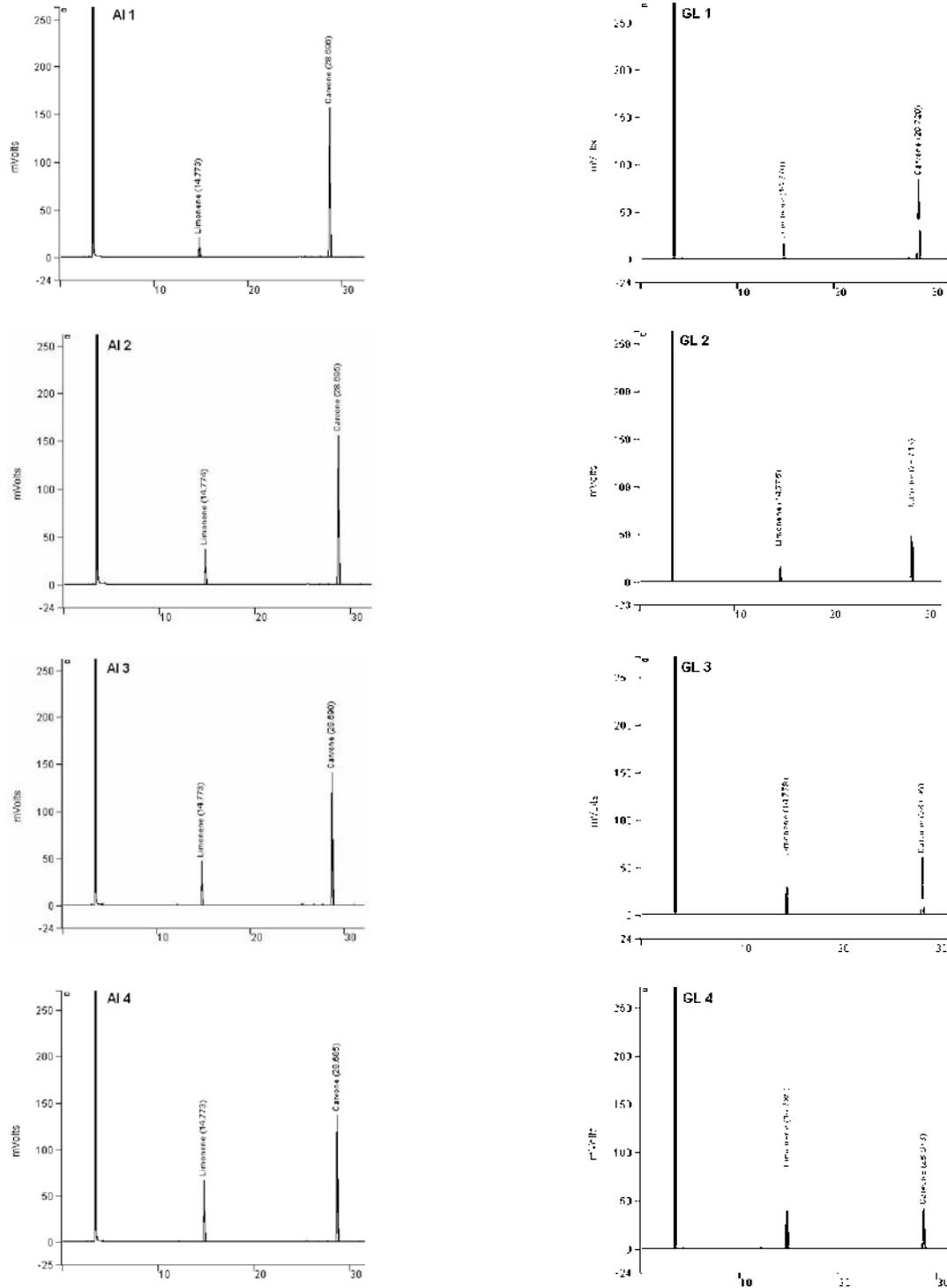


Figure III.2.4-11. Comparaison qualitative en limonène et carvone contenu dans l'huile essentielle distillée lors de l'hydrodistillation par ITMD sans cohobation (AI) et avec cohobation (DI), le système classique Tournaire (BT) et laboratoire (GL) menés à une teneur de 6% de NaCl et un rapport pondéral égal à 10.

A titre d'exemple, on peut observer les mêmes résultats à partir de chromatogrammes de la figure III.2.4-12.



suite.....

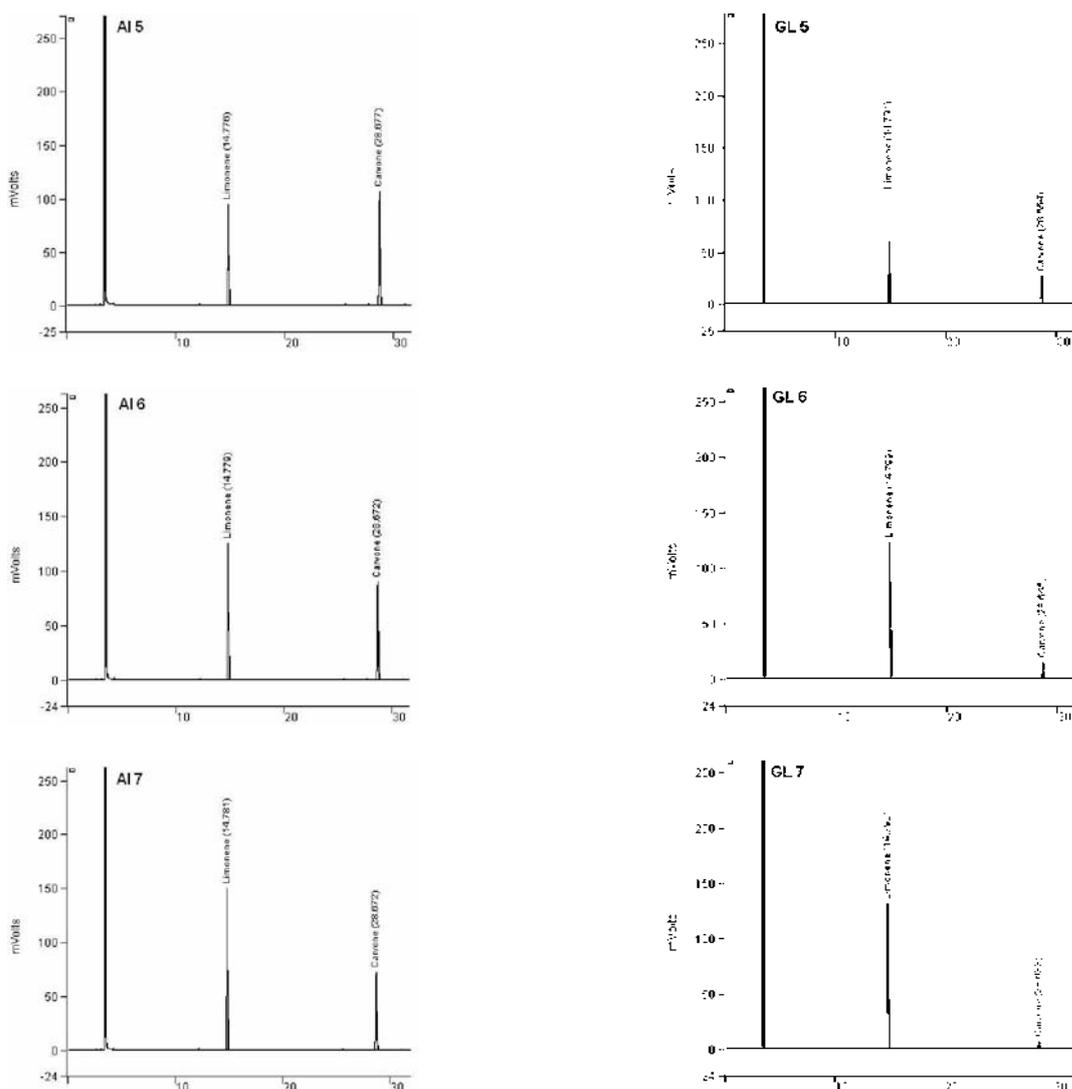


Figure III.2.4-12. Chromatogrammes de l'huile essentielle de graines de carvi obtenus par GC/FID (voir conditions en annexe) lors de l'hydrodistillation des essais AI et GL. Ces chromatogrammes correspondent aux différents prélèvements (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) effectués toutes les 60 minutes.

L'essai GL mené sur l'hydrodistillation classique à l'échelle laboratoire montre clairement que la teneur de la carvone descend graduellement en fonction du temps. En revanche la teneur en limonène augmente en fonction du temps. Ces observations sont en accord avec celles faites lors de la distillation des huiles essentielles de carvi par Zeller en 1851 et quelques années plus tard en 1982 par Koedam.

On constate par ailleurs que les huiles essentielles distillées par ITMD montrent une forte sélectivité pour la carvone en accord avec les analyses chromatographiques faites dans les huiles essentielles.

Cette constatation nous permet d'envisager la possibilité d'avoir un effet du champ magnétique sur la sélectivité d'extraction par ITMD. Les travaux de Colic et Morse (1999); Colic (1999); Colic et Morse (1998); Oseki et col. (1996) présument que les propriétés hydrophobes des molécules sont diminuées en présence de champ magnétique. De même, Hygashitani et col. (1996) rapportent que la structure des molécules d'eau est modifiée au niveau des hydrogènes intermoléculaire.

Donc il est possible que la polarité des molécules des huiles essentielles augmente en présence de champ magnétique. Par conséquent il est possible d'avoir une hydrodiffusion beaucoup plus grande dans les graines, de manière que la solution aqueuse beaucoup plus chargée en carvone qu'en limonène diffuse plus facilement au travers des tissus vers la surface extérieure de la graine.

III.2.4.5 Evaluation quantitative des distillats obtenus par différentes méthodes testées

Dans la figure III.2.4-13 sont rassemblées les courbes de production horaire du limonène et de la carvone pendant les cinétiques d'hydrodistillation par différentes méthodes testées.

On voit que la méthode classique pour les deux échelles donne le rendement le plus élevé (essais GL et BT) en limonène et en carvone recueillie dans le distillat décanté. Par contre la production du limonène et la carvone par ITMD (essais AI et DI) est plus faible. Ceci sera expliqué dans la section III.2.4.6.

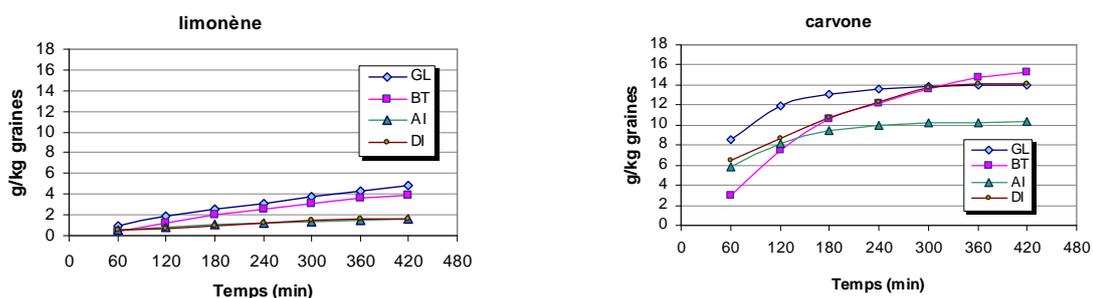


Figure III.2.4-13. Comparaison quantitative en limonène et carvone contenu dans l'huile essentielle distillée lors l'hydrodistillation par ITMD (AI, DI), Tournaire (BT) et laboratoire (GL) menées à une teneur de 6% de NaCl 6% et une rapport pondéral de 10.

Le tableau III.2.4-2 présente un bilan des huiles essentielles contenues dans les graines de carvi traitées par distillation par ITMD et par la méthode classique. On remarque que la quantité des huiles essentielles totales recueillies dans les graines traitées par ITMD (essai AI) et par la méthode

classique (essai GL) sans cohobage des eaux aromatiques sont semblables avec une variation minimale de 3%. Pour l'essai AI l'extraction est de 25,01 g d'huile essentielle par kg de graines contre 25,80 g d'extrait par kg de graines dans l'essai GL.

Tableau III.2.4-2. Bilan pour les huiles essentielles décantées et rehydrodistillées à partir des eaux aromatiques et graines extraites plus surnageant obtenues suivant les trois méthodes, laboratoire essai GL, Tournaire essai BT, ITMD sans cohobage essai AI et ITMD avec cohobage essai DI.

Essai		huile essentielle (g/kg)						
		décantée		dissoute dans l'eau aromatique		dans les graines résiduelles		Total
GL	<i>HE</i>	20,08	(77,8)	5,73	(22,2)	-	-	25,80
	limonène	4,83	(100)	0,00	(0,0)	-	-	4,83
	carvone	14	(72,4)	5,33	(27,6)	-	-	19,33
AI	<i>HE</i>	13,51	(54,0)	7,58	(30,3)	3,91	(15,6)	25,01
	limonène	1,55	(39,5)	0,01	(0,3)	2,36	(60,2)	3,93
	carvone	10,36	(54,3)	7,60	(39,9)	1,11	(5,8)	19,07
BT	<i>HE</i>	20,30	(76,5)	1,83	(6,9)	4,41	(16,6)	26,54
	limonène	3,87	(73,5)	0,15	(2,9)	1,24	(23,6)	5,26
	carvone	15,24	(78,6)	1,33	(6,9)	2,82	(14,6)	19,39
DI	<i>HE</i>	16,68	(70,0)	-	-	7,14	(30,0)	23,82
	limonène	1,60	(29,7)	-	-	3,80	(70,3)	5,40
	carvone	14,17	(83,5)	-	-	2,80	(16,5)	16,97

Les valeurs entre parenthèses représentent le pourcentage relatif par rapport à huile essentielle totale extraite, HE huile essentielle.

Au niveau du rendement en huile essentielle décantée apparaît une différence, de 33% de rendement en moins pour les huiles essentielles distillées par ITMD

sans cohobage (essai AI) par rapport au système classique (essai GL). Cette réduction de rendement des huiles essentielles dans la méthode par ITMD a déjà été remarquée dans la figure III.2.4-7. En revanche il y a beaucoup plus d'huiles essentielles dissoutes dans les eaux aromatiques dans la méthode par ITMD. Cette variation représente une valeur de 24% de plus dans la méthode par ITMD. Le reste des huiles essentielles est contenu dans les graines extraites. Dans le cas avec cohobation des eaux aromatiques il y a une différence en huiles essentielles totales recueillies dans les graines traitées de 10% de moins dans la méthode par ITMD. Cette situation se reproduit au niveau du distillat. Ces résultats sont graphiquement rassemblés dans la figure III.2.4-14.

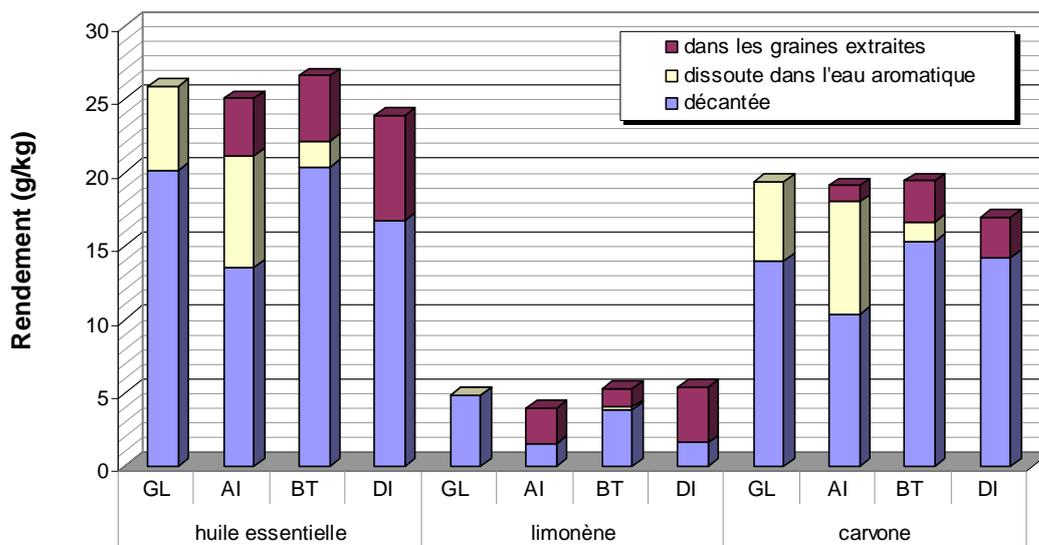


Figure III.2.4-14. Comparaison du bilan en huiles essentielles décantées et résiduelles pendant le test des trois méthodes pour les essais GL (laboratoire), BT (Tournaire), AI et DI (ITMD).

Si on compare la méthode avec et sans cohobage des eaux aromatiques nous remarquons que les essais DI et BT sont caractérisés par la présence de la

plus haute quantité d'huile essentielle dans les graines résiduelles. Par ailleurs, ces huiles essentielles sont plus riches en l'limonène. Si on analyse le contenu en limonène et en carvone on voit que l'essai AI montre un pourcentage plus élevé de molécules traces (tableau III.2.4-3). Lesquelles on n'a pas identifiées.

Tableau III.2.4-3. Bilan des huiles essentielles extraites par les trois méthodes correspondant aux essais GL (laboratoire), BT (Tournaire), essai AI (ITMD sans cohobage) et essai DI (ITMD avec cohobage).

Essai	huile essentielle (g/kg)					
	huile essentielle total	traces	limonène		carvone	
GL	25,80	(6,36)	4,83	(18,7)	19,33	(74,9)
AI	25,01	(8,06)	3,93	(15,7)	19,07	(76,2)
BT	26,54	(7,13)	5,26	(19,8)	19,39	(73,1)
DI	23,82	(6,09)	5,40	(22,6)	16,97	(71,2)
MO	32,4	(0,33)	13,4	(41,3)	19	(58,6)
US	33,32	(0,91)	16,16	(48,5)	17,16	(52,8)
GM	19,00	-	8,3	(43,6)	10,7	(56,3)

Les valeurs entre parenthèses représentent le pourcentage relatif au total de huile essentielle extraite, **MO** (extraction par micro ondes des extraits de carvi) résultats obtenus par Chemat et col. (2005), **US** (extraction par ultrasons des extraits de carvi) résultats obtenus par Chemat et col. (2004), **GM** (graines mûre physiologiquement) résultats obtenus par Bouwmeester et col. (1995 b).

Le tableau III.2.4-4 montre la composition chimique des extraits de la plante entière et de graines jeunes et matures de carvi identifiant les composés en et à faible concentration dans l'huile essentielle. Les composés traces non identifiés du tableau III.2.4-3 sont référencés dans le tableau III.2.4-4.

Tableau III.2.4-4. Composition chimique des extraits de carvi rapportée dans différentes références bibliographiques.

Composition (%) Composés	plante entière ^{1,3}	²	graines mûres ³	graines jeunes ³	⁴	⁵	⁶
α-pinène	0,2	0,14	0,3	0,9	-	-	-
camphène	0,3	trace	n.d.	1,5	-	-	-
β-pinène	0,2	-	0,9	1,0	0,04	-	-
α-phellandrene	-	0,01	-	-	-	-	-
sabinène	-	0,10	-	-	-	0,018	0,16
myrcène	1,5	0,66	0,6	2,6	0,06	0,086	0,085
p-cymene	-	-	-	-	0,06	-	-
δ-3-carene	1,0	-	n.d.	0,3	-	-	-
limonène	4,2	50,3	26,2	30,2	9,75	12,25	11,39
terpinolene	-	-	-	-	0,20	-	-
n-octanal	-	0,08	-	-	-	-	-
n-nonanal	-	0,02	-	-	-	-	-
linalol	-	0,16	-	-	-	-	-
α-terpinène	-	0,02	-	-	-	-	-
γ-terpinène	2,7	0,04	1,8	23,6	-	-	-
p-cymène	0,3	-	2,1	5,6	-	-	-
cadinène	37,2	-	n.d.	n.d.	-	-	-
myristicin	1,2	-	0,7	0,2	-	-	-
carvyl acétate + dihydrocarvyl acétate	1,1	-	n.d.	0,3	-	-	-
dihydrocarvone	2,3	-	2,5	0,8	-	-	-
caryophyllene	-	-	-	-	0,11	-	-
trans-dihydrocarvone	-	0,59	-	-	0,59	-	0,039
cis-dihydrocarvone	-	0,19	-	-	0,11	-	0,027
carvone	31,2	46,6	58,3	31,4	80,17	10,96	10,33
cuminaldehyde	-	-	-	-	0,08	-	-
cis-perillyl alcool	-	-	-	-	0,14	-	-
cuminyl alcool	-	-	-	-	0,02	-	-
terpinen-4-ol	1,2	-	n.d.	n.d.	-	-	-
trans-carveol	-	0,35	-	-	0,10	-	0,023
cis-carveol	-	0,07	-	-	0,14	-	0,016
dihydrocarveol	9,5	-	1,2	1,2	0,04	0,043	0,044
perillyl alcool	1,6	-	n.d.	n.d.	-	-	-
carveols + alcools	4,3	-	5,4	0,4	-	-	-
methyl caprylate(methyl ester)	-	-	-	-	-	0,11	0,071
oxyde de limonène	-	-	-	-	-	-	0,012
γ - Elemene	-	-	-	-	-	-	0,009
β- caryophyllene	-	-	-	-	-	-	0,017
undecanoic acide methyl ester	-	-	-	-	-	-	0,022
germacrene	-	-	-	-	-	-	0,015
methyl laurate	-	-	-	-	-	0,122	0,085
perillaldehyde	-	-	-	-	-	0,048	0,027
methyl palmitate	-	-	-	-	-	3,213	3,297
α-Hexadecenoic acide methyl ester	-	-	-	-	-	0,188	0,160
γ-Hexadecenoic acide methyl ester	-	-	-	-	-	0,105	0,093
n-decenoic acide methyl ester	-	-	-	-	-	0,326	0,178
methyl stearate	-	-	-	-	-	0,896	0,927
α-acide octadecenoic	-	-	-	-	-	44,81	45,69
γ-acide octadecenoic	-	-	-	-	-	0,493	0,508
α,ω-acide octadecanoic	-	-	-	-	-	25,69	26,13

n.d. = non détecté, ¹ Lawrence et col. (1972); ² Chou (1974); ³ Karim et col. (1977); ⁴ El-Wakeil et col. (1986);⁵ extraction par solvant ⁶ extraction par micro ondes (Chemat et col. 2005).

III.2.4.6 Effet de l'hydrodistillation par ITMD sur la sélectivité de distillation des molécules

Compte tenu qu'il y a une partie des huiles essentielles qui reste dans les graines après l'hydrodistillation, dans les lignes qui suivent on va considérer uniquement l'extrait qui a été distillé. Il s'agit d'un distillat décanté et des huiles essentielles dissoutes dans les eaux aromatiques pendant l'hydrodistillation (figure III.2.4-15). En comparant l'essai GL (témoin) avec l'essai AI, on observe que la méthode par ITMD sans cohobation des eaux aromatiques présente une remarquable sélectivité de distillation pour la carvone. Ce même phénomène se produit selon la méthode avec cohobation des eaux aromatiques l'essai BT (témoin) et l'essai DI. En revanche la méthode classique montre une sélectivité préférentielle pour le limonène.

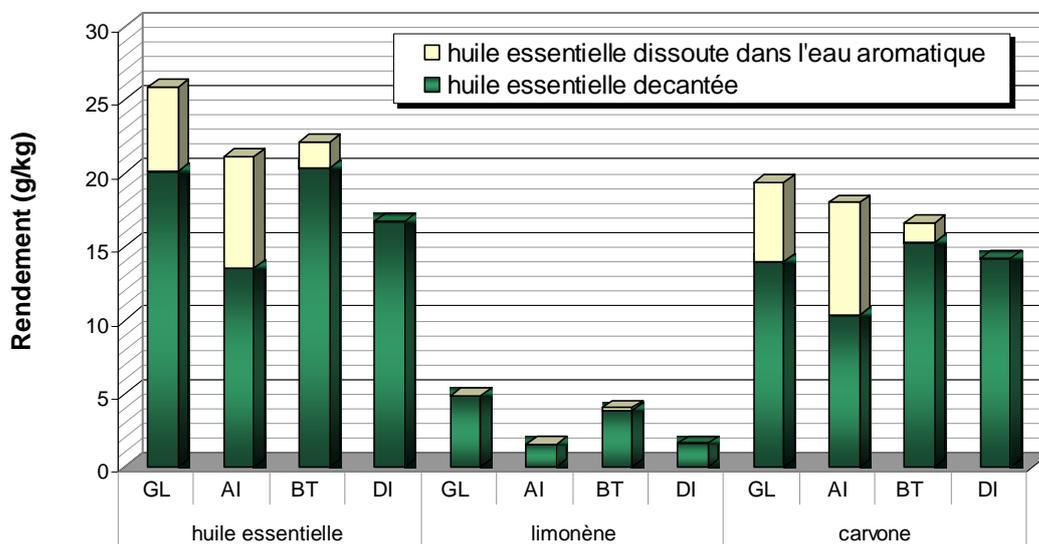


Figure III.2.4-15. Bilan pour l'huile essentielle distillée suivant les trois méthodes des essais GL (laboratoire sans cohobage), AI (ITMD sans cohobage), BT (Tournaire avec cohobage) et DI (ITMD avec cohobage).

Afin d'évaluer la solubilité des molécules dans les eaux aromatiques il est possible de faire des comparaisons entre les essais sans cohobation des eaux aromatiques. Il apparaît, au travers des résultats précédents que la carvone possède une solubilité plus importante si elle est obtenue par la méthode d'ITMD. Dans l'essai AI nous avons extrait 22,34 g de la carvone pour un volume de 25,46 L d'eaux aromatiques, ce qui représente 5,84 mmol par Litre. L'échelle laboratoire (essai GL) a produit 2,35 g de la carvone contenu dans 3,1 Litre d'eaux aromatiques soit 5 mmol par Litre (tableau III.2.4-5). Ce qui montre que la solubilité de la carvone augmente de 14% pour la production d'huile essentielle par la méthode par ITMD. Les chromatogrammes de la figure III.2.4-16 montrent la quantité de la carvone présente dans les eaux aromatiques.

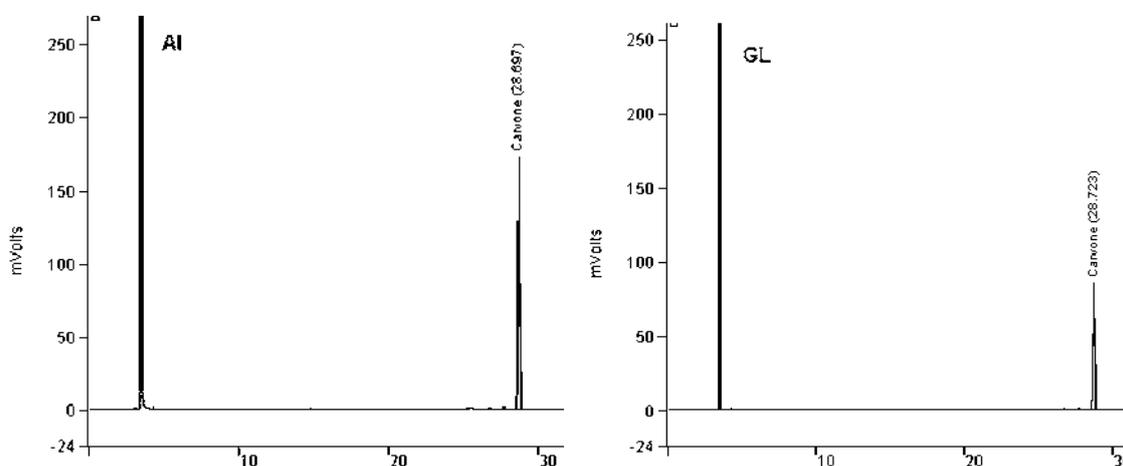


Figure III.2.4-16. Chromatogrammes de l'huile essentielle de graines de carvi (*Carum carvi L.*) extraite des eaux aromatiques analysée dans des conditions analogues (voir chapitre II) par GC/FID des essais AI (ITMD) et GL (méthode classique à l'échelle laboratoire).

Tableau III.2.4-5. Comparaison de solubilité à 25°C du limonène et la carvone dans l'eau.

Composés	Solubilité dans l'eau (mmol/L)
limonène	0,095 ^a ; 0,045 ^b ; 0,010 ^c ; 0,15 ^d ;
carvone	3,97 ^a ; 8,71 ^e ; 8,80 ^d ; 7,32 ^f ; 5,95 ± 0,096 ^g ; 5 ^h .

^a Weindenhamer et col. (1993) ; ^b Schmid et col. (1992) ; ^c Massaldi et King (1973) ; ^d Fichan et col. (1999) ; ^e Myrdal et col. (1995) ; ^f Smyrl et LeMaguer (1980), ^g hydrodistillation par ITMD (en triple) et ^h hydrodistillation classique dans notre travail.

Les eaux aromatiques « riches » en carvone conservent une bonne stabilité, même après un long stockage de 16 mois à la température ambiante. Il est possible que cette stabilité physicochimique soit due à l'effet du champ magnétique pendant l'hydrodistillation.

L'influence du traitement magnétique de mélange eau/composés hydrophobes a été vérifiée par la mise en émulsion du dodécanol dans l'eau : l'émulsion eau non traitée/dodécanol décante instantanément tandis que celle eau traitée pour champ magnétique/dodécanol reste stable. Ceci est dû à la réorientation des forces électromagnétiques et hydrophobes sous l'effet d'un champ magnétique qui tend à stabiliser l'émulsion (Poulenat, 2003 ; Colic et Morse, 1998; Colic et Morse, 1998 b; Colic, 1999; Colic et Fuerstenau, 1998). Ces observations

s'expliquent avec le fait que la solubilité de la carvone dans les eaux aromatiques est plus forte lors de la production d'huiles essentielles par ITMD.

Colic et Morse (1999); Colic (1999); Colic et Morse (1998) ont constaté que, dans le cas des molécules hydrophiles, le comportement des interfaces et des ions hydrophobes est modifié sous l'effet du champ magnétique. Les bulles de gaz présentes dans l'eau s'accumulent aux interfaces hydrophobes et influencent leur comportement. Ainsi, une modification des interfaces gaz/liquide sous l'effet d'un champ magnétique agit directement sur les particules hydrophobes par l'intermédiaire des bulles de gaz (Colic et Morse, 1999; Colic et Morse, 1998; Colic, 1999).

Du fait de la modification de son activité chimique, l'eau « magnétisée » agit aussi sur ces molécules hydrophobes (Colic et Morse, 1999; Colic et Morse, 1998; Colic, 1999). Normalement, l'eau non magnétisée s'organise sous forme d'agglomérats liés par des liaisons hydrogène. L'exposition de l'eau au champ électromagnétique casse ces agglomérats et engendre la formation d'agglomérats de plus petites tailles comportant moins de liaisons hydrogène. La formation de ces petits agglomérats permet d'hydrater les surfaces (molécules) plus facilement et de former des couches d'hydratation plus fines. Les forces d'attraction ou de répulsion entre les ions et les surfaces chargées sont alors beaucoup plus fortes qu'en l'absence de champ électromagnétique. L'eau magnétisée est alors devenue une espèce plus réactive (Hygashitani et col. 1996; Colic et Morse, 1999; Colic, 1999; Oseki et col. 1996).

L'eau est faiblement liée aux surfaces hydrophobes tandis qu'elle est fortement liée aux surfaces hydrophiles (Colic et Morse, 1998; Oseki et col. 1996). Par conséquent, l'adsorption d'eau sur les surfaces hydrophobes est plus affectée par le traitement électromagnétique que celle sur les surfaces hydrophiles et les effets magnétiques ne sont observables que sur les surfaces (composés) hydrophobes, ils sont proportionnels à leur teneur dans le milieu (Hygashitani et col. 1996; Colic et Morse, 1999). En 1996 Hygashitani et collaborateurs expliquent ceci par une théorie différente de celle de Colic, ce ne sont plus les nanobulles de gaz dissouts qui jouent sur le comportement des composés hydrophobes, mais les molécules d'eau. Hygashitani constate que les molécules d'eau sont arrangées autour des chaînes hydrophobes de façon à ce qu'elles participent à des liaisons hydrogène. Un champ magnétique modifie la conformation des molécules d'eau, des ions et des ions hydratés adsorbés à la surface des particules. Cette surface devient de plus en plus fine et ordonnée sous l'effet du champ magnétique. Les chaînes alkyles sont flexibles, l'organisation des molécules d'eau autour de cette chaîne est préservée et la destruction de cette organisation est accélérée par le mouvement thermique de la chaîne (Hygashitani et col.1996).

En 1965 Sandermann et Bruns ont présenté une hypothèse sur la biosynthèse de la carvone dans le fruit de aneth, en disant que le limonène est son intermédiaire dans la biosynthèse. Aussi Karim et col. (1977) soutient la même hypothèse en montrant les résultats sur la composition chimique dans l'étape jeune et mûre de graines de carvi (*Carum carvi L.*) (tableau III.2.4-4). Par contre Von Schantz et Ek (1971) et Von Schantz et Huhtikangas (1971) ont montré

que la carvone est sécrétée dans les conduits accumulateur des huiles essentielles dans les graines de carvi (*Carum carvi L.*). Par conséquent le limonène ne peut pas être le précurseur de la biosynthèse de la carvone. Quelques années plus tard, d'autres travaux sont publiés sur le sujet.

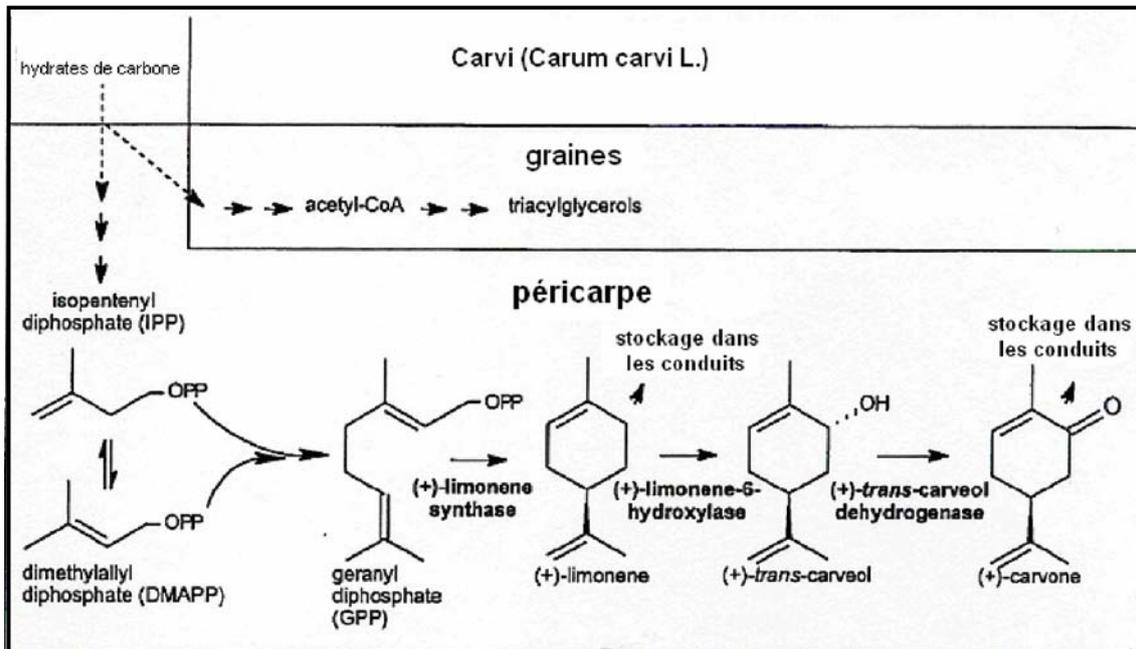


Figure III.2.4-17. Synthèse biologique de la carvone dans la graine de carvi (*Carum carvi L.*) (Bouwmeester et col. 1998).

Le geranyl diphosphate est le précurseur du monoterpène, celui-ci est cyclisé par une monoterpène synthase à (+) – limonène. Le produit est stocké dans les conduits ou oxydé à (+)- trans-carveol et après par une déshydrogénase (+) – trans-carveol à (+) – carvone, ce dernier est stockée exclusivement dans les conduits des huiles essentielles (figure III.2.4-17) (Bouwmeester et Davies, 1995). Dans l'étape jeune de développement des graines de carvi (*Carum carvi L.*) la limonène-6-hydroxylase a été indétectable, uniquement le limonène a été

déecté en une quantité significative. Cette enzyme est apparue au début de l'accumulation de la carvone (Bouwmeester et col. 1998, Bouwmeester et col. 1999).

La méthode appelée oxydation de Wacker est un procédé industriel historiquement important. Il s'agit de l'oxydation d'éthylène en acétaldéhyde et considère l'utilisation de sels de palladium. L'oxydation Wacker du limonène en utilisant $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$ en AcOH glacial à 29°C pendant un temps de réaction de 24 heures a été produit le trans-carveol comme le produit majeur catalytique (Silva et col. 2002). Aussi Bussi et col. (2003) ont trouvé que 1-2 et 8,9-époxy limonène, cis et trans carveol et la carvone sont formés comme un dérivé de la catalyse de limonène par palladium. La carvone peut se former par déshydrogénation oxydative de carveol. Le temps de réaction de limonène peut attendre comme maxime 24 h à 80°C. Cependant la carvone se forme en quantité insignifiante. Ils concluent que le limonène peut être transformé en utilisant l'oxygène moléculaire comme l'unique agent oxydant et le palladium comme son support.

Dans l'hydrodistillation de graines de carvi (*Carum carvi L.*) par ITMD (essai AI) le distillat recueilli est de 21,09 g des huiles essentielles par kg des graines où 1,55 g est du limonène et 17,96 g de la carvone avec un rapport carvone/limonène égal à 11,6 (tableau III.2.4-6). Si on compare avec la méthode classique à l'échelle laboratoire (essai GL), nous observons qu'il y a 4,83 g de limonène et 19,33g de la carvone dans le distillat, le rapport carvone/limonène est de 4, lequel dans ce cas est plus faible que ce obtenu par

ITMD. Le pourcentage du limonène dans l'extrait obtenu par ITMD est de 7% contre 19% par la méthode conventionnelle. Cela va dans le sens d'une réaction d'oxydation du limonène vers la carvone.

Tableau III.2.4-6. Bilan d'huile essentielle distillée par ITMD (essai AI) et par la méthode classique (essai GL) à l'échelle laboratoire.

Essai		huile essentielle (g/kg)			rapport carvone/limonène	molécule (%)
		distillée	dans l'eau aromatique	Total		
GL	essence	20,08	5,73	25,80	4	
	limonène	4,83	0,00	4,83		18,7
	carvone	14,00	5,33	19,33		74,9
AI	essence	13,51	7,58	21,09	11,6	
	limonène	1,55	0,00	1,55		7,4
	carvone	10,36	7,60	17,96		85,2

Donc il est possible qu'en présence de champ magnétique une partie de la carvone soit synthétisé à partir du limonène. Ce peut être une conséquence de l'oxydation dans la conformation hydrophobique des molécules. Celle-ci se produit probablement par l'effet des bulles de gaz créées et accumulées par le champ magnétique dans l'interface liquide-gaz du milieu.

Toutefois la nécessité d'utiliser les catalyseurs (Silvia et col. 2002 ; Bussi et col. 2003) au cours cette réaction implique davantage de validation par de nouvelles manipulations sous induction thermomagnétique directe, ces dernières feront l'objet de travaux ultérieurs.

III.2.4.7 Efficacité de la méthode d'hydrodistillation par ITMD

III.2.4.7.1 Qualité des huiles essentielles distillées par ITMD

L'isolation, concentration et purification des huiles essentielles font encore l'objet d'investigation (Luque de Castro et col. 1999). Ces produits sont généralement utilisés dans l'industrie alimentaire, pharmacie, parfumerie, etc. Communément les méthodes utilisées pour purifier les huiles essentielles sont basées sur l'extraction par solvants sélectifs (Luque de Castro et col. 1999 ; Vora, 1983), la distillation fractionnée sous vide (Qin, 1993 ; Owusu-Yaw, 1986) et la distillation moléculaire (Qin, 1993 ; Sankarikutty et Narayanan, 1993 ; Holló et col. 1971). Cependant les techniques d'extraction convergent vers la prévention ou réduction de l'utilisation des solvants organiques dans les procédés d'extraction de métabolites secondaires (Wang et Weller, 2006 ; Starmans et Nijhuis, 1996).

Comme on a déjà montré, les eaux aromatiques distillées par ITMD sont riches en carvone. C'est une conséquence d'une distillation sélective intensifiée probablement par le champ magnétique.

Donc, il est possible d'obtenir une huile essentielle avec une pureté différenciée en faisant une deuxième hydrodistillation des eaux aromatiques. Le temps d'hydrodistillation des eaux aromatiques est très court, il s'agit d'une co-distillation sans processus d'hydrodiffusion. La distillation totale de la carvone se fait pendant 20 minutes en distillateur classique.

Tableau III.2.4-7. Comparaison de la composition en limonène et carvone des huiles essentielles distillées par les méthodes testées avec les données bibliographiques.

Essai	huile essentielle (g/kg)				rapport carvone/limonène	traces (%)	
	essence	limonène		carvone			
GL	25,80	4,83	(18,7)	19,33	(74,9)	4	6,36
AI	21,09	1,55	(7,4)	17,96	(85,2)	11,6	7,49
PRL	28,00	7,94	(28,35)	18,35	(65,53)	2,31	6,10
DL	27,3	7,75	(28,38)	17,90	(65,56)	2,30	6,06
BT	20,30	3,87	(19,06)	15,24	(75,07)	3,9	5,86
DI	16,68	1,60	(9,59)	14,17	(84,95)	8,9	5,46
MO	32,4	13,4	(41,3)	19	(58,6)	1,4	0,33
US	33,32	16,16	(48,5)	17,16	(52,8)	1,1	0,91
GM	19,00	8,3	(43,6)	10,7	(56,3)	1,3	-

Les valeurs entre parenthèse représentent le pourcentage relatif au total de huile essentielle distillée. L'hydrodistillation assistée par ITMD **AI** (sans cohobage) et **DI** (avec cohobage). L'hydrodistillation classique à l'échelle pilote **BT** (avec cohobage et agitation) et à l'échelle laboratoire **GL** (sans cohobage), **PRL** (avec cohobage), **DL** (avec cohobage et agitation) résultats obtenus dans notre travail. **MO** (extraction par micro ondes des extraits de carvi) résultats obtenus par Chemat et col. (2005), **US** (extraction par ultrasons des extraits de carvi) résultats obtenus par Chemat et col. (2004), **GM** (graines mûres physiologiquement) résultats obtenus par Bouwmeester et col. (1995 b).

Si on distille la carvone contenue dans les eaux aromatiques le rendement sera de 30% par rapport au total des huiles essentielles contenues dans les graines de carvi comme le montre le tableau III.2.4-2. A cette étape nous pouvons considérer l'induction thermomagnétique directe comme un procédé de purification d'huile essentielle sans aucun solvant toxique.

Les compositions en limonène et carvone sont rassemblées dans le tableau III.2.4-7, et sont comparées à celles reportées par différents auteurs. La méthode d'hydrodistillation assistée par ITMD montre le plus haut rapport carvone/limonène.

Par ailleurs les huiles essentielles obtenues par ITMD sans cohobation des eaux aromatiques montrent une haute qualité en comparaison avec les méthodes évaluées et les rapportées dans la littérature (Chemat et col. 2005; Chemat et col. 2004 ; Bouwmeester et col. 1995 b).

III.2.4.7.2 Rapidité de l'hydrodistillation

La méthode d'hydrodistillation par ITMD est la plus rapide pour distiller les huiles essentielles de graines de carvi. L'extraction par ITMD a été suivie dans l'essai AI (figure III.2.4-18). On observe que 97,5% des huiles essentielles sont distillées autour de 5 heures. Par contre l'essai BT a distillé 87,1% et l'essai BL 90,4% de l'huile essentielle total après de 5 heures (tableau III.2.4-8).

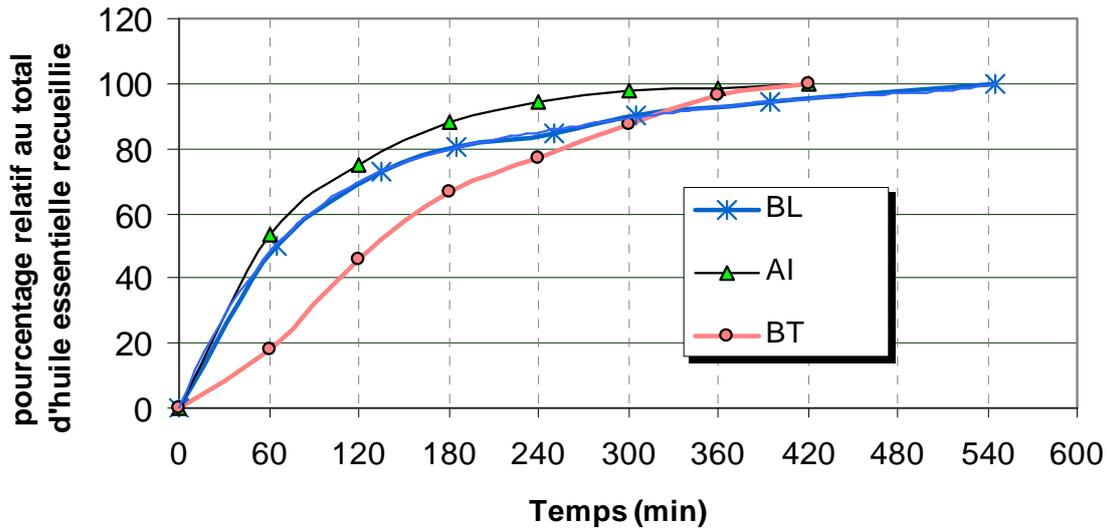


Figure III.2.4-18. Rendement exprimé en pourcentage par rapport à l'huile essentielle totale recueillie lors des cinétiques d'hydrodistillation à l'échelle pilote par ITMD sans cohobage (essai AI), conventionnelle avec cohobage (essai BT), conventionnelle à l'échelle laboratoire sans cohobage (essai BL), pour une teneur de 6% de NaCl et un rapport pondéral égal à 10.

Tableau III.2.4-8. Pourcentage relatif au total d'huile essentielle recueillie lors des cinétiques d'hydrodistillation à l'échelle pilote par ITMD sans cohobage (essai AI) et conventionnelle avec cohobage (essai BT), autant que conventionnelle à l'échelle laboratoire sans cohobage (essai BL) menés à une teneur de 6% de NaCl et le rapport pondéral égal à 10.

Essais	Prélèvement horaire (min)						
	60	120	180	240	300	360	420
BL	50	73,1	80,8	84,6	90,4	94,2	100
AI	53,8	75,2	88	94,4	97,5	98,6	100
BT	17,8	45,6	66,3	76,8	87,1	96,5	100

III.2.4.8 Changement structural des tissus de la graine après l'hydrodistillation

Nous avons effectué des analyses par microscopie photonique et électronique à balayage de graines entières et de coupes de graines pour visualiser l'effet des traitements d'hydrodistillation par les différentes méthodes. Cette technique facilite les observations au niveau des organes et au niveau tissulaire.

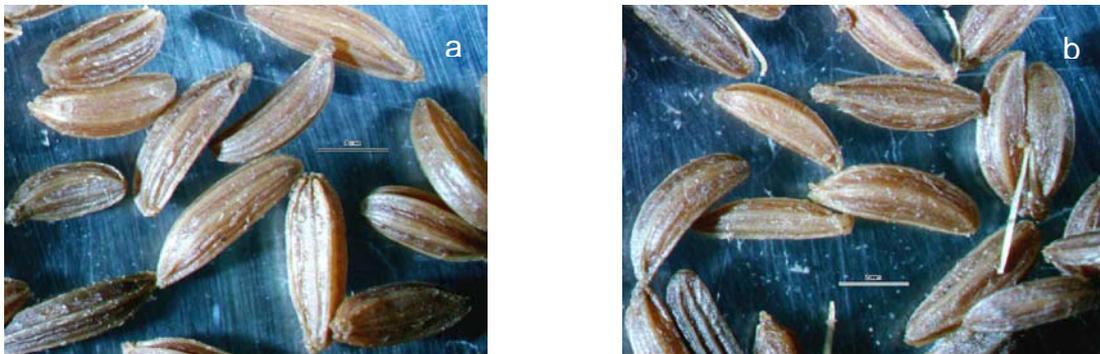


Figure III.2.4-19. Observations de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) 10x10 par microscopie photonique après de l'hydrodistillation a) induction b) Tournaire

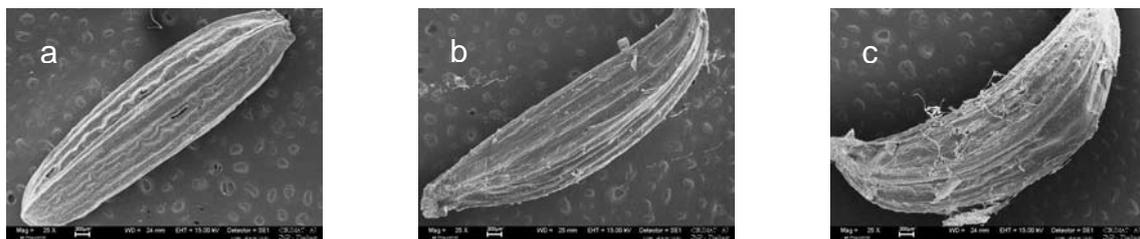


Figure III.2.4-20. Observations de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) 25X par microscopie électronique à balayage a) avant d'hydrodistillation et après de l'hydrodistillation b) induction c) Tournaire.

Les figures III.2.4-19 et III.2.4-20 permettent de faire une comparaison de la structure externe de la graine de carvi (*Carum carvi L.*). Pour la figure III.2.4-19 la micrographie « a » présente la couleur plus claire que la « b » et aussi une structure moins abîmée. La microscopie électronique à balayage (figure III.2.4-20) nous a permis de faire la même observation. La graine hydrodistillée par le système « Tournaire » est beaucoup plus endommagée que la graine traitée par ITMD. La figure III.2.4-21 est une coupe transversale de la graine hydrodistillée par le système «Tournaire».

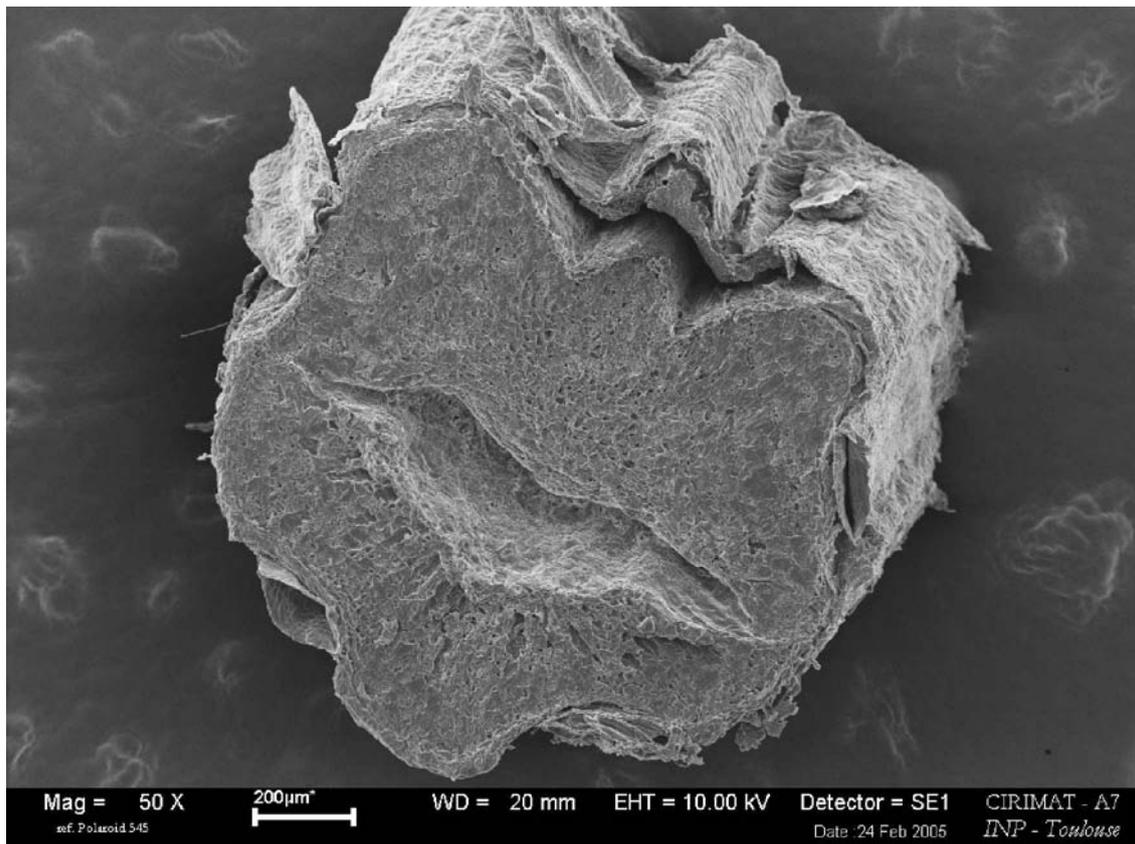


Figure III.2.4-21. Coupe transversale de la graine de carvi (*Carum carvi L.*) hydrodistillée par le système classique «Tournaire», observée par microscopie électronique à balayage.

Naturellement les observations antérieures nous font penser que le phénomène de la diffusion est mené de façon différente selon les deux procédés d'hydrodistillation. La figure III.2.4-22 est une coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi L.*) avant l'hydrodistillation. La figure III.2.4-23 même préparation mais hydrodistillée par ITMD. La figure III.2.4-24 idem mais hydrodistillée en pilote «Tournaire».

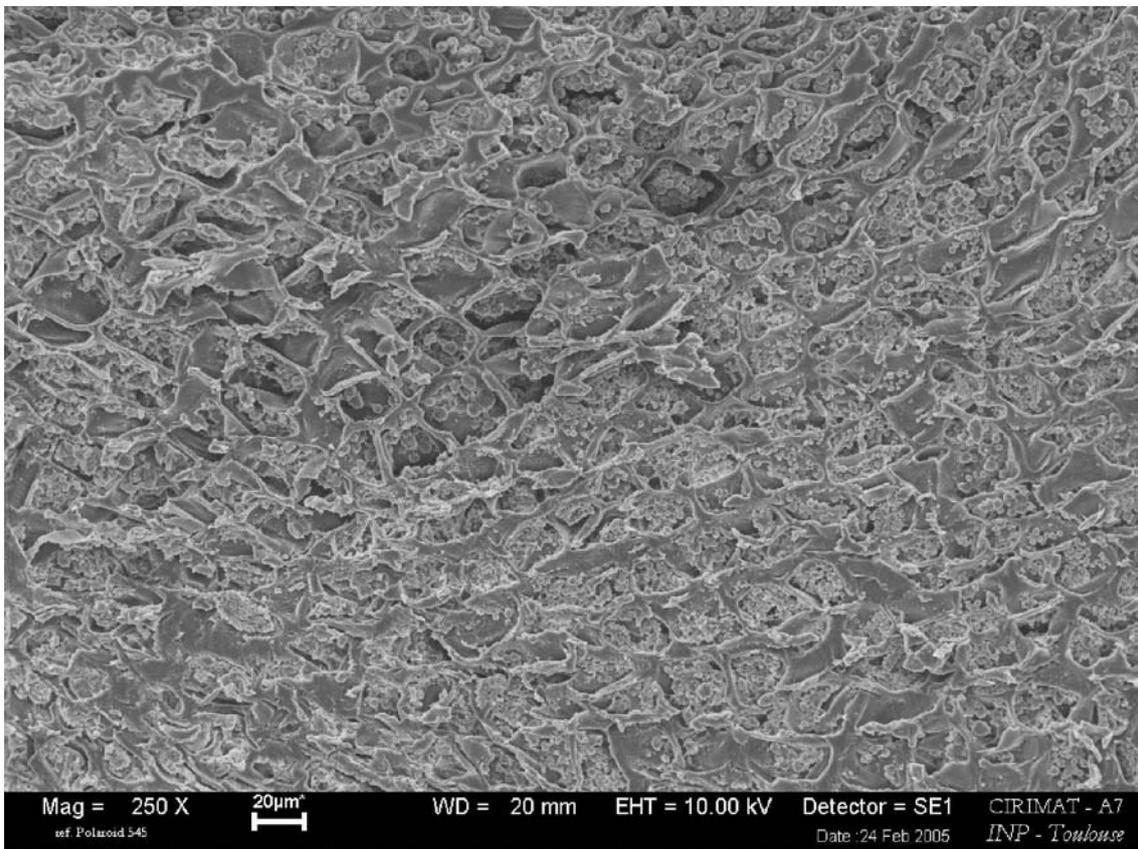


Figure III.2.4-22. Coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi L.*) avant de l'hydrodistillation, observée par microscopie électronique à balayage (20µm, 10 kV, 250 X).

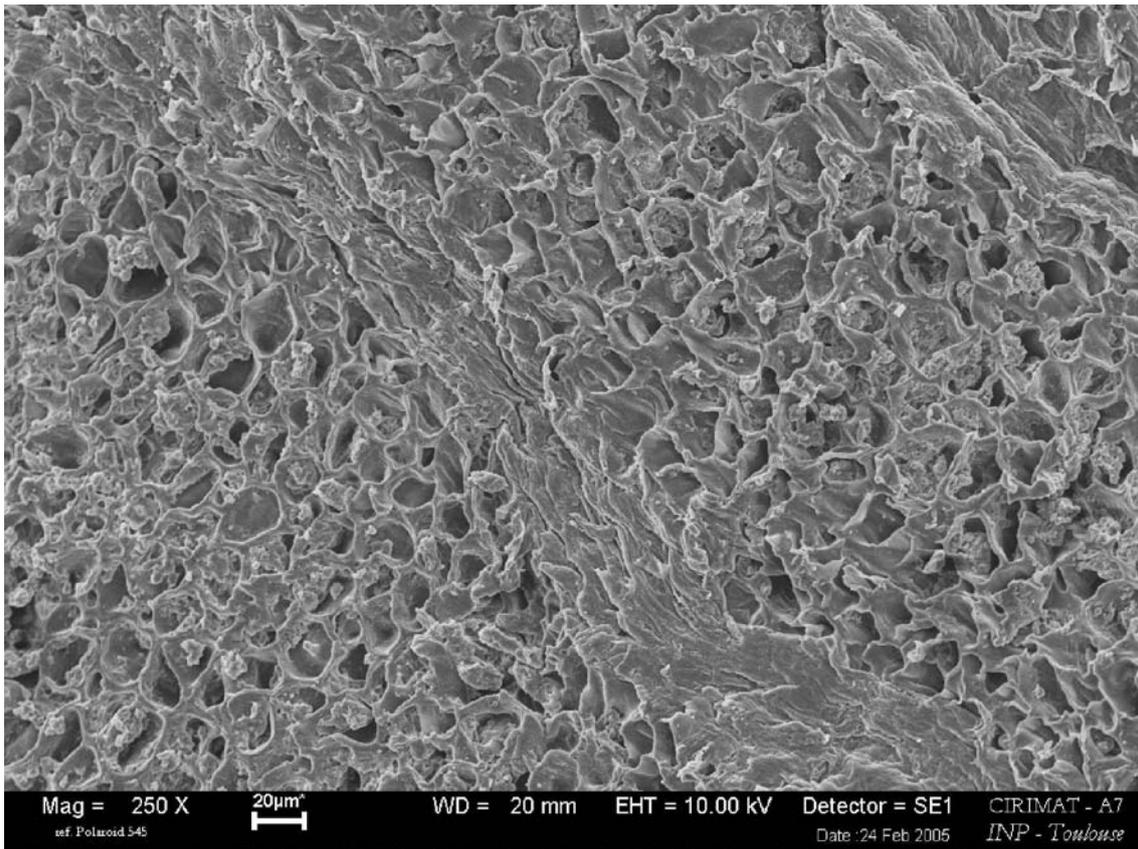


Figure III.2.4-23. Coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) hydrodistillé par ITMD, observée par microscopie électronique à balayage (20µm, 10 kV, 250 X).

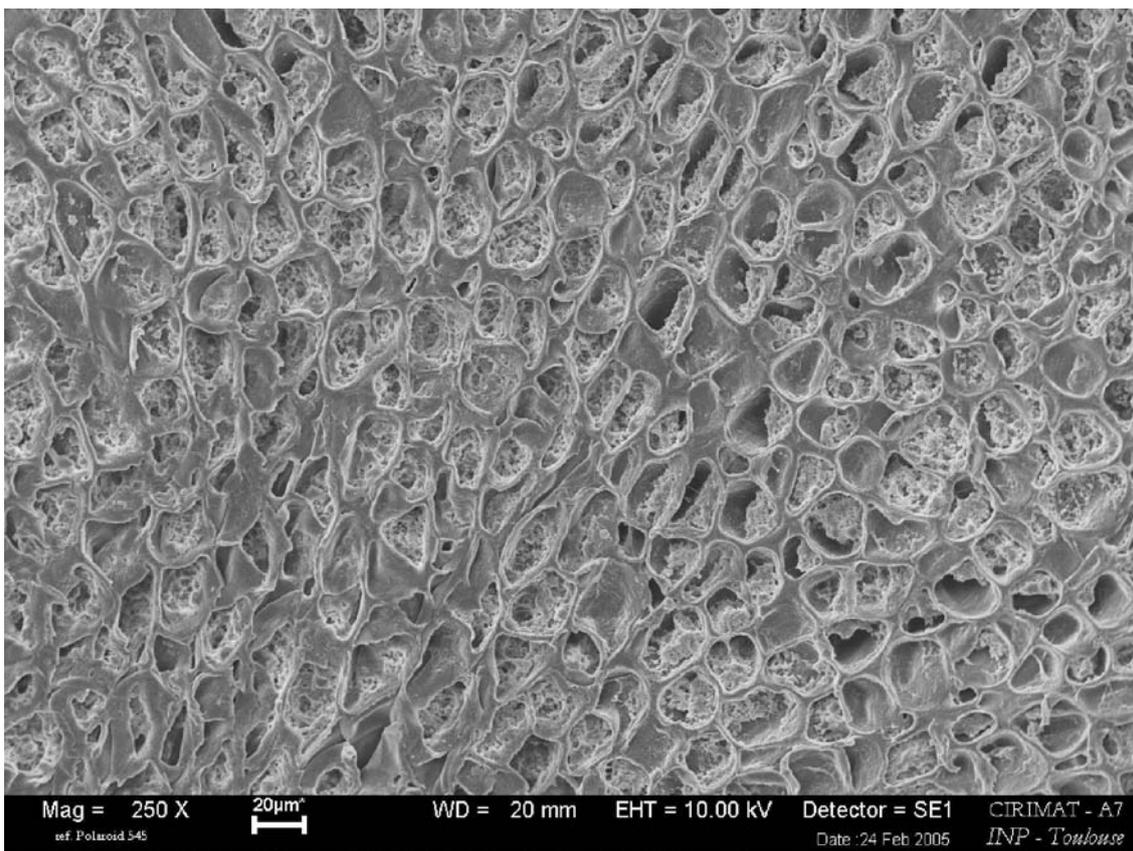


Figure III.2.4-24. Coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) hydrodistillée par le système classique « Tournaire », observée par microscopie électronique à balayage (20µm, 10 kV, 250 X).

Cette échelle de grossissement est encore insuffisante mais on perçoit clairement des changements au niveau du contenu cellulaire, notamment après hydrodistillation d'où l'intérêt de réaliser des observations à un grossissement plus important (2µm, 10 kV, 2.50 KX). La figure III.2.4-25 montre un tissu cellulaire sans traitement par hydrodistillation, dont on distingue le contenu cellulaire. Après l'hydrodistillation par ITMD, la morphologie initiale des cellules des glandules a été changée. On observe une texture épaisse où la plupart

des cellules ont perdu la totalité de leur contenu, (figure III.2.4-26). La graine traitée par hydrodistillation par le système « Tournaire » présente un contenu détérioré par rapport aux cellules normales (figure III.2.4-27), mais vidée comme dans le cas du traitement par ITMD (figure III.2.4-26 et III.2.4-28).

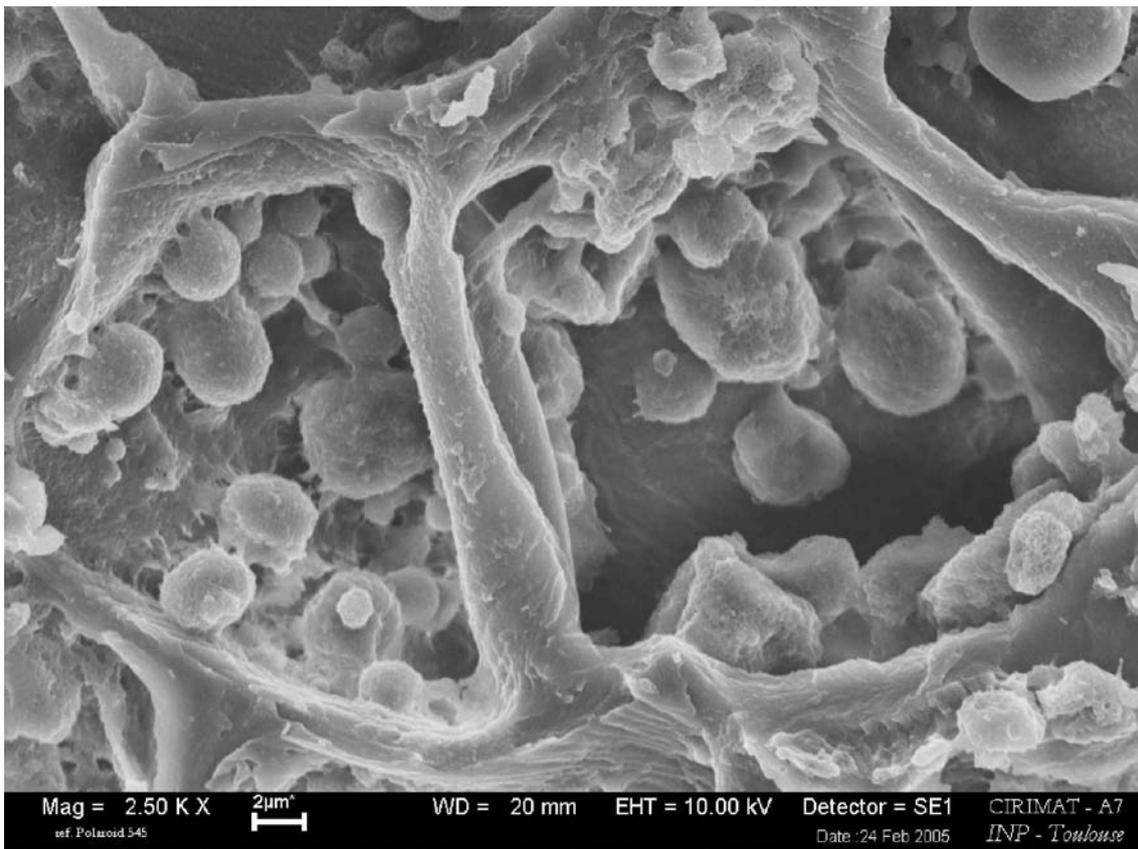


Figure III.2.4-25. Coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) avant de l'hydrodistillation, observée par microscopie électronique à balayage (2μm, 10 kV, 2.50 KX).

On peut constater que le procédé par ITMD a un effet sur les structures internes de la cellule. Cet effet peut être attribué aux effets du champ magnétique sur le liquide cellulaire. La paroi cellulaire pendant l'hydrodistillation souffre de l'effet des mécanismes d'extraction. Les recherches de Vinatoru (2001); Chemat et col. (2005) en utilisant l'énergie auxiliaire ultrasons et micro ondes respectivement, soutiennent que le mécanisme d'extraction des produits végétaux implique deux types de phénomènes physiques: la diffusion au travers de la paroi cellulaire et le rinçage par le milieu extractif, suivi d'une rupture de la cellule.

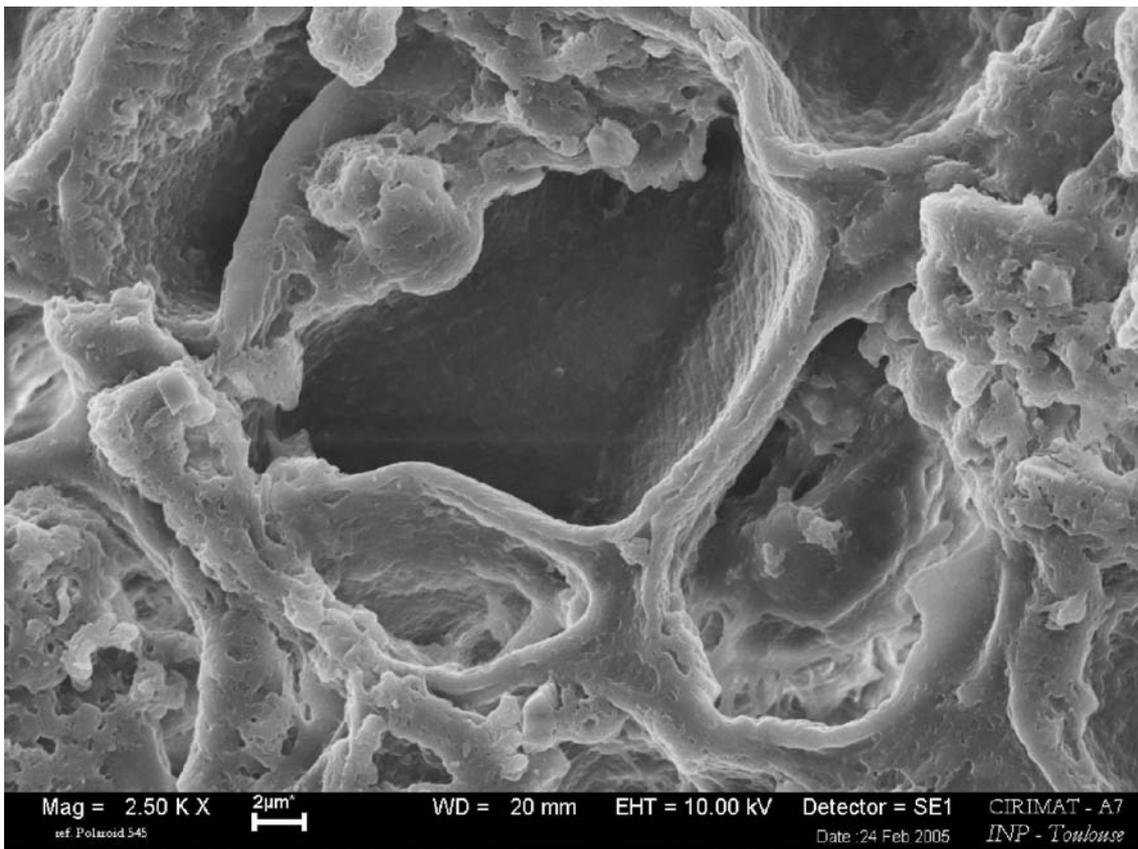


Figure III.2.4-26. Coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) hydrodistillée par ITMD, observée par microscopie électronique à balayage (2 μ m, 10 kV, 2.50 KX).

En effet, c'est possible que l'ITMD se comporte de manière similaire aux ultrasons et micro ondes, conduisant à la rupture ou explosion de la cellule. Phénomène qui n'est pas observé dans les cellules de graine distillée par le système « Tournaire ».

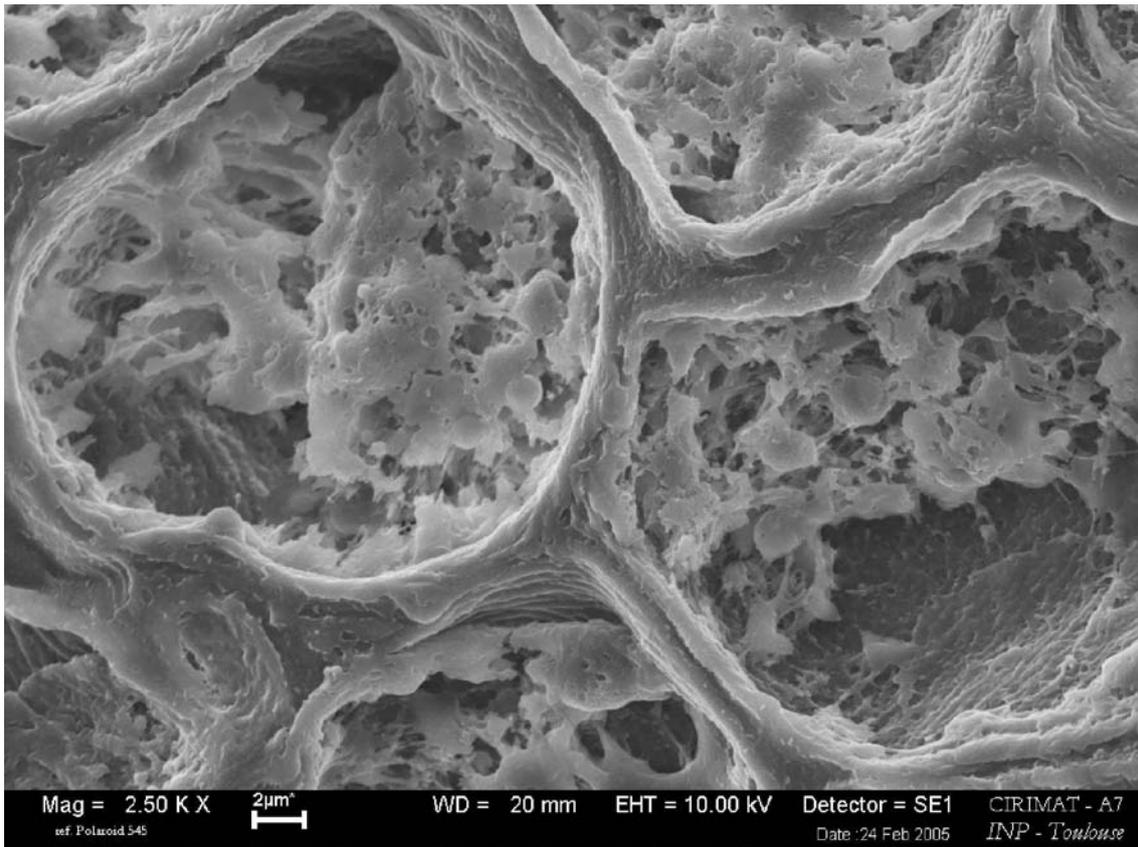


Figure III.2.4-27. Coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) hydrodistillée par le système classique « Tournaire », observée par microscopie électronique à balayage (2µm, 10 kV, 2.50 KX).

Suivant le rapprochement (1µm, 10 kV, 7.50 KX) de la micrographie de la graine distillée par ITMD, on observe plus clairement les cellules vides et ouvertes (figure III.2.4-28). La micrographie se différencie de celles de Chemat

et col. (2005) pour les graines de carvi extraites par micro ondes (figure III.2. 4-29), où le contenu cellulaire est encore présent. Par contre la micrographie de l'extraction par ITMD se rapproche des recherches de Chemat et col. (2004) sur l'extraction de graine de carvi par ultrasons (figure III.2.4-30), où là encore, comme dans le cas des graines distillées pour ITMD (figure III.2.4-28), le contenu cellulaire a disparu.

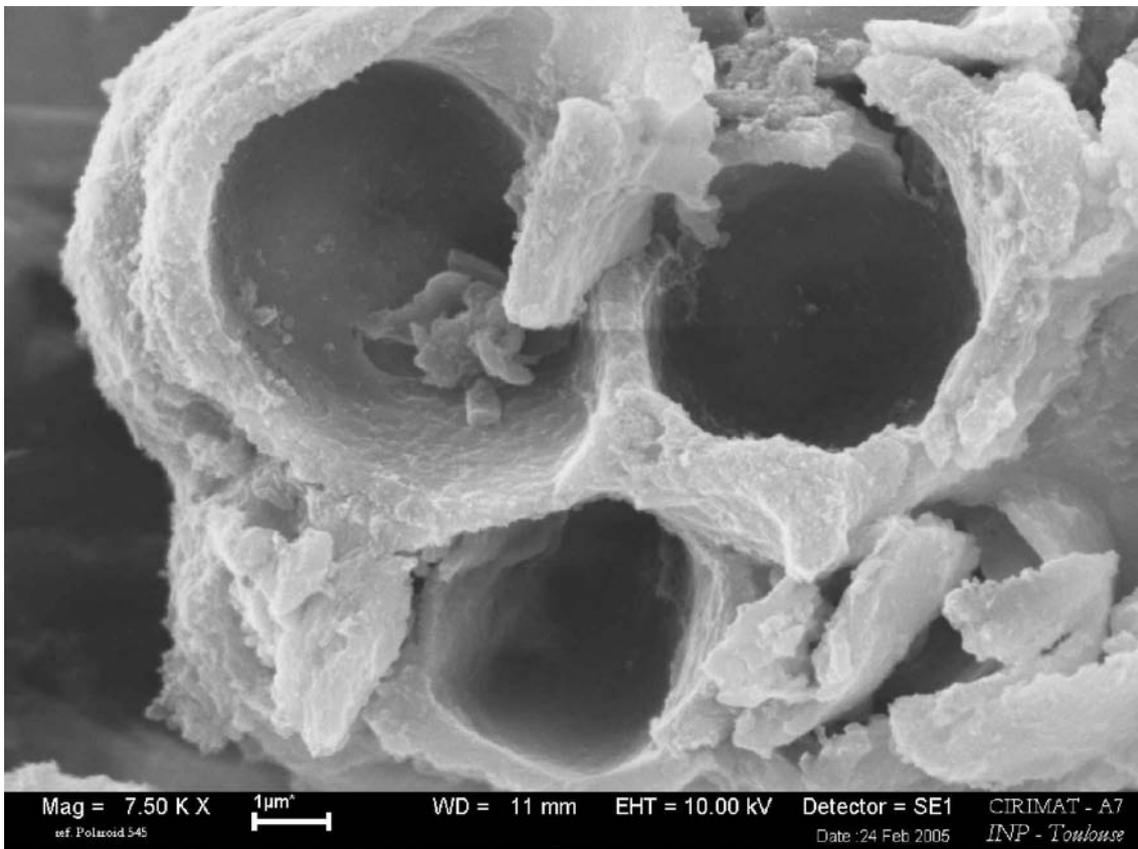


Figure III.2.4-28. Coupe longitudinale de la graine de carvi (*Carum carvi* L.) hydrodistillée par ITMD, observée par microscopie électronique à balayage (1 μ m, 10 kV, 7.50 KX).

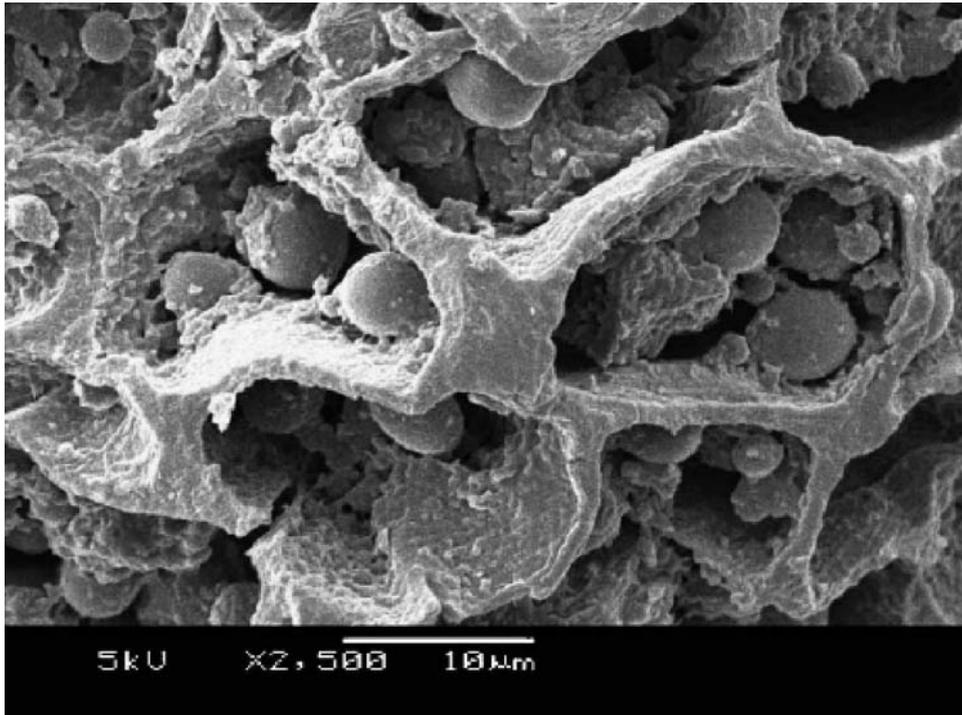


Figure III.2.4-29. Observation de graine de carvi (*Carum carvi L.*) par microscopie électronique à balayage (10 μm ; 10,1 kV ; 2500 X) extrait par micro ondes (Chemat et col. 2005).

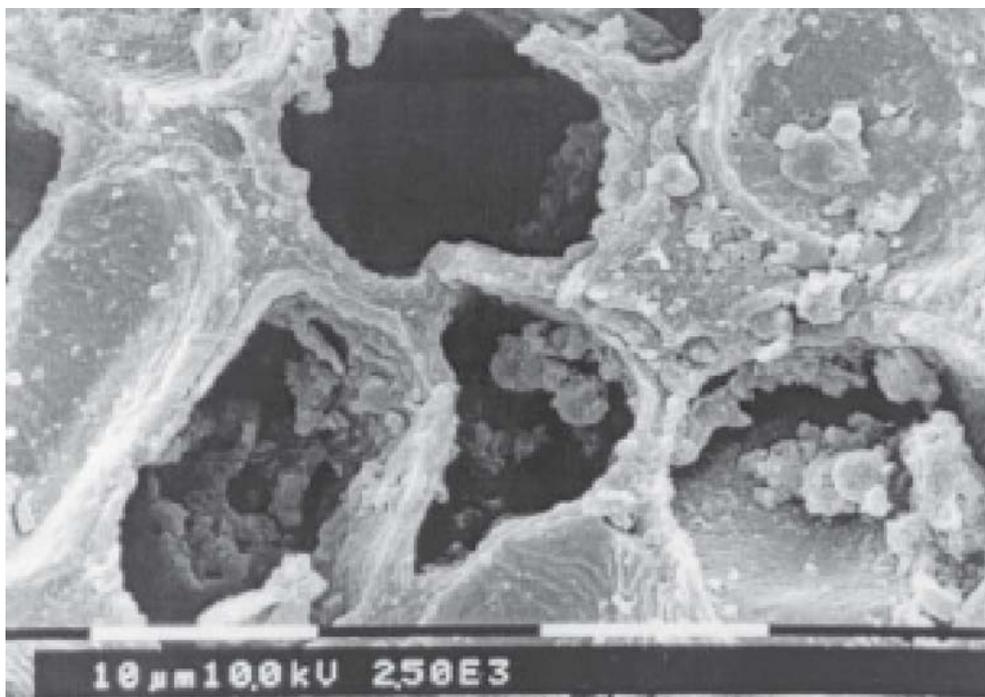


Figure III.2.4-30. Observation de graine de carvi (*Carum carvi L.*) par microscopie électronique à balayage (10 μm ; 10,1 kV ; 2500 X) extrait par ultrasons (Chemat et col. 2004).

Conclusion générale

L'industrie des extractions depuis toujours s'est intéressée au rendement et à la qualité des extraits. Ces efforts sont focalisés dans la modification ou le développement des méthodes efficaces de production, de concentration et de purification des extraits aromatiques.

La distillation par entraînement à la vapeur comme l'hydrodistillation est une des méthodes les plus anciennes pour produire des huiles essentielles. L'alternative à l'hydrodistillation a été, pendant des années, l'extraction par solvants organiques, produits de haute toxicité impactent l'environnement. Durant les 30 dernières années ont été développées des méthodes d'extractions par fluides supercritiques et subcritiques dans l'objectif d'éviter l'usage des solvants organiques. Les fluides supercritiques utilisent des paramètres au dessus des points critiques de certains gaz, notamment CO₂ pour augmenter les propriétés solvants. Pour les fluides subcritiques, spécifiquement, cette méthode met en œuvre de l'eau comme solution extractive, mais à des températures entre 100 et 374 °C (point critiques de l'eau 221 bars et 374 °C) et haute pression pour tenir l'eau à son état liquide. Ces méthodes, pour certains cas, présument avoir une très bonne sélectivité chimique. Ce ne pas toujours le cas, en effet elle présentent certains désavantages comme la co-extraction d'acides gras et de cires principalement avec les fluides supercritiques. Les fluides subcritiques, dans le cas des huiles essentielles, n'entraînent pas d'autres matières, mais sont difficiles à mettre en œuvre à l'échelle pilote et industrielle.

La méthode d'hydrodistillation par ITMD est une technologie alternative pour l'hydrodistillation et l'obtention des huiles essentielles.

L'intérêt est la possibilité de préserver la qualité des produit à extraire en faisant appel à une technologie qui permet une homogénéisation rapide de la température du milieu d'extraction (absence de points de chauffe). Par ailleurs les essais réalisés montrent des temps d'extraction beaucoup plus courts en comparaison aux équipements classiques (hydrodistillation à chauffage par double enveloppe).

Les travaux décrits dans le manuscrit soulignent :

Dans le système de chauffage classique comme par l'ITMD, la conductivité de la solution conductrice en fonction de la température conserve toujours sa linéarité.

La composition des extraits de garance obtenus par le mélange H₂O/NaCl sous ITMD est identique à celle des extraits réalisés avec le mélange H₂O/NaCl sans ITMD.

L'extraction assistée par ITMD mène à des rendements en hémicelluloses de 53% plus élevés que par la méthode classique. Le temps de réaction est plus court : 57 minutes contre 2 heures.

Le rapport pondéral matière végétale/solution conductrice n'a pratiquement pas d'effet détectable sur le plan qualitatif et quantitatif dans les méthodes évaluées.

Les résultats obtenus par la méthode classique à l'échelle laboratoire en milieu NaCl nous ont permis de déterminer les paramètres préliminaires pour réaliser l'hydrodistillation par ITMD (rapport pondéral de 10, teneur en NaCl de 6%).

La teneur de la solution conductrice a également un effet remarquable sur la sélectivité d'extraction lors de l'hydrodistillation par ITMD. Une forte concentration en NaCl produit des huiles essentielles riches en carvone, compte tenu de la polarité.

La teneur de limonène dans l'essence distillée est plus concentrée à concentration en NaCl plus faible. Par contre la teneur en carvone augmente avec la concentration en NaCl.

Le chlorure de sodium utilisé comme solution conductrice pour l'hydrodistillation par ITMD n'a pratiquement pas d'effet détecté sur le plan qualitatif en accord avec les analyses faites par spectrométrie d'absorption atomique dans l'eau aromatique.

Le rendement des huiles essentielles est réduit 25% quand on passe de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote sur le système d'hydrodistillation classique. Aussi le même phénomène est observé entre les essais menés dans le

système d'hydrodistillation assisté par ITMD et le système classique. La différence trouvée représente 18% de réduction des huiles essentielles pour le système sans cohobation des eaux aromatiques.

Dans le système avec cohobation des eaux aromatiques la différence montre une réduction plus forte. Celle-ci est de 39% de réduction entre l'hydrodistillation par ITMD et le système classique à l'échelle laboratoire. Pour l'échelle pilote la différence est de 18% entre la distillation assistée par ITMD et le système classique « Tournaire ».

Cependant, le système d'hydrodistillation assisté par ITMD montre une vitesse de distillation plus forte lors la première heure d'extraction. Par conséquent, c'est la méthode d'extraction le plus rapide. 54% des huiles essentielles sont extraites lors de la première heure de distillation. Après 5 heures 97,5% de total d'essence distillé sont recueillie.

Le champ magnétique peut avoir un effet sur l'accélération de la vitesse d'hydrodistillation par ITMD. Bien produite soit par le mouvement accéléré des ions dans de milieu d'extraction ou si la taille de agrégats d'eau est réduite, par conséquence l'hydrodiffusion pourrait en être améliorée favorisant une plus grande vitesse d'hydrodistillation.

Le système d'hydrodistillation assistée par ITMD sans cohobage est la méthode qui donne rendement le plus élevé en huile essentielle distillée en comparaison avec le système avec cohobage. Cependant le système avec cohobation des

eaux aromatiques présente le meilleur résultat au niveau de la décantation d'essence lors de l'hydrodistillation.

Autre avantage de la méthode d'hydrodistillation par ITMD est sa forte sélectivité pour la carvone. Cette sélectivité est plus forte sans cohobage des eaux aromatiques (rapport carvone/limonène de 11,6 dans l'huile essentielle distillée sans cohobage).

Il est possible que la polarité des molécules des huiles essentielles augmente en présence de champ magnétique.

La solubilité de la carvone a une augmentation de 14% dans l'hydrodistillation thermomagnétique directe en comparaison avec la méthode classique à l'échelle laboratoire sans cohobage. 36% de l'essence totale distillée sont dissouts dans l'eau aromatique lors de l'hydrodistillation contre 22% dans la méthode classique.

C'est possible que la structure des molécules au niveau des hydrogènes intermoléculaire de l'eau soit modifiée par l'action du champ magnétique. De façon que cela permette une distillation sélective dans l'hydrodistillation de graines du carvi (*Carum carvi L.*).

L'oxydation du limonène lors de l'hydrodistillation par ITMD est une autre hypothèse dans notre recherche. Si bien que la chaîne hydrophobe peut être

modifie, peut-être aussi il est possible de capter les molécules d'oxygène pendant la période de l'activité ionique maximale.

Donc il est possible qu'en présence de champ magnétique une partie de la carvone soit synthétisée à partir du limonène. Ce peut être une conséquence de l'oxydation dans la conformation hydrophobique des molécules. Celle-ci produite possiblement par l'effet des bulles de gaz créées et accumulées par le champ magnétique dans l'interface liquide-gaz du milieu.

Las micrographies des graines de carvi (*Carum carvi L.*) montrent l'effet du champ magnétique, celles-ci nous permettent d'envisager un effet possible de vidange sans endommagement très fort sur la structure cellulaire.

La démarche suivie pendant l'étude de l'effet de la teneur de NaCl dans la solution conductrice sur l'aspect quantitatif et qualitatif des huiles essentielles obtenues par l'hydrodistillation par ITMD nous a amenés à élargir le champ d'investigation sur la sélectivité d'hydrodistillation des essences.

L'hydrodistillation des huiles essentielles par ITMD est une méthodologie prometteuse sur le plan technologique. Le temps d'extraction est significativement réduit en comparaison avec la méthode classique. De plus, cette innovante technologie est capable de satisfaire les exigences de la qualité de l'industrie de la pharmacie et alimentaire.

Cependant nous sommes malgré tout dans la phase exploratoire de cette technologie, beaucoup de travaux restant à réaliser tant sur le plan du fonctionnement, que sur le plan du « design » évolutif des réacteurs à induction thermomagnétique directe. Pour exemple, on peut lister dans le cas des conditions opératoires :

- ✓ Faire des évaluations en variant la puissance de consigne pendant des périodes alternées, principalement lors de la première heure de distillation. Dans notre étude la puissance a été constante lors de l'hydrodistillation, il est possible d'améliorer les rendements d'hydrodistillation et aussi de placer différent niveau de sélectivité.
- ✓ Etudier d'autres solutions extractives de conductivité plus forte pour réduire le temps de distillation.
- ✓ Evaluer l'effet du champ magnétique à forte amplitude, il est possible de produire des gouttelettes plus larges lors de l'hydrodistillation et par conséquent celles-ci pourraient coalescer plus facilement.
- ✓ Evaluer la possibilité d'extraire les huiles essentielles uniquement avec l'humidité que constitue la turgescence de la matière première, par exemple dans le cas de fruits.
- ✓ Evaluer la réponse pendant l'hydrodistillation des huiles essentielles fortement polaire et non polaire. De manière à mieux comprendre le phénomène de la sélectivité chimique dans le système assisté par ITMD.

Sur le plan du « design » technologique du réacteur :

- ✓ La recherche d'autres matériaux que le verre, neutre à l'induction, afin de développer des équipements plus solides et de plus grande capacité

- ✓ La recherche d'autres formes de cuve facilitant le remplissage, la vidange et la circulation des liquides et matière solides
- ✓ L'optimisation des performances énergétiques notamment en affinant la géométrie inducteur/cuve
- ✓ La conception d'unités compactes et évolutives

L'ensemble de ces points ne pouvant être résolu dans le cadre de ce travail, ils feront l'objet d'études ultérieures de travaux d'autres thèses.

Bibliographies

- Aghel N., Yamini Y., Hadjiakhoondi A., Mahdi Pourmortasavi S. 2004. Supercritical carbon dioxide extraction of *Mentha pulegium* L. essential oil. *Talanta*. 62: 407-411.
- Association Française de Normalisation, Recueil de Normes Française « huile essentielles », 1986. AFNOR. Paris.
- Bagchi G.D., Srivastava G.N. 2003. Fruits and Seed. Spices and Flavoring (Flavouring) crops/fruits and seeds. Elsevier Science Ltd. 5465-5477.
- Bareau I. 2000. Thèse de doctorat n° 1728 Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Baysal T, Starmans DAJ. 1999. Supercritical carbon dioxide extraction of carvone and limonene from caraway seed. *Journal of Supercritical Fluids*. 14 :225-234.
- Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. 1987. Fenómenos de transporte. Ediciones REPLA, S.A. México.
- Bocchio E. 1985. Natural essentials oils. *Parfums Cosmét. Arômes*. 63 : 61
- Boelens M.H., Valverde F., Sequeiros L., Jimenez R. 1990. *Parfum. Flavor.*, 15 : 11.
- Bouwmeester H.J., Davies J.A.R., Smid H.G., Welten R.S.A. 1995 b. Physiological limitations to carvone yield in caraway (*Carum carvi* L.). *Industrial Crops and Products*. 4: 39-51.
- Bouwmeester H.J., Davies J.A.R., Toxopeus H. 1995. Enantiomeric composition of carvone, limonene and carveol in seeds of dill and annual and biennial caraway varieties. *J Agric. Food Chem.* 43: 3057-3064.
- Bouwmeester H.J., Gershenzon J., Konings M.C.J.M., Croteau R. 1998. Biosynthesis of the Monoterpenes Limonene and Carvone in the Fruit of caraway. *Plant Physiol*. 117: 901-912.
- Bouwmeester H.J., Konings M.C.J.M., Gershenzon J., Karp F., Croteau R. 1999. Cytochrome P-450 dependent (+) - limonene-6-hydroxylation in fruit of caraway (*Carum carvi*). *Phytochemistry* 50:243-248.
- Braga M.E.M., Ehlert P.A.D., Ming L.C., Meireles M.A.A. 2005. Supercritical fluid extraction from *Lippia alba*: global yields, kinetic data, and extract chemical composition. *The Journal of Supercritical Fluids*. 34: 149-156.
- Bunkin N.F., Lobeyev A.V. 1997. Effect of a radiofrequency electric field on the zeta potential of some oxides. *Phys. Lett. A*. 222: 327.
- Bussi J., López A., Peña F., Timbal P., Paz D., Lorenzo D., Dellacasa E. 2003. Liquid phase oxidation of limonene catalyzed by palladium supported on hydrotalcites. *Applied Catalysis A: General*. 253: 177-189.
- Carvalho Jr. R.N., Moura L.S., Rosa P.T.V., Meireles M.A.A. 2005. Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*):

- Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. *The Journal of Supercritical Fluids*. Article in press.
- Chemat S., Ait-Amar H., Lagha A., Esveld D.C. 2005. Microwave-assisted extraction kinetic of terpenes from caraway seeds. *Chemical Engineering and Processing*. 44: 1320-1326.
- Chemat S., Lagha A., AitAmar H., Bartels P.V., Chemat F. 2004. Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds. *Flavour and Fragrance Journal*. 19:188-195.
- Chen S.S., Spiro M. 1995. Kinetics of microwaves extraction of rosemary leaves in hexane, ethanol and a hexane + ethanol mixture. *Flavour Fragrance J.* 10:101-112.
- Chou J.S.T. 1974. Analytical results on the volatile components of cardamom oil, caraway oil and coriander oil by gas chromatography, IR spectroscopy. *Koryo*. 106: 55-60.
- Colic M. 1999. Molecular Mechanisms of Magnetic Water Treatment. In 3rd symposium on Anti-scale Magnetic Treatment and Physical Conditions, Stafford Cripps, Cranfield University, Cranfield, Bedfordshire, UK. 1-12.
- Colic M., Fuerstenau D. W. 1998. The influence of Surfactants Impurities on Colloids Stability and Dispersions of powders in Aqueous Suspensions. *Powder Technol.* 97: 129-138.
- Colic M., Morse D. 1998 b. Effects of Amplitude of the Radiofrequency Electromagnetic Radiation on Aqueous Suspensions and Solutions. *J. Coll. Interface Sci.* 200: 265-272.
- Colic M., Morse D. 1998. Mechanism of the Long-Term Effects of Electromagnetic Radiation on Solutions and Suspended Colloids. *Langmuir*. 14(4): 783-787.
- Colic M., Morse D. 1999. The Elusive Mechanism of the Magnetic "Memory" of water. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.* 154: (1-2): 167-174.
- Collin J.J. 1991. Isolation and production. *Parfums. Cosmet. Arômes*. 97: 105
- Craveiro A.A. , Matos F.J.A. ,Alencar J.W. 1989. *Flav.Fragr.J.* 4: 43
- Cristea D. 2003. Thèse de doctorat n° 2035, Institut National Polytechnique deToulouse.
- Cu J.Q. 1990. Thèse de doctorat n° 393, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Dapkevicius A., Venskutonis R, Van Beek T.A., Linssen J.P.H. 1998. Antioxidant activity of extracts obtained by different isolation procedures from some aromatic herbs grown in Lithuania. *Journal of Science Food and Agriculture* 77(1): 140-146.
- Deng C., Yao N., Wang A., Zhang X. 2005. Determination of essential oil in a traditional Chinese medicine, *Fructus amomi* by pressurized hot water extraction followed by liquid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 536:237-

244.

- Denny E.F.K. 1991. Field distillation for herbaceous oils, Denny, Mc Kenzie Associates, Lilydale, Tasmania, Australia.
- Denny E.F. 1988. *Dev.Food Sci.* 18:85.
- Dossier constructeur SCLE. 2002. Thermoplongeur Inductif 30 kW. DCO/10/ETCATO1. Indice A.
- Downes H. R. 1955. *Progress in essential oils. The chemistry of living cells*, Longmans.
- El-Wakeil F., Khqiry M., Morsi S., Farag R. S., Shihata A.A., Badel A.Z.M.A. 1986. *Biochemical Studies on the Essential Oils of Some Fruits of Umbelliferae Family.* *Seifen-Ole-Fette-Wachse.* 112: 77-80.
- Fache P., Ferry G., Halna Du Fretay O., Roussel J., Petit J. 1992. Dispositif de chauffage électrique par induction d'un fluide. Brevet d'invention n° 92 10230.
- Fache P., Nuns J., Tuaz F. 1995. Le chauffage des liquides fortement conducteurs de l'électricité : l'induction directe, une solution qui ignore l'encrassement et la corrosion. Congrès, UNIPEDE, Barcelona.
- Fichan I., Larroche C., Gros J.B. 1999. Water solubility, Vapor Pressure, and Activity Coefficients of Terpenes and Terpenoids. *J. Chem. Eng. Data.* 44: 56-62.
- Gámiz-Gracia L., Luque de Castro M.D. 2000. Continuous subcritical water extraction of medicinal plant essential oil: comparison with conventional techniques. *Talanta.* 51:1179-1185.
- Ganou L. 1993. Thèse de doctorat n° 689, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Garnero J. 1985. Semipreparative separation of terpenoids from essential oil. *Phytotherapy.* 15 : 19
- Gauthier A. 2001. Industrie chimique, Un contexte favorable pour les applications de l'électricité. *Info chimie magazine* n° 426.
- Hayashi H. 1996. "Microwater: The Natural Solution." Water Institute, Tokyo.
- Herzing J.P. 1995. Chauffage par induction, Réalisations et nouveaux développements. *Informations Chimie* n° 368.
- Holló, D. János; Kurucz, Éva ; Bor ódi, Attila. 1971. The applications of molecular distillation. *Akadémiai Kiadó, Budapest.*
- Hygashitani K., Oshitani J., Ohmura N. 1996. Effets of magnetic field on water investigated with Fluorescence Probes. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.* 109: 167-173.
- Jean F.I., Collin G.J., Lord D. 1992. Essential oils and microwave extracts of cultivated plants. *Perfumer Flavorist.* 17:35-41.
- Johnson L.A., Lusas E.W. 1983. Comparison of alternative solvents for oils extraction. *JAOCS,* 60(2): 229-242.
- Karim A., Ashraf M., Pervez M., Bhatti M. K. 1977. Studies on the essential

- oils of the Pakistan species of the family Umbelliferae. Part VIII. *Carum carvi* L. (Caraway, Kala Zira) oil of the mature and the immature seeds and the whole immature plant. Pakistan. J.Sci .Ind. Res. 20:100-102.
- Khajeh M., Yamini Y., Bahramifar N., Sefidkon F., Bahramifar N. 2004. Comparison of essential oil composition of *Carum copticum* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. Food Chemistry. 86: 587-591.
- Khajeh M., Yamini Y., Bahramifar N., Sefidkon F., Pirmoradei M.R. 2005. Comparison of essential oils compositions of *Ferula assa-foetida* obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. Food Chemistry. 91: 639-644.
- Kim N.S., Lee D.S. 2002. Comparison of different extraction methods for the analysis of fragrances from *Lavandula* species by gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A. 982: 31-47.
- Kiran G.D., Babu, Kaul V.K. 2005. Variation in essential oil composition of rose-scented geranium (*Pelargonium sp.*) distilled by different distillation techniques. Flavour and Fragrance Journal. 20: 222-231.
- Koedam A. 1982. The influence of some distillation conditions on essential oil composition in Aromatic Plants: Basic and Applied Aspects. Martinus Nijhoff Publishers, Netherlands. 229-236.
- Koedam A. 1987. Some aspects of essential oil preparation in capillary gas chromatography in essential oils análisis. Sandra P., Bicchi C. Herdelberg, New York, pp 13-27.
- Kosar M., Özek T., Göger F., Kürkcüoğlu M., Baser H.C. 2005. Comparison of Microwave-Assisted Hydrodistillation and Hydrodistillation Methods for the Analysis of Volatile Secondary Metabolites. Pharmaceutical Biology. 43 (6) : 491-495.
- Kubátová A., Jansen B., Vaudoisot J.F., Hawthorne S.B. 2002. Thermodynamic and kinetic model for the extraction of essential oil from savory and polycyclic aromatic hydrocarbons from soil with hot (subcritical) water and supercritical CO₂. Journal of Chromatography A. 975: 175-188.
- Lawrence B.M., Hogg J.W., Terhune S.J. 1972. Essential oils and their constituents X. Some new trace constituents in the oil of *Mentha piperita* L. Flavour Ind. 3: 467-472.
- Lawrencet Brian M. 2000. Essential oils: from agriculture to chemistry. The international Journal of Aromatherapy., 10: 82-98.
- Legrand G. 1993. Manuel de preparateur en Pharmacie. Masson, Paris.
- Likens S.T., Nickerson G.B. 1964, Detection of certain hop oil constituents in brewing products. A.S.B.C. Proceedings. 5-13
- Lucas J. 1996. Induction Conduction électrique dans l'industrie. CFE DOPEE85 et TEC & DOC. France.
- Luque de Castro M.D., Jiménez-Carmona M.M. 1998. Conventional techniques for the isolation of valuabales essential oils. Trends Anal.

Chem. 17 : 441

- Luque de Castro M.D., Jiménez-Carmona M.M., Fernández-Pérez V. 1999. Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from plants. *Trends in analytical chemistry*. 18 (11): 708-716.
- Magro C. 1995. Thèse de doctorat n° 692, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Marchand C., Coevoet M. 1993. Les réacteurs chimiques à induction. *Les Cahiers de l'Ingénierie* n° 48.
- Marshall T.J., Holmes J.W. 1979. *Plants and soil water in soils physics*. Cambridge University press, pp. 283-303. London.
- Martínez Sosa. 1981. Thèse de doctorat n° 60, Institut National des Sciences Appliquées.
- Martini MC., Seiller M. 1999. Actifs et additifs en cosmétologie. Procédés d'extraction des huiles essentielles. Editions Tec & Doc, Editions médicales internationales. p 563.
- Massaldi H.A., King J. 1973. Simple Technique to Determine Solubilities of Sparingly Soluble Organics: Solubility and Activity Coefficients of d-Limonene, n-Butylbenzene, and n-Hexyl Acetate in Water and Sucrose Solutions. 1973. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 18(4): 393-396.
- Mastelic J. 2001. The essential oil co-distillation by superheated vapour of organic solvents from aromatic plants. *Flavour and Fragrance Journal*. 16: 370-373.
- Mastelic J., Jerkovic I. 2003. Application of co-distillation with superheated pentane vapour to the isolation of unstable essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*. 18: 521-526.
- Morin P., Richard H. 1985. Thermal degradation of linalyl acetate during steam distillation in Proc. 4 Fh Weurman Flav. Res. Symp. Elsevier Sci. Publ., B.V. Amsterdam., pp 563-576.
- Moura L.S., Carvalho Jr. R.N., Stefanini M.B., Ming L.C., Meireles M.A.A. 2005. Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*) : global yield, composition and kinetic data. *The Journal of Supercritical Fluids*. Article in press.
- Myrdal P.B., Manka A.M., Yalkowsky S.H. 1995. Aquafac 3: Aqueous functional group activity coefficients, application to the estimation of aqueous solubility. *Chemosphere*. 30:1619-1637.
- Nickersons G.B., Likens S.T. 1966. Gas chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer. *Journal of chromatography*. 21: 1-5.
- Nuns J. 2002. Tubes à l'Essai. *Novelect Jonctions*. 154:2
- Nuns J., Girault A., Rancurel A. 1990. Appareil de distillation moléculaire à chauffage par induction. INPI. Brevet d'invention n° 9014518.
- Oseki S., Miyamoto J., Ono S., Wakai C., Watanabe T. 1996. Water-Solid

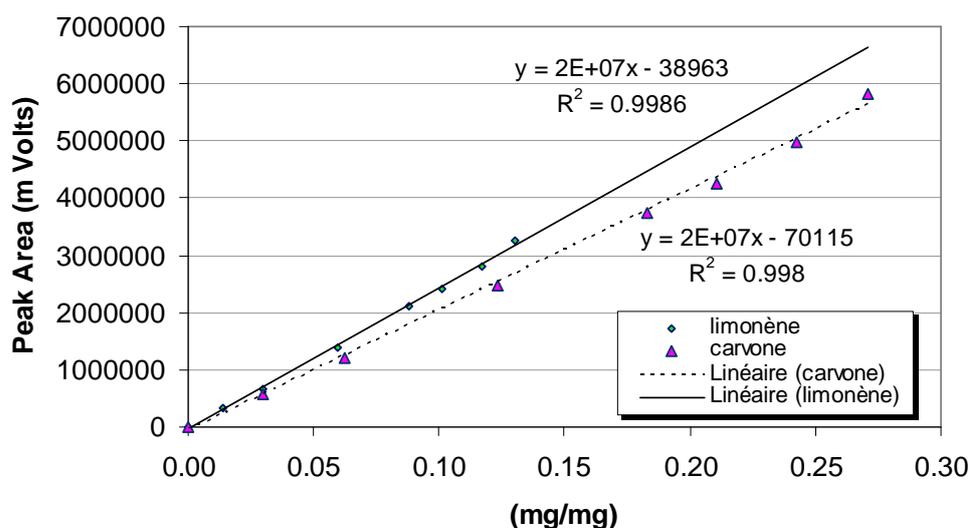
- Interactions under steady magnetic fields: Magnetic field induced adsorption and desorption of Water. *J. Phys. Chem.* 100: 4205-4212.
- Owusu-Yaw J., Matthews R.F., West P.F. 1986. The isolation of aromatic materials from natural plant products. *Journal Food Science.* 51: 1180.
- Ozel M.Z., Gogus F., Lewis A.C. 2003. Subcritical water extraction of essential oils from *Thymbra spicata*. *Food Chemistry.* 82: 381-386.
- Pakdel H., Pantea D.M., Roy C. 2001. Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 57:91-107.
- Pangborn R.M., Gibbs Z.M., Tassan C. 1978. Effect of hydrocolloids on apparent viscosity and sensory properties of selected beverage. *Journal of Texture Studies.* 9:415-436.
- Pare J.R., Belanger J.M.R., Gigouin M. 1989. Actes 8^{èmes} Journées Internationales Huiles Essentielles de Digne Les Bain, 99-109.
- Perineau F., Ganou L., Vilarem G. 1992. Studying Production of Lovage Essential Oils in a Hydrodistillation Pilot Unit Equipped with a Cohobation System. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 53: 165-171.
- Perry R.H., Chilton C.H. 1987. Manual del ingeniero quimico. McGrawHill Mexico. Madrid. p.13-39.
- Peyron L., Richard Hubert., 1992. L'extraction des épices et herbes aromatiques et les différents types d'extraits. *Epices et aromates. Tec et Doc – Lavoisier, APRIA., Paris.*
- Pharmacopée "616" section 2. 1997. *Pharmacopoeia Forum* volume 23, volume 1, Janv.Fev.
- Pharmacopée Française, 1983. 10^{ème} édition, V. 4.4, Maisonneuve, Paris.
- Poulenat G. 2003 Thèse de doctorat n° 2020, Institut National Polytechnique deToulouse.
- Qin C.J. 1993. Properties and Analysis. *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition.* Academic Press. 5491-5501.
- Richard Hubert. 1992. *Epices et aromates. Tec et Doc – Lavoisier, APRIA., Paris.*
- Rodríguez I., Gerbaud V., Joulia X. 2002. Feasibility of heterogeneous Batch Distillation Processes. *AIChE Journal.* 48(6): 1168-1178.
- Romdhane M., Tizaoui C. 2005. The kinetic modeling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed (*Pimpinella anisum*) essential oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 80: 759-766.
- Rose A.E. 1965. *Technique of organic chemistry, Vol. IV Distillation, 2nd Edition* by John Wiley and sons, New York.
- Salfati S. 1993. L'unité mobile de démonstration de synthèse chimique. *Les Cahiers de l'Ingénierie* n° 50.
- Salfati S. 1996. Le vecteur énergétique de la chimie nouvelle. *Informations chimie* No.384.

- Sandermann W., Bruns K. 1965. Biogenese von carvon in *Anethum graveolens* L. *Planta Medica*. 13: 364-368.
- Sankarikutty B., Narayanan C.S. 1993. Isolation and Production. *Encyclopaedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*. Academic Press. 2185-2189.
- Schmid C., Steinbrecher R., Ziegler H. 1992. Partition coefficient of plant cuticles for monoterpenes. *Trees*. 6:32-36.
- Secouard S., Malhiac C., Grisel M., Decroix B. 2003. Release of limonene from polysaccharide matrices: viscosity and synergy effect. *Food Chemistry*. 82: 227-234.
- Shove, Robinson Clark; Gilliland, Edwin Richard. 1950. *Elements of Fractional Distillation*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Silva A.D., Patitucci M.L., Bizzo H.R., D'Elia E., Antunes O.A.C. 2002. Wacker PdCl₂-CuCl₂ catalytic oxidation process: Oxidation of limonene. *Catalysis Communications*. 3: 435-440.
- Smyrl T. G., LeMaguer M. 1980. Solubilities of Terpenic Essential Oil Components in Aqueous Solutions. *J. Chem. Eng. Data*. 25: 150-152.
- Spiegler, K.S. 1977. *Salt – Water Purification*. Plenum Press, New York and London.
- Starmans D.A.J., Nijhuis. 1996. Extraction of secondary metabolites from plant material: A review. *Trend in Food Science & Technology*. 7:191-197.
- Stashenko E.E, Jaramillo B.E, Martinez J.R. 2004. Analysis of volatile secondary metabolites from Colombian *Xylopiya aromatica* (Lamarck) by different extraction and headspace methods and gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1025: 105–113
- Svoboda K.P., Greenaway R.I. 2003. Investigation of volatile oil glands of *Satureja Hortensis* L. (Summer savory) and phytochemical comparison of different varieties. *The International Journal of Aromatherapy*. 13(4):196-202.
- Teisseire P. 1987. Industrial quality control of essential oils by capillary G.C. in *Capillary Gas Chromatography in Essential oil Analysis*, Sandra P., Bicchi C. Heidelberg, New York., pp 215-258.
- Tersiguel C., Dentrux M., Faure R., Perraca S. 1987. Réacteur à induction, Production d'une unité mobile de démonstration de synthèse chimique. Forum électro-industriel national. Industries de la chimie, CFE. La Grande Motte.
- Tertykh L., Rynda Y. 2001. Electrical properties of water solutions of polyelectrolytes for electrodeposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 195: 269-274.
- Toma M., Vinatoru M., Paniwnyk L., Mason T.J. 2001. Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction. *Ultrasonics Sonochemistry* 8:137-142.
- Toulgoat K. 1996. Thèse de doctorat n° 378, Institut National des Sciences

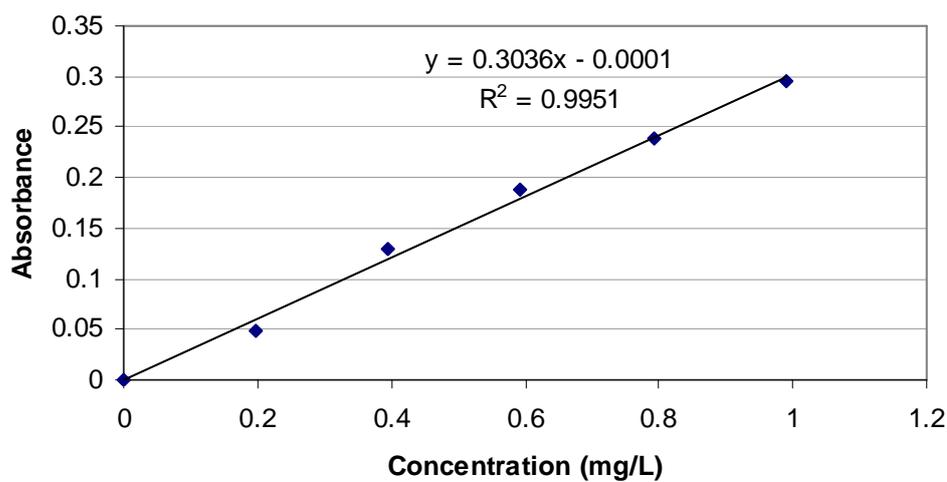
- Appliquees deToulouse.
- Tourbe, C. 1996. Le secret du bleu Maya. Science et avenir : 90
- Tournaire G. 1980. Parfums Cosmét. Arômes. 35: 43
- Vinatoru M. 2001. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. Ultrasonic Sonochemistry. 8: 303-313.
- Vinatoru M., Toma M., Radu O., Filip P.O., Lazurca D., Mason T.J. 1997. The use of ultrasound for the extraction of bioactive principles from plant materials. Ultrasonics Sonochemistry. 4:135-139.
- Von Rechenberg C. 1910. Theorie der Gewinnung and Trunnung der ätherisschen Öle durch Destillation, Selbsverlag Von Schimel, Miltiz bei Leipzig.
- Von Schantz M., Ek B.S. 1971. Über die Bildung von Ätherischem Öl in Kümmel. *Carum carvi* L. Sci. Pharm. 39: 81-101.
- Von Schantz M., Huhtikangas A. 1971. Über die Bildung von limonene und carvon in Kümmel. *Carum carvi*. Phytochemistry 10: 1787-1793.
- Vora J.D., Matthews R.F., Crandall P.G., Cook R. 1983. Is the development of an essential oil industry. Journal Food Science. 48:1197.
- Wang L., Weller C. 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. Trends in Food Science & Technology. 1-13.
- Wang Z., Ding L., Li T., Zhou X., Wang L., Zhang H., Liu L., Li Y., Liu Z., Wang H., Zeng H., He H. 2006. Improved solvent-free microwave extraction of essential oil from dried *Cuminum cyminum* L. and *Zanthoxylum bungeannum* Maxim. Journal of Chromatography A, 1102: 11–17.
- Weindenhamer D.J., Macias A.F., Fischer H.N., Williamson B.G. 1993. Just how insoluble are monoterpenes? J. Chem. Ecol. 19:1799-1807.
- Weissenborn P.K., Pugh R.J. 1996. Colloid Interface Sci. 184: 550
- Wilke D.R., Chang P. 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute - solutions. AIChE Journal. 1:264-270.
- Zeller G.H. 1851. Jahrb. Prakt. Pharm. Verw. Fächer. 19:292.

Annexes

Annexe 1. Gammes d'étalonnage du limonène et la carvone déterminées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.



Annexe 2. Courbe d'étalonnage de Na^+ déterminé par spectroscopie d'absorption atomique.



Annexe 3. Courbes d'étalonnages pour l'alizarine et pour la purpurine

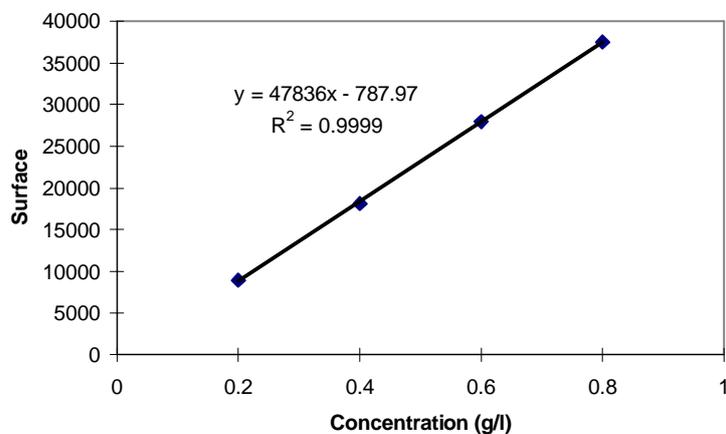


Figure III.1. Courbe d'étalonnage de l'alizarine.

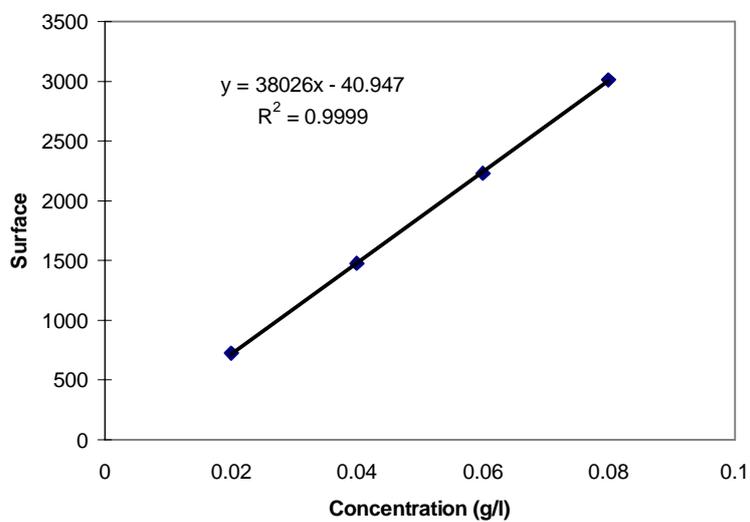
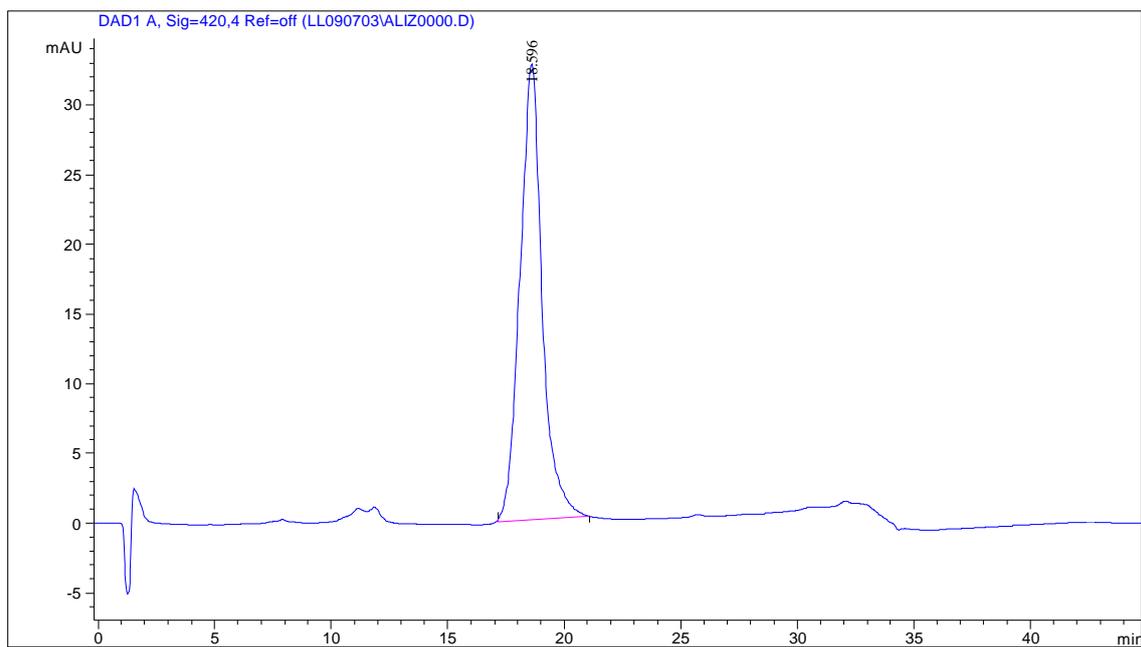
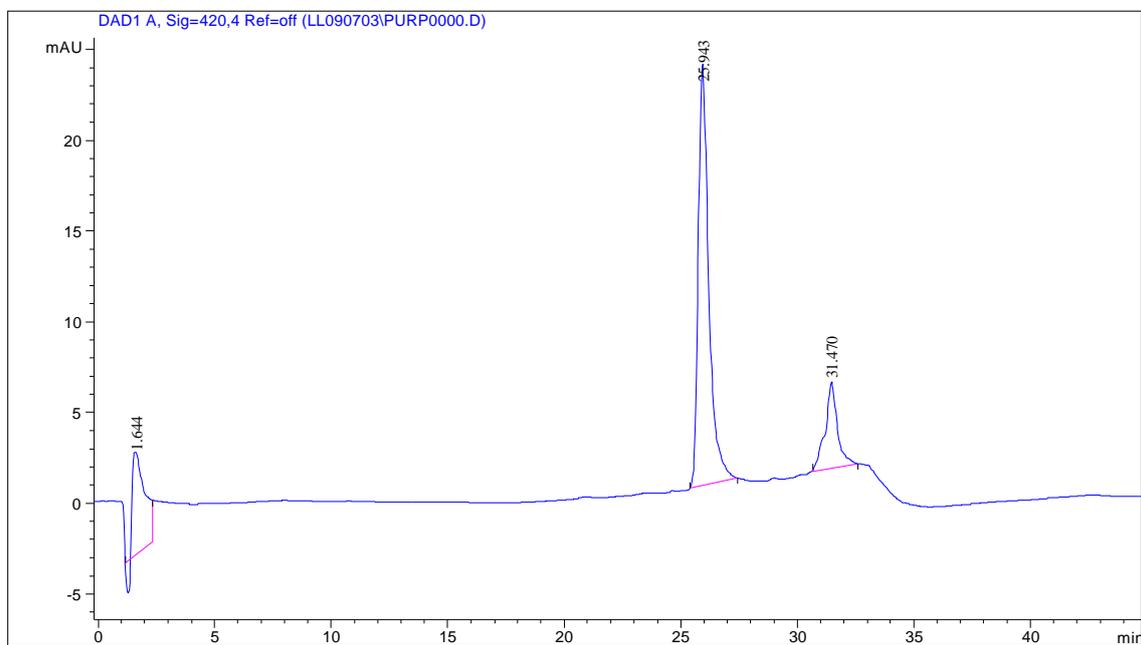


Figure III.2. Courbe d'étalonnage de la purpurine.

Annexe 4. Analyse par CLHP des molécules standard.

Colonne C18, volume injection = 20 μ l, débit = 0,04 ml/min, phase mobile ternaire = méthanol/eau/acide acétique, gradient d'éluion (cf partie expérimentale).

a) Alizarine: EtOH 0,02 g/L

Colonne C18, volume injection = 20 μ l, débit = 0,04 ml/min, phase mobile ternaire = méthanol/eau/acide acétique, gradient d'éluion (cf partie expérimentale).

b) Purpurine: EtOH 0,02 g/L

Annexe 5. Analyse par CLHP des extraits colorants de garance obtenus à l'aide de différents solvants.

Composé	Temps de rétention (min)	Nom
1	1,425	n.d.
2	3,409	n.d.
3	7,774	acide rubérythrique
4	11,108	n.d.
5	15,044	n.d.
6	19,085	alizarine
7	26,008	purpurine
8	29,054	rubiadine
9	32,234	n.d.
10	33,014	n.d.
11	33,904	n.d.

Tableau III.1. Temps de rétention des anthraquinones des racines de garance dans l'essai F. Les composés 6 et 7 ont été identifiés, par comparaison de leur temps de rétention et de leurs caractéristiques spectrales avec ceux des étalons, respectivement en tant qu'alizarine et purpurine.

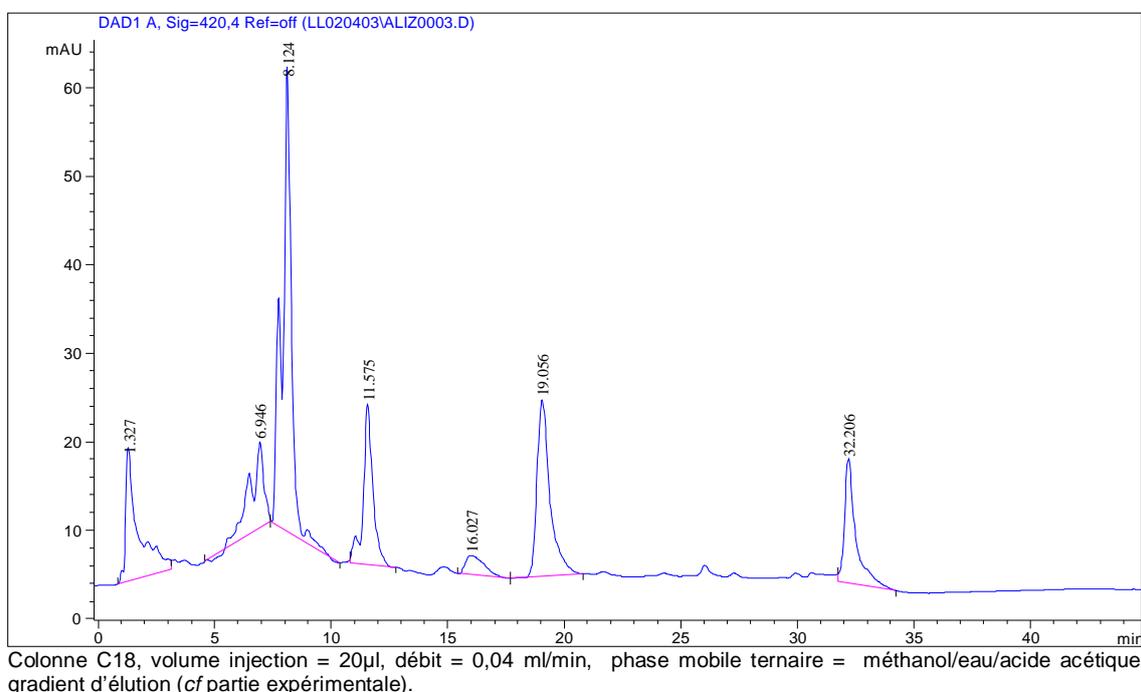


Figure III.1 Analyse CLHP d'un extrait de racines de garance de l'essai E à échelle laboratoire, le solvant H₂O/NaCl.

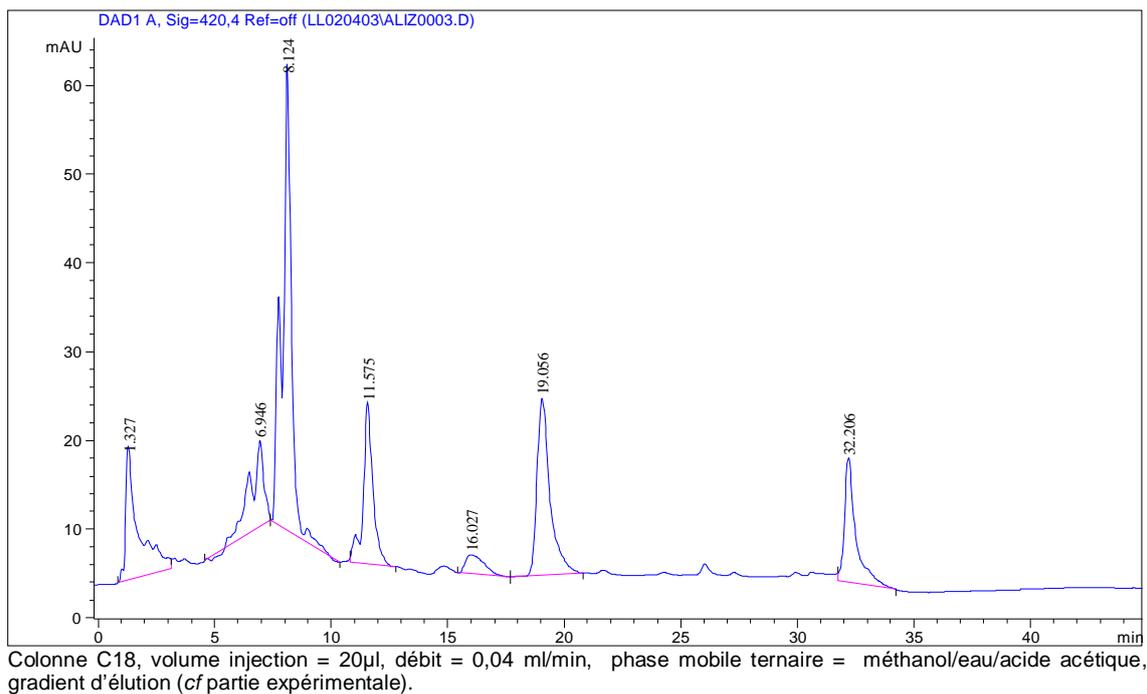


Figure III.2. Analyse CLHP d'un extrait de racines de garance de l'essai D à échelle laboratoire, le solvant H₂O.

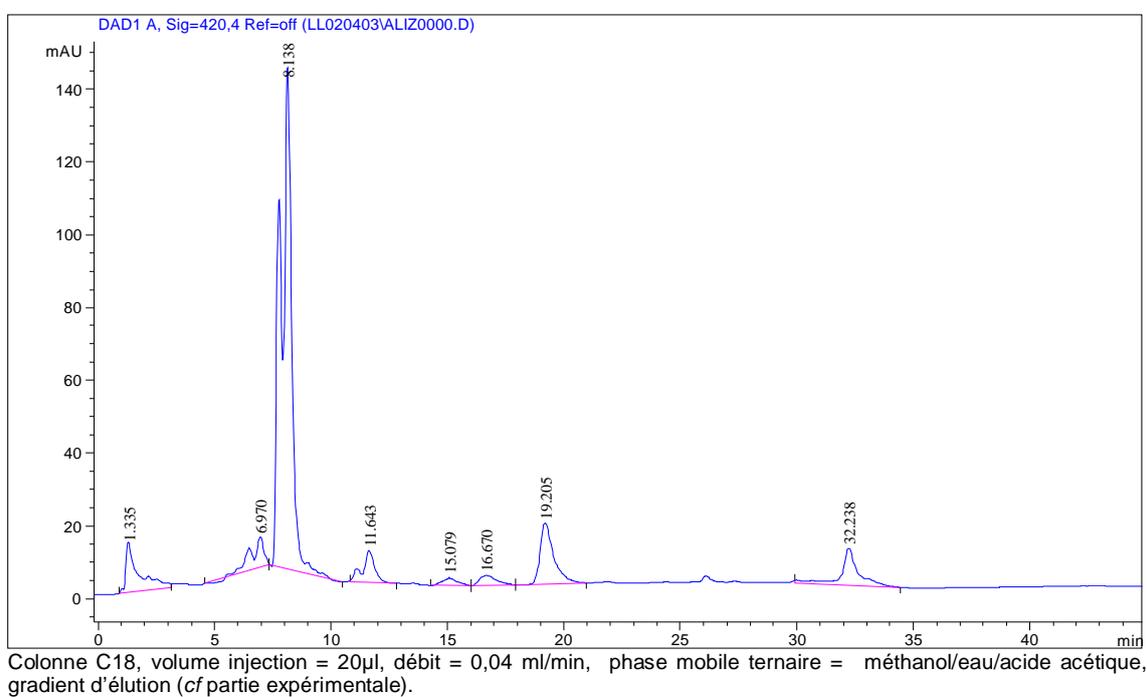


Figure III.3. Analyse CLHP d'un extrait de racines de garance de l'essai G à échelle pilote sur induction directe, le solvant H₂O/NaCl.

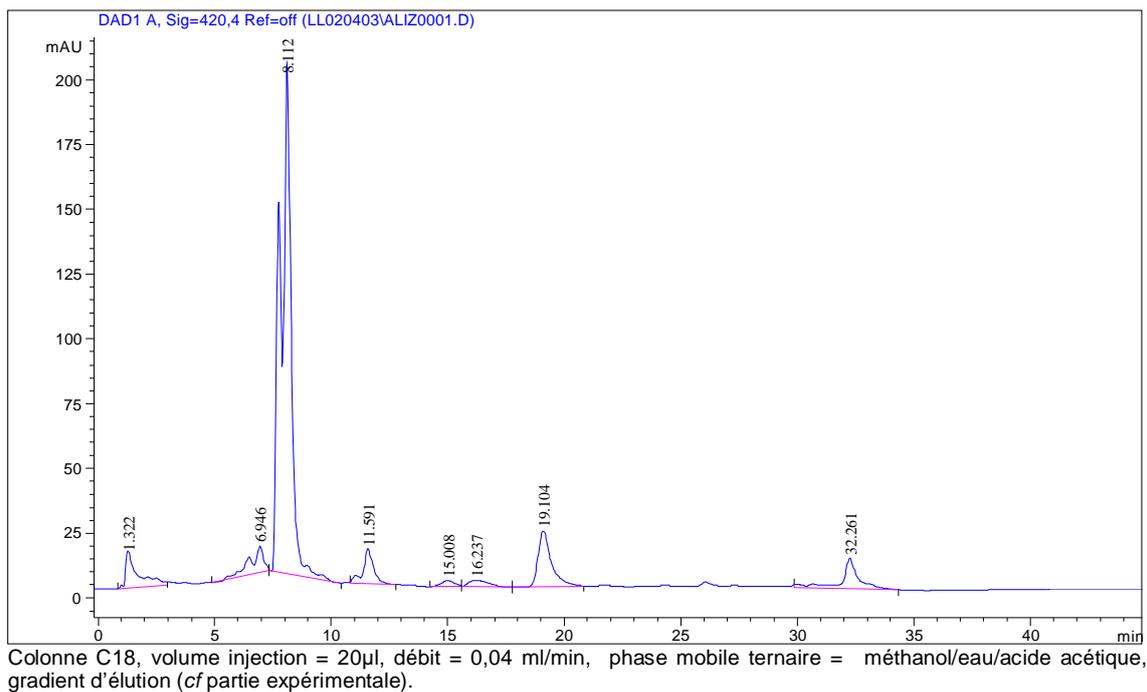


Figure III.4. Analyse CLHP d'un extrait de racines de garance de l'essai H à échelle pilote sur induction directe, le solvant H₂O/**NaCl**.

Annexe 6. Mesure de l'humidité analysée dans Karl Fischer Scott Instruments d'huile essentielle lors l'hydrodistillation par ITD pour l'essai AI à 6% de NaCl et R=10.

	temps lors l'hydrodistillation (min)							re-hydrodistillation	
	60	120	180	240	300	360	420	graines + surnageante	eau aromatique
huile essentielle									
limonène (%)	6,73	11,29	15,23	20,41	32,00	40,50	49,35	58,84	0,16
carvone (%)	78,28	74,88	70,18	64,59	55,24	43,68	35,18	26,68	84,20
humidité (%)	0,90	0,79	0,72	0,65	0,47	0,69	0,82	0,23	
Total identifie	85,91	86,96	86,13	85,65	87,71	84,87	85,35	85,75	84,36

Annexe 7. Relevé de puissance, fréquence et température opérationnelle lors le suivie d'essai AI menés sur ITMD commence

Essai	Temps (min)	Potentiomètre (kW)	Puissance (kW)	Fréquence (kHz)	Température °C			Observations
					En haut	Au milieu	En bas	
AI	0	8	7,6	38,4	17,5	17,6	17,7	conductivité 85 mS/cm à 20°C
	4		7,7		21,3	21,6	21,4	
	5		7,8		23,5	23,4	23	
	7		7,9		24,5	26,5	26,3	
	9		8	38,3	26,4	27,6	27,4	
	10		8,1	38,4	29,2	30	29,6	
	11		8,2	38,3	32,2	31,5	31,3	
	13		8,3					
	14		8,4					
	15		8,5	38,3	37	36,8	36,6	
	16		8,6	38,3	38,5	38,4	38,4	
	17		8,7	38,3	40,1	40	39,7	
	18		8,8		41,8	41,6	41,7	
	19		8,9		43,7	43,5	43,3	
	20		9		45,5	45,1	45	
	21		9,1					
	22		9,3	38,2	49	49,7	49,6	
	23		9,4	38,3				
	23,5		9,3	38,3	51,9	51,5	51,3	
	24		9,4	38,3	52,8	52,7	53,2	
	25		9,5		53,3	53,7	53,7	
	26		9,6		56,2	56,4	56,7	
	27		9,7		57,4	58,2	58,2	
	28		9,8		58,3	58,7	59,2	
	29		9,9		60,7	61,1	61,8	
	30		10					
	31		10,1					
	32		10,2		63,3	66,6	67,1	
	33		10,3					
	34		10,4					
	35		10,5					
	35,5		10,6	38,2				
36		10,7	38,2	72,7	73,6	74,2		
37		10,8	38,2	75,7	76,8	76,7		
38		10,9	38,2	76,9	77	78,1		
39		11		79,1	79,8	80,5		
40		11,1						
41		11,2		82,4	83	83,2		
42		11,3		85,9	86	86,1		
43		11,1	38,2	84,9	86,6	86,9		
44				87,4	87,8	88,1		
58		7	8,3	38,8				
60			8,4	38,8	74,4	86,6	83,4	
61			8,5		75,9	85,5	85,2	
61,5			8,6		79	86,1	85,8	
62			8,2		80,9	88,2	88,3	

63		8					commence distillation
66	7	7,9	38,8	87,1	87,4	88,4	
69		7,9	38,8	87,9	88,6	87,3	
73		7,8	38,8	87,6	89	87,3	
82		7,9		87,6	89,2	87,4	
87		7,8		88,2	88,9	87,6	
97		7,9		88,3	89	87,6	
101		7,9		88,4	89	88	
104		7,9		87,7	89,1	87,5	
108		7,8		87,9	88,9	86,4	
123		7,8		88,3	89	87,3	P1
135		7,8		82,5	82,6	80,4	
137	8	9,9	38,3	86,4	87,1	82,8	
145		9,8		88,9	89,3	87,7	
146		9,8					
146,5	7	7,8	38,8	88,4	89,4	87,9	
159		7,9					
184		7,8	38,9	89,2	89,3	86,1	
190		7,8	38,8	89,2	89,7	86,7	
195		7,8	38,8	88,8	89,8	86,7	P2
202	8	9,6	38,3	82,9	83,9	80,9	
205		9,7		87,1	88	82,9	
208	7	7,7	38,8	88,3	89,4	84,6	
223		7,8		88,2	89,5	87,7	
228		7,7	38,8	89,2	89,4	87,8	
241		7,7	38,8	89,2	89,7	87,1	
293	8	9,2	38,3				
297		9,3	38,3	75,7	76	69	
301		9,4	38,3				
303		9,5		83,9	84,2	77,8	
307		9,6		86,9	88,9	80,4	
313	7	7,6	38,9	89,4	89,6	84,8	
329		7,7	38,9	88,9	89,9	87,8	
334							P3
341	8	9,7	38,3	86,7	87,4	83,3	
343		9,8		88,8	89,6	83,9	
346	7	7,7	38,9	88,9	89,9	86,1	
373		7,7	38,8	89,5	90,4	86,2	
377		7,7	38,8	88,7	89,7	86,2	
383		7,7	38,8	88,5	90,2	88	
403		7,7	38,9	89,9	90,2	85,2	
406		7,7	38,9				P4
414	8	9,6	38,3	84,2	85	81	
419	7	7,6	38,9	89,5	89,7	83,4	
421	7	7,7	38,9	89,1	89,8	84,2	
459		8	38,8	89,6	90,1	86,2	
466		7,9	38,8	89,4	89,9	87,4	
480							P5
487		9,9	38,3	86,1	87	82,7	
489	7	10	38,3	89,6	90,2	81,8	
490		7,9	38,8	89,3	90	85,8	
522		7,9	38,8	89,7	90,3	87,1	
543		7,8	38,9	89,4	89,9	86,3	
550		7,8	38,8	88,2	90	88,2	P6

557	8	9,6	38,3				
563	8	9,6	38,3	88,6	90	84,3	
564	7	7,6	38,9	88,9	90,1	87,3	
567		7,7	38,9	89,4	90,3	85,7	
592		7,8	38,9	89,6	89,9	85,2	
600		7,8	38,8	89,3	90	87,1	
603		7,7	38,9	89,4	90,1	88,5	
624		7,7	38,9	88,9	89,6	85,6	P7

SOMMAIRE TABLEAUX

Tableau I.2.1.2-1. Constantes physicochimiques de quelques constituants volatils	20
Tableau I.2.2-1. Comportement de l'eau et de l'huile essentielle entre les phases liquide et vapeur en fonction de la pression lors de l'hydrodistillation	23
Tableau I.2.2.2-1. Caractéristiques physico-chimiques liées à la volatilité de quelques constituants odorants	27
Tableau II.3.1.2.1-1. Caractéristiques de l'installation pilote Tournaire	77
Tableau II.3.1.2.2.1-1. Caractéristiques des composants de système de distillation par induction directe	81
Tableau II.3.1.2.2.1-2. Description de l'unité de thermoplongeur inductif à culasse magnétique	83
Tableau II.3.1.2.2.1-3. Caractéristiques électriques du générateur	83
Tableau II.3.1.2.2.1-4. Caractéristiques générales de l'unité d'induction	83
Tableau II.3.2.2.1.1-1. Caractéristiques des composants de système d'extraction par induction directe	91
Tableau II.4.1-1. Gradient d'élution employé pour la séparation des anthraquinones de la garance	96
Tableau III.1.1.1-1-1. Conditions expérimentales des essais menés en réacteur batch classique et inducteur thermomagnétique (pilote) pour l'extraction de l'hémicellulose	101
Tableau III.1.1.2-1. Conditions expérimentales des essais menés en réacteur batch classique et réacteur à induction pour l'extraction des anthraquinones polaires.....	102
Tableau III.1.1.3.2-1. Evolution de la puissance fournie au milieu et de la fréquence en fonction du temps et des essais d'extraction	104
Tableau III.1.1.3.3-1. Evolution de la température des différentes phases en fonction du temps et des essais d'extraction	105
Tableau III.1.1.3.4.1-1 Analyses quantitatives de hémicellulose de paille de blé.....	110
Tableau III.1.1.3.4.2-1. Analyses quantitatives d'extraits tinctoriaux garance (<i>Rubia tinctorum</i> L.)	110
Tableau III 1.1.3.5.2-1. Dosage des anthraquinones des racines de garance dans les cinq essais	113
Table III.1.2.1-2. Conditions opératoires des essais développés à l'échelle laboratoire en hydrodistillation conventionnelle.....	118
Tableau III.1.2.1-2. Description et identification des essais réalisés à l'échelle laboratoire	119
Table III.1.2.1-3. Rendement et composition des huiles essentielles en limonène et carvone extraites durant les essais préliminaires d'hydrodistillation à l'échelle laboratoire.....	127
Tableau III.1.2.2.1.2-1. Caractéristiques physiques des graines de carvi	137
Table III.1.2.2.1.2-3. Conditions opératoires des essais développés à l'échelle pilote en hydrodistillation par chauffage par ITMD	139

Table III.1.2.2.1.2-2. Paramètres identifiants les essais réalisés à l'échelle pilote en hydrodistillation par chauffage par ITMD	140
Table III.1.2.2.1.5-1. Rendement des huiles essentielles hydrodistillé par ITMD	144
Tableau III.1.2.2.1.4-2. Composition de l'huile essentielle de carvi en limonène et carvone au cours de l'hydrodistillation par ITMD pour l'ensemble des essais préliminaires	145
Tableau III.1.2.2.1.5-1 Molécules majeures dans la graine de carvi.....	154
Tableau III.2.1-1. Rendement en huiles essentielles à l'échelle laboratoire dans les différentes conditions. Les essais sont adaptés par rapport aux conditions nécessaires à la mise en œuvre de l'hydrodistillation à l'échelle pilote	163
Tableau III.2.1-2. Stabilité des eaux aromatiques nommes de solubilité des huiles essentielles dans l'eau distillée en hydrodistillation à l'échelle laboratoire après 15 jours de décantation (sans cohobage et ajustement de volume.....	164
Tableau III.1-3. Composition chimique des huiles essentielles à l'échelle laboratoire distillé en la deuxième période d'évaluation sans cohobage à différent R et concentration de NaCl.....	166
Tableau III.1-4. Composition chimique des huiles essentielles dissous dans les eaux aromatiques distillées à l'échelle laboratoire en la deuxième période d'évaluation sans cohobage à différent teneur de NaCl et différentes valeurs de R.	167
Tableau III.2.2.1.2-1. Evolution du rapport massique essence/eau au cours de la co-distillation d'huile essentielle de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) d'essai DI.....	175
Tableau III.2.2.1.2-2. Evolution de la composition chimique de l'huile essentielle de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) au cours de sa co-distillation d'essai DI.	175
Tableau III.2.2.1.2-3. Influence de cohobage des eaux aromatiques sur la vitesse d'hydrodistillation et la composition chimique des huiles essentielles de carvi (<i>Carum carvi L.</i>)	177
Tableau III.2.2.1.2-4. Rendement en huiles essentielles hydrodistillées par ITMD	183
Tableau III.2.2.1.2-5. Composition d'huile essentielle en limonène et carvone extraite lors l'hydrodistillation par ITMD pendant la période des essais de reproductibilité suivant les différents modes opératoires	184
Tableau III.2.2.1.2-6. Solubilité des huiles essentielle dans les eaux aromatiques lors l'hydrodistillation par chauffage par ITMD, après 15 jours de décantation	185
Tableau III.2.2.1.2-7. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone, extraites des eaux aromatiques et des graines extraites	186
Tableau III.2.2.1.3-1. Evaluation de la reproductibilité (écart type) du rendement en huiles essentielles de graines de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) distillées par ITMD à R égal à 10 et 6% de NaCl sans cohobage avec compensation de volume	193
Tableau III.2.2.1.3-2. Reproductibilité de la vitesse d'hydrodistillation et de la composition chimique des huiles essentielles de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) à une valeur de rapport pondéral égal à 10 et une solution saline de 6% de NaCl...	196
Tableau III.2.2.1.3-3. Influence du rapport pondéral sur la vitesse d'hydrodistillation et sur la composition chimique des huiles essentielles de carvi (<i>Carum carvi L.</i>).	197
Tableau III.2.2.1.3-4. Effet du prélèvement horaire sur le bilan des huiles essentielles distillées par ITMD suivi par les essais CI sans prélèvement horaire et l'essai BI avec prélèvement horaire extrait par une solution saline à 6% et pour une valeur de R égal à 20	200

Tableau III.2.2.1.4-1. Influence de la teneur de la solution conductrice sur la vitesse d'hydrodistillation et la composition chimique des huiles essentielles de carvi (<i>Carum carvi L.</i>)	213
Tableau III.2.3-1. Paramètres spécifiques des essais réalisés par hydrodistillation en pilote Tournaire	222
Tableau III.2.3-2. Conditions opératoires des essais développés sur hydrodistillation en pilote Tournaire	223
Tableau III.2.3-3. Rendements en huiles essentielles hydrodistillées à l'échelle pilote (Tournaire) avec cohobage et avec différentes teneurs de NaCl pour différents rapports pondéraux.	225
Tableau III.2.3-4. Influence de rapport pondéral sur la vitesse d'hydrodistillation et la composition des huiles essentielles de carvi pendant le suivi des essais ET, BT et FT extraits avec une solution de 6% de NaCl.....	228
Tableau III.2.3-5. Rendement et composition des huiles essentielles en limonène et carvone durant la phase préliminaires d'hydrodistillation en pilote Tournaire.	234
Tableau III.2.3-6. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone durant les essais de reproductibilité suivant les différentes conditions d'hydrodistillation pilote Tournaire.....	235
Tableau III.2.3-7 Influence la teneur en NaCl de la solution extractive sur la vitesse d'hydrodistillation et la composition chimique des huiles essentielles de carvi.	240
Tableau III.2.3-8. Composition chimique des eaux aromatiques après l'hydrodistillation de graines de carvi, et des huiles essentielles dans les graines extraites pour différentes concentrations en NaCl et différents R.	246
Tableau III.2.4-1 Comparaison de différents paramètres évalués pour les huiles essentielles hydrodistillées en pilote assisté par IDT (essai DI) et en pilote Tournaire (essai BT).	257
Tableau III.2.4-2. Bilan pour les huiles essentielles décantées et rehydrodistillées à partir des eaux aromatiques et graines extraites plus surnageant obtenues suivant les trois méthodes	266
Tableau III.2.4-3. Bilan des huiles essentielles extraites par les trois méthodes correspondant aux essais GL (laboratoire), BT (Tournaire), essai AI (ITMD sans cohobage) et essai DI (ITMD avec cohobage).....	268
Tableau III.2.4-4. Composition chimique des huiles essentielles de carvi reporté dans différentes références bibliographiques.	269
Tableau III.2.4-5. Comparaison de solubilité à 25°C du limonène et la carvone dans l'eau.....	272
Tableau III.2.4-6. Bilan d'huile essentielle distillée par ITMD (essai AI) et par la méthode classique (essai GL) à l'échelle laboratoire.....	277
Tableau III.2.4-7. Comparaison de la composition en limonène et carvone des huiles essentielles distillées par les méthodes testées avec les données bibliographiques.	279
Pourcentage relatif au total d'huile essentielle recueillie lors les cinétiques d'hydrodistillation	281
Tableau III.2.1.4-2. Mesure d'humidité analysée en Karl Fischer Scott Instruments d'huile essentielle lors l'hydrodistillation chauffe par induction thermomagnétique d'essai AI à 6% en teneur de NaCl et rapport pondéral matière végétale/eau de 10.	314

SOMMAIRE FIGURES

Figure I.2.1-1. Schéma du mécanisme d'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation	11
Figure I.2.1.1-1. Influence de diverses forces physiques sur les particules végétales soumises à l'hydrodistillation	13
Figure I.2.2-1. 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	22
Figure I.3.1-1 Principe schématisé de l'appareillage d'extraction par entraînement à la vapeur de l'eau	31
Figure I.3.2-1 Principe schématisé de l'appareillage d'hydrodistillation.....	32
Figure I.3.2.3-1 Principe schématisé de l'appareillage de Turbodistillation (DCF - AROMAPROCESS).....	34
Figure I.3.2.4-1 Principe schématisé de l'appareillage de système de l'hydrodistillation sous micro ondes.	35
Figure I.3.3-1. Schéma du procédé de récupération de l'huile essentielle de citron et autres agrumes.....	38
Figure I.4.1-1. Schéma d'une batterie d'extraction par solvant pour végétaux bruts.....	39
Figure I.4.2-1. Schéma du système d'extraction CO ₂ des solides.....	41
Figure I.1.2-1 Principe de chauffage par induction	44
Figure I.1.2-2. Le réacteur à induction de troisième génération	46
Figure I.1.3-1. Schéma de principe de l'installation de distillation de l'entreprise Gattefossé.	51
Figure I.1.3-2. Schéma de l'unité mobile de démonstration de synthèse chimique.....	52
Figure I.1.3-3. Schéma du procédé de distillation moléculaire à induction d'huile végétale.	54
Figure I.1.3-4. Schéma d'un appareil de distillation moléculaire à induction.	54
Figure I.1.4.2-1. Schéma de principe du thermoplongeur inductif sans culasse magnétique. ...	62
Figure I.1.4.2-2. Schéma de principe du prototype du thermoplongeur inductif à culasse magnétique.....	63
Figure I.1.4.2-3. Schéma de principe du thermoplongeur inductif moyenne fréquence.	64
Figure I.1.4.2-4. Chauffage par induction directe : le transformateur à anneaux liquide.....	64
Figure II.1 Matières premières végétales utilisées pour les extractions de métabolites secondaires.	70
Figure II.3.1.1-1. Système d'hydrodistillation classique à l'échelle laboratoire.....	76
Figure II.3.1.2.1-1. Système de distillation pilote Tounaire.	78
Figure II.3.1.2.1b-1. Système de distillation pilote Tounaire (suite).	79
Figure II.3.1.2.2.1-1.Système de distillation par induction directe.	84
Figure II.3.1.2.2.1-2 Système de distillation par ITMD pendant l'échauffement et l'extraction des huiles essentielles	85
Figure II.3.2.1.1-1. Schéma du procès pour l'obtention de la laque à partir de l'extrait obtenue des racines de garance sur le système d'induction directe.	88

Figure II.3.2.1.2-1. Schème du procès pour l'obtention des hémicelluloses.	89
Figure II.3.2.2.1-1 .Système d'extraction par induction directe.....	92
Figure III.1.1.3.4.1-1 Structure d'une hémicellulose de paille de blé	109
Figure III.1.1.3.4.1-1 Structure d'une hémicellulose de paille de blé	109
Figure III.1.1.3.4.2-1 Molécules tinctoriales de la garance	112
Figure III.1.1.3.5.2-1. Chromatogramme par CLHP d'un extrait de racines de garance	114
Figure III.1.2.1-1. Cinétiques d'hydrodistillation menées aux différentes valeurs de R et à une teneur constante de 6% de NaCl à l'échelle laboratoire.	123
Figure III.1.2.1-2. Cinétiques d'hydrodistillation menées aux différentes valeurs de R et à une teneur constante de 12% de NaCl à l'échelle laboratoire	123
Figure III.1.2.1-3. Cinétiques d'hydrodistillation menées aux différentes valeurs de R et à une teneur 0% de NaCl à l'échelle laboratoire.....	124
Figure III.1.2.1-4. Cinétiques d'hydrodistillation réalisées à l'échelle laboratoire à différentes concentrations de NaCl et à une valeur constante pour R (4,3)	124
Figure III.1.2.1-5. Cinétiques d'hydrodistillation menées à l'échelle laboratoire à différentes concentrations de NaCl avec une valeur constante pour R de 10,8.....	125
Figure III.1.2.1-6. Cinétiques d'hydrodistillation menées à l'échelle laboratoire à différentes concentrations NaCl et pour une valeur constante de R de 5,4	125
Figure III.1.2.1-7. Cinétiques d'hydrodistillation menées à l'échelle laboratoire à différentes concentrations de NaCl, pour une valeur constante de R=21,7	126
Figure III.1.2.1-8. Reproductibilité des cinétiques d'hydrodistillation	126
Figure III.1.2.1-9. Conductivité de la solution électrolyte à deux teneurs en NaCl en fonction de la température.	127
Figure III.1.2.2.1.1-1. Coupe transversale pour A et B de la graine de carvi.....	131
Figure III.1.2.2.1.1-2. Graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) avant l'hydrodistillation (réactif de Gazet) par observation en microscopie photonique	132
Figure III.1.2.2.1.1-3. Coupe longitudinale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie de balayage électronique.	133
Figure III.1.2.2.1.1-4 Coupe longitudinale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) 100X sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage	133
Figure III.1.2.2.1.1-5. Coupe longitudinale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) 250X sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage	134
Figure III.1.2.2.1.1-6. Coupe longitudinale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) 250X sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage	134
Figure III.1.2.2.1.1-7. Coupe au cœur de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) 2,50KX sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage	135
Figure III.1.2.2.1.1-8. Coupe au cœur de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) 2,50KX sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage	136
Figure III.1.2.2.1.1-9. Coupe au cœur (endosperme) de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) 10 KX sans traitement par hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage	136

Figure III.1.2.2.1.3-1. Effet de la puissance de consigne sur la puissance et fréquence de fonctionnement de l'équipement avec et sans solution conductrice à 6% de NaCl.....	138
Figure III.1.2.2.1.3-2 Effet de la puissance de consigne (potentiomètre) sur le relevé de puissance, fréquence et température de fonctionnement lors le suivi d'essai PHI. Les graines sont submergées dans la solution au début de chauffage.....	142
Figure III.1.2.2.1.4-1. Cinétique d'hydrodistillation par ITMD directe à R=10 et 6% de NaCl avec cohobage. PHI : cohobage manuel, PKI : cohobage par pompe/sans prélèvement horaire, DI : suivi de cinétique de distillation avec prélèvement horaire et cohobage fait par la pompe.....	143
Figure III.1.2.2.1.4-2. Composition chimique lors de l'hydrodistillation par ITMD avec cohobage de l'essai PHI (cohobage manuel) et DI (cohobage semi automatique).	146
Figure III.1.2.2.1.5-1. Cinétique d'échauffement en solution à 3,5% de NaCl (essai PXI)	147
Figure III.1.2.2.1.5-2. Cinétique d'échauffement de solution électrolyte de 6% NaCl (essai AI) sur l'ITMD	148
Figure III.1.2.2.1.5-3. Cinétique d'échauffement de solution électrolyte de 10% NaCl (essai PCI) sur l'ITMD	148
Figure III.1.2.2.1.5-4. Cinétique d'échauffement de solution électrolyte de 12% NaCl représente dans l'essai PRI sur l'ITMD	149
Figure III.1.2.2.1.5-5. Comparaison entre la puissance et fréquence suivies lors l'hydrodistillation sous ITMD des essais AI et PCI à 6% et 10% de NaCl à un valeur de R de 10 et 8 respectivement.	150
Figure III.1.2.2.1.5-6. Relation entre la température et la conductivité électrique de la solution à 6% de NaCl au cours de l'hydrodistillation par ITMD, pour une puissance constante de 7 kW dans le cas de l'essai PUI et à l'échelle laboratoire.....	151
Figure III.1.2.2.1.5-7. Influence de l'apport énergétique (puissance de consigne) sur le débit de distillation pendant la suivi de l'essai PQI, pour une solution conductrice à 6% de NaCl	152
Figure III.1.2.2.1.5-8. Evolution de la température du milieu d'extraction (haut, milieu et bas du cuve) et des colonnes de distillation pour l'essai PUI (puissance de consigne 7 kW/teneur en NaCl de 6%)	153
Figure III.1.2.2.1.5-9. Mesure de la teneur en Na ⁺ par spectroscopie d'absorption atomique dans l'eau aromatique de l'essai PHI lors l'hydrodistillation par ITMD .	155
Figure III.1.2.2.1.5-10. Mesure de la conductivité de l'eau aromatique ou cours de l'essai PHI	156
Figure III.2.1-1 Cinétiques de hydrodistillation à l'échelle laboratoire avec (PNL) et (EL) cohobage à 0% de NaCl et une valeur de R égal à 10	161
Figure III.2.1-2. Effet de cohobage à 6% NaCl et R=10 en cinétiques de hydrodistillation à l'échelle laboratoire.....	162
Figure III.2.1-3. Cinétiques de hydrodistillation à l'échelle laboratoire avec et sans réfrigérant secondaire à la sortie de vapeurs de distillation, menés sans cohobage à 6% NaCl et R=10.....	162
Figure III.2.1-4. Evolution de la composition en limonène et carvone de l'huile essentielle de carvi au cours de l'hydrodistillation conventionnelle à l'échelle laboratoire des essais EL (0% de NaCl) et GL (6% de NaCl) sans cohobage à une valeur de R égal à 10.	168
Figure III.2.1-5. Comparaison des essais EL et GL menés à 0% et 6% de NaCl respectivement à un rapport pondéral de 10 qui montrent la teneur du limonène et la	

carvone dissous dans l'eau aromatique à l'échelle laboratoire sans cohobage des eaux aromatiques	169
Figure III.2.2.1.2-1. Débit de distillation et le rapport d'entraînement essence/eau lors l'hydrodistillation des graines de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) par ITMD pendant la suivi de l'essai DI	173
Figure III.2.2.1.2-2. Effet du cohobage pour les cinétiques d'hydrodistillation par ITMD. PHI : l'eau aromatique vidangée manuellement, DI : cohobage par pompe péristaltique, EI : sans cohobage et ajustement de volume. (teneur : 6% de NaCl, et R = 10).....	174
Figure III.2.2.1.2-3. Influence de cohobation sur le rapport d'entraînement essence/eau lors de l'hydrodistillation des graines de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) par ITMD pendant le suivi de l'essai DI et EI.	176
Figure III.2.2.1.2-4. Composition chimique de l'huile essentielle de carvi lors l'hydrodistillation par ITMD (6% NaCl, rapport pondéral R = 10) pour les essais DI et EI	178
Figure III.2.2.1.2-5. Schéma de la structure de la cellule végétale	180
Figure III.2.2.1.2-6. Composition chimique des huiles essentielles recueillies dans les eaux aromatique et graines résiduelle en l'hydrodistillation par chauffage assistée par ITMD avec et sans cohobage à 6% de NaCl et R égal à 10.	182
Figure III.2.2.1.3-1. Relevé de fréquence, puissance et température de milieu d'extraction lors l'hydrodistillation par ITMD des essais AI, BI et GI	189
Figure III.2.2.1.3-2. Relevé de la température de milieu d'extraction lors de l'hydrodistillation par ITMD pour l'essai AI	190
Figure III.2.2.1.3-3. Relevé de la température de milieu d'extraction lors l'hydrodistillation par ITMD pour l'essai BI	190
Figure III.2.2.1.3-4. Relevé de la température du milieu d'extraction lors de l'hydrodistillation par ITMD de l'essai GI.....	191
Figure III.2.2.1.3-5. Effet de la conductivité du milieu d'extraction lors de l'hydrodistillation par ITMD des essais BI (à gauche) et sa répétition essai EI (à droite), sur la fréquence opérationnelle.....	191
Figure III.2.2.1.3-6. Effet du rapport pondéral dans les cinétiques d'hydrodistillation par ITMD à 6% NaCl	192
Figure III.2.2.1.3-7. Reproductibilité des cinétiques d'hydrodistillation par ITMD	192
Figure III.2.2.1.3-8. Chromatogrammes de l'huile essentielle de graines de carvi (<i>Carum carvi L.</i>).....	194
Figure III.2.2.1.3-9. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone lors de l'hydrodistillation par ITMD sans cohobage à différent R.....	195
Figure III.2.2.1.3-10. Reproductibilité de la composition chimique lors de l'hydrodistillation par ITMD sans cohobage à 6% NaCl et rapport pondéral matière végétale/eau égal à 10	195
Figure III.2.2.1.3-11. Influence du rapport pondéral sur la vitesse de production du limonène et de la carvone en hydrodistillation par ITMD à 6% de NaCl dans la solution conductrice.....	195
Figure III.2.2.1.3-12. Composition chimique des huiles essentielles recueillies dans les eaux aromatique et graines résiduelle par hydrodistillation par ITMD à 6% de NaCl et différents rapport pondéral R.....	198
Figure III.2.2.1.3-13. Comparaison de la composition chimique des huiles essentielles recueillies dans les eaux aromatique et graines résiduelle en l'hydrodistillation par ITMD à même paramètre de travail.....	199

Figure III.2.2.1.3-14. Relevé de la température du milieu d'extraction, pH, POR (potentiel d'oxyde réduction) et conductivité pris en dehors du champ magnétique lors de l'hydrodistillation par ITMD de l'essais GI	202
Figure III.2.2.1.3-15. Comparaison de la cinétique d'extraction de la carvone et de limonène à partir de graines de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) entre le système conventionnelle et les micro ondes	203
Figure III.2.2.1.3-16 Comparaison de la cinétique d'extraction des huiles essentielles de graines de carvi	203
Figure III.2.2.1.4-1 Effet de la teneur d'électrolyte sur la puissance et la fréquence opérationnelle lors de l'hydrodistillation par ITMD des essais PCI, AI et HI menés à 10%, 6% et 3,5% de NaCl respectivement et une valeur de R égal à 10.....	208
Figure III. 2.2.1.4-2 Relevé de fréquence, puissance et température de milieu, d'entraînement de vapeur et de condensation des huiles essentielles lors l'hydrodistillation par ITMD de l'essai HI	209
Figure III.2 .2.1.4-4. Effet de conductivité du milieu d'extraction lors l'hydrodistillation par ITMD des essais HI sur la fréquence opérationnelle	210
La figure III.2.2.1.4-5. Effet de la puissance opérationnelle sur la conductivité du milieu d'extraction dans le temps lors l'hydrodistillation par ITMD d'essai PUI.	210
Figure III.2.2.1.4-6. Effet de la teneur de NaCl dans la solution conductrice sur les cinétiques d'hydrodistillation par ITMD à R = 10 à deux concentrations de solution conductrice	212
Figure III.2.2.1.4-8. Influence de la teneur de NaCl de la solution conductrice sur la cinétique d'hydrodistillation par ITMD à R égal à 10 à deux concentrations de solution conductrice HI à 3,5% et AI à 6%.	214
Figure III.2.2.1.4-9. Composition en limonène et carvone lors l'hydrodistillation par ITMD sans cohobage R= 10 à différents teneurs de NaCl.....	215
Figure III.2.2.1.4-10. Composition en limonène et carvone lors l'hydrodistillation par ITMD sans cohobage avec R=10 et différentes teneurs de NaCl	216
Figure III.2.2.1.4-11. Comparaison de la composition en limonène et carvone des huiles essentielles recueillies dans les eaux aromatiques et graines extraites par hydrodistillation en ITMD pour différentes teneurs de NaCl.	216
Figure III.2.3-1. Effet du rapport pondéral au cours des cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire à une teneur de 0% de NaCl.	224
Figure III.2.3-2. Effet du rapport pondéral sur les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire à une concentration à 6% de NaCl.....	226
Figure III.2.3-3. Rapport d'entraînement essence/eau dans les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire à différents rapport de matière végétale/solution conductrice	227
Figure III.2.3-4. Effet du rapport pondéral dans les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire pour une teneur de 12% de NaCl	229
Figure III.2.3-5. Débits au cours de l'hydrodistillation en pilote Tournaire pendant les essais de reproductibilité et suivant différents modes opératoires.....	230
Figure III.2.3-6. Reproductibilité des cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire de l'essai AT et la moyenne des essais PHT, PGT et PFT réalisés dans les mêmes conditions.	230
Figure III.2.3-7. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone lors l'hydrodistillation du carvi en pilote Tournaire à différents R et 0% de NaCl.....	232

Figure III.2.3-8. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone lors l'hydrodistillation de graines de carvi en pilote Tournaire à différents R et 6% de NaCl.	232
Figure III.2.3-9. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone lors l'hydrodistillation des graines de carvi en pilote Tournaire à différents rapports R et 12% de NaCl.	233
Figure III.2.3-10. Reproductibilité de la composition chimique de l'huile essentielle prélevée lors la cinétique d'hydrodistillation d'essai BT par distillation à l'échelle pilote (Tournaire).	233
Figure III.2.3-11. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone solubles dans les eaux aromatiques après l'hydrodistillation des graines de carvi à différents rapports pondéraux et 12% de NaCl.	236
Figure III.2.3-12. Effet de la teneur de NaCl sur les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire pour R = 7,15.	237
Figure III.2.3-13. Effet de la teneur en NaCl dans les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire pour R= 10,7.	238
Figure III.2.3-14. Effet de la teneur en NaCl de la solution d'extraction pour les cinétiques d'hydrodistillation en pilote Tournaire pour R= 21,6.	239
Figure III.2.3-15. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone ou cours de l'hydrodistillation de graines de carvi en pilote Tournaire à différentes concentrations de NaCl et pour R= 7,2.	242
Figure III.2.3-16. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone lors l'hydrodistillation de graines de carvi en pilote Tournaire à différentes concentrations de NaCl et pour R= 10,7.	242
Figure III.2.3-17. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone ou cours de l'hydrodistillation des graines de carvi en pilote Tournaire à différentes concentrations de NaCl et pour R= 21,5.	242
Figure III.2.3-19. Composition des eaux aromatiques en limonène et carvone après l'hydrodistillation de graines de carvi en pilote Tournaire à différentes concentrations de NaCl et à R= 7,2.	243
Figure III.2.3-20. Composition des eaux aromatiques en limonène et carvone après hydrodistillation de graines de carvi en pilote Tournaire à différentes concentrations de NaCl et à R= 21,5.	244
Figure III.2.3-21. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone dans les graines extraites à différentes concentrations de NaCl et à R= 7,2.	244
Figure III.2.3-22. Composition des huiles essentielles en limonène et carvone dans les graines extraites à différentes concentrations de NaCl et à R= 21,5.	245
Figure III.2.4-1. Schéma de suivi des essais en l'hydrodistillateur par ITMD.	249
Figure III.2.4-2. Schéma de suivi des essais en l'hydrodistillateur classique à l'échelle laboratoire.	250
Figure III.2.4-3. Schéma de suivi des essais en l'hydrodistillateur pilote Tournaire.	251
Figure III.2.4-4. Schéma de la comparaison des essais en l'hydrodistillateur par ITMD.	252
Figure III.2.4-5. Comparaison de la conductivité de la solution conductrice à une teneur de 6% de NaCl lors le chauffage par ITMD et chauffage conventionnel à l'échelle laboratoire.	253
Figure III.2.4-6. Comparaison de la vitesse d'hydrodistillation avec cohobage entre l'échelle pilote et laboratoire à une teneur de 6% de NaCl et un rapport pondéral de 10. L'échelle pilote par ITMD est suivi en l'essai DI et l'hydrodistillation conventionnelle : BT, l'échelle laboratoire en simulation avec les	

conditions de travail sur le système d'induction : PRL, l'essai mené avec agitation mécanique : DL.....	254
Figure III.2.4-7. Comparaison entre la cinétique d'hydrodistillation sans cohobage à l'échelle pilote par ITMD (essai AI) et à l'échelle laboratoire en simulation avec les conditions de distillation du système d'induction (essai GL) menées à une teneur de 6% de NaCl à un rapport pondéral de 10	258
Figure III.2.4-8. Comparaison entre les cinétiques d'hydrodistillation.....	259
Figure III.2.4-9. Débit de distillation interprété en fonction du volume utilisé dans l'hydrodistillateur pour trois méthodes utilisées au cours des essais AI, BT et.....	260
Figure III.2.4-10. Rapport d'entraînement essence/eau lors de l'hydrodistillation suivent les conditions des essais AI, BT et DL.....	260
Figure III.2.4-11. Comparaison qualitative en limonène et carvone contenu dans l'huile essentielle distillée lors l'hydrodistillation par ITMD sans cohobation (AI) et avec cohobation (DI), le système classique Tournaire (BT) et laboratoire (GL) menés à une teneur de 6% de NaCl et un rapport pondéral égal à 10.....	261
Figure III.2.4-12. Chromatogrammes de l'huile essentielle de graines de carvi obtenus par GC/FID (voir conditions en annexe) lors de l'hydrodistillation des essais AI et GL. Ces chromatogrammes correspondent aux différents prélèvements (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) effectués toutes les 60 minutes.	263
Figure III.2.4-13. Comparaison quantitative en limonène et carvone contenu dans l'huile essentielle distillée lors l'hydrodistillation par ITMD (AI, DI), Tournaire (BT) et laboratoire (GL) menées à une teneur de 6% de NaCl 6% et un rapport pondéral de 10.	265
Figure III.2.4-14. Comparaison du bilan en huiles essentielles décantées et résiduelles pendant le test des trois méthodes pour les essais GL (laboratoire), BT (Tournaire), AI et DI (ITMD).	267
Figure III.2.4-15. Bilan pour l'huile essentielle distillée suivant les trois méthodes	270
Figure III.2.4-16. Chromatogrammes de l'huile essentielle de graines de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) extraite des eaux aromatiques	271
Figure III.2.4-17. Synthèse biologique de la carvone dans la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>).....	275
Figure III.2.4-18. Rendement exprimé en pourcentage pour rapport à l'huile essentielle totale recueillie lors les cinétiques d'hydrodistillation à l'échelle pilote	281
Figure III.2.4-19. Observations de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) 10x10 par microscopie photonique après de l'hydrodistillation a) induction b) Tournaire.....	282
Figure III.2.4-20. Observations de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) 25X par microscopie électronique à balayage a) avant d'hydrodistillation et après de l'hydrodistillation b) induction c) Tournaire.....	282
Figure III.2.4-21. Coupe transversale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) hydrodistillé par le système classique Tournaire, observé par microscopie électronique à balayage.	283
Figure III.2.4-22. Coupe longitudinale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) avant de l'hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage (20µm, 10 kV, 250 X).	284
Figure III.2.4-23. Coupe longitudinale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) hydrodistillé par ITMD, observé par microscopie électronique à balayage (20µm, 10 kV, 250 X).	285
Figure III.2.4-24. Coupe longitudinale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) hydrodistillée par le système classique Tournaire, observée par microscopie électronique à balayage (20µm, 10 kV, 250 X).....	286

Figure III.2.4-25. Coupe longitudinale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) avant de l'hydrodistillation, observé par microscopie électronique à balayage (2µm, 10 kV, 2.50 KX).	287
Figure III.2.4-26. Coupe longitudinale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) hydrodistillé par ITMD, observé par microscopie électronique à balayage (2µm, 10 kV, 2.50 KX).....	288
Figure III.2.4-27. Coupe longitudinale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) hydrodistillé par le système classique Tournaire , observé par microscopie électronique à balayage (2µm, 10 kV, 2.50 KX).	289
Figure III.2.4-28. Coupe longitudinale de la graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) hydrodistillé par ITMD, observé par microscopie électronique à balayage (1µm, 10 kV, 7.50 KX).....	290
Figure III.2.4-29. Observation de graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) par microscopie électronique à balayage (10 µm ; 10,1 kV ; 2500 X) extrait par micro ondes.....	291
Figure III.2.4-30. Observation de graine de carvi (<i>Carum carvi L.</i>) par microscopie électronique à balayage (10 µm ; 10,1 kV ; 2500 X) extrait par ultrasons.....	291

ETUDE DE L'EXTRACTION DE METABOLITES SECONDAIRES DE DIFFERENTES MATIERES VEGETALES EN REACTEUR CHAUFFE PAR INDUCTION THERMOMAGNETIQUE DIRECTE

Résumé: La technique d'extraction par induction directe a été étudiée dans le cas de l'obtention de fractions pariétales et de métabolites secondaires à partir de paille de blé, de racines de garance et de graines de carvi. L'extraction des huiles essentielles à partir des graines de carvi (*Carum carvi L.*) a été menée en parallèle sur 3 types d'équipements : en hydrodistillateur de laboratoire, en pilote industriel de capacité 300 litres et en pilote expérimental assisté par induction directe. Pour ce dernier, une partie des travaux de thèse a consisté à la mise au point de systèmes de cohobage spécifiques autorisant l'hydrodistillation. La présence et les proportions des 2 molécules principales de l'huile essentielle de carvi, la carvone et le limonène, ont été suivies dans les extraits produits, par les différents équipements, par GC/FID. La production des huiles essentielles a été étudiée en fonction de deux paramètres : le rapport matière végétale/eau et la teneur en chlorure de sodium (nécessaire au fonctionnement de l'induction directe). Les cinétiques d'extractions ont aussi été menées afin de comparer dans la mesure du possible les 2 types d'extractions pilotes d'huiles essentielles citées plus haut. Par rapport aux systèmes conventionnels, dans le cas de l'huile essentielle de carvi, la méthode d'hydrodistillation des huiles essentielles assistée par induction directe a montré les meilleurs résultats en terme de rapidité et de sélectivité chimique.

Mot clés : huiles essentielles, cinétiques d'hydrodistillation, induction directe, mise au point, carvi, garance, paille de blé.

Study of the extraction through direct induction of secondary metabolites from various plant products

Summary: The technology of extraction through direct induction has been studied in the case of producing parietal fractions and fractions of secondary metabolites from wheat straw, roots of madder and seeds of caraway. Extraction of essential oils from seeds of caraway (*Carum carvi L.*) has been achieved in parallel on 3 types of equipment: in a laboratory hydrodistillator, in an industrial 300-litre test-equipment and in an experimental test-equipment supported by direct induction. For this latter, a part of the works for the thesis was to finalise specific water reintroduction systems that allow hydrodistillation. The presence and the ratio of the 2 main molecules from the caraway seed essential oil, carvone and limonene, have been monitored in the extracts produced by each assembly with GC/FID. The production of essential oils has been studied according to two parameters: the ratio plant products/water and the sodium chloride content (required for direct induction). Extraction kinetics has also been monitored in order to compare as much as possible both types of test extraction processes of essential oils above-mentioned. In comparison with conventional systems, in the case of caraway essential oil, the method of essential oil hydrodistillation supported by direct induction showed the best results for rapidity and chemical selectivity.

Keywords: essential oil, hydrodistillation kinetics, direct induction, finalisation, caraway seed, madder root, wheat straw.