

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE  
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT : des Sciences de la Nature  
et de la vie

N° : .....



DOMAINE : des Sciences de la Nature et de la vie

FILIERE : ECOLOGIE ET ENVIRONNEMENT

OPTION : Ecologie des zones aride et semi arides

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par :

- BOUGUERRA Asma
- AGGOUNE Rania
- SAADI Nourelhouda

Intitulé

*Etude Comparative des méthodes d'extraction des  
huiles Essentielle dans les plantes*

Soutenu devant le jury composé de :

SMAILI Tahar	MCA	Université de M'SILA	Président
SAOUDI Ouarda	MCB	Université de M'SILA	Rapporteuse
BELKASSEM Abdelouahab	MCA	Université de M'SILA	Examineur

Année universitaire : 2020 /2021

*Remerciement*

Nous remercions tout d'abord DIEU qui m'a donné le courage, la patience et la santé pour suivre et accomplir ce travail.

Ma familles et mes amis: pour me soutien moral et matériel.

Ma directrice de recherche Mme Dct: SAOUDI Ouarda d'avoir accepté de guider mon thème et pour sa patience et son courage pour accomplir mon modeste travail.

Aux membres de jurys, pour avoir accepte d'évaluer notre travail de recherche.

Merci infiniment à ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant ce travail ainsi qu'à l'ensemble des professeurs qui m'ont orientée.

## *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail :

A le personne le plus chère dans le monde, la lumière de ma vie, la source de tendresse, celle qui a sacrifié et souffert les plus belles années de sa vie pour me voir un jour réussir :

« Mon cher père ABDELHAMID (الله يرحمه) »

A celle qui le plus noble qui par son courage a consacré tous ses efforts, et ses moyens pour m'aider à accomplir ce mémoire, et pour me faire réussir

« Ma mère BARBACH.R »

A mes très chères sœurs : OUASSILA, FOUZIA, MOUNIA, BASSMA, IMANE.

A mes très chères frères : FATEH, FEWAZ, ABDELMALEK, HASNI, CHOKRI.

A mes adorables nièces

Sans oublier ma chère amie : OUADEH FATIMA et à mon trinômes dans ce travail :  
RANIA, ASMA

A mes Chers professeurs et toutes mes amies en 2ème année master promotion 2020/2021.

*Nour elhouda*

*Dédicace*

Je dédie ce modeste travail :

A le personne le plus chère dans le monde, la lumière de ma vie, la source de tendresse, celle qui a sacrifié et souffert les plus belles années de sa vie pour me voir un jour réussir :

« Mon cher père EL HADJ»

A celle qui le plus noble qui par son courage a consacré tous ses efforts, et ses moyens pour m'aider à accomplir ce mémoire, et pour me faire réussir

« Ma mère AGGOUNE.D»

A mes très chère sœur : NARIMANE

A mes très chères frères : TAREK, MENAD, ABDELALLI, TAKI ADDINE

A mes adorables nièces

Sans oublier mes chères amies : KAMILIA, KHLISSA, SOULAF et à mon trinômes dans ce travail :NOUR ELHOUDA,ASMA

A mes Chers professeurs et toutes mes amies en 2ème année master promotion 2020/2021

*Rania*

## *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail :

A la personne le plus chère dans le monde, la lumière de ma vie, la source de tendresse, celle qui a sacrifié et souffert les plus belles années de sa vie pour me voir un jour réussir :

« Mon cher père AMEUR »

A celle qui le plus noble qui par son courage a consacré tous ses efforts, et ses moyens pour m'aider à accomplir ce mémoire, et pour me faire réussir

« Ma mère BOUGUERRA .O »

A mes très chères sœurs : NASIRA, DJAWIDA, CHAHRA.

A mes très chers frères : MOHAMMED, YACINE, ELAYACHI.

A mes adorables nièces

Sans oublier ma chère aimées : FATIMA, FATIN, RAWYA et à mon trinômes dans ce travail: NOUR ELHOUDA, ASMA

A mes Chers professeurs et toutes mes amies en 2ème année master promotion 2020/2021.

*Asma*

**Table des matières**

*Remerciment* ..... I  
*Dédicace* ..... II  
*Dédicace* ..... III  
Introduction générale : ..... 1

**CHAPITRE I**

**Les méthodes d'extraction des huiles essentiels dans les plantes**

Introduction ..... 3  
I- Méthode d'extraction ..... 3  
    I-1 Hydrodistillation : ..... 3  
    I-2- *Extraction par solvants volatils* : ..... 4  
    I-3 Entraînement par la vapeur d'eau : ..... 5  
    I-4 L'expression à froid ou Expression mécanique : ..... 7  
    I-5- Extraction par le CO<sub>2</sub> : ..... 8  
    I-6- Enfleurage à froid : ..... 9  
    I-7- Distillation « sèche » : ..... 10  
    I-8- Extraction Soxhlet : ..... 11  
    I-9- Extraction en mode batch (échelle laboratoire) : ..... 12  
    I-10- Technique de l'extraction assistée par micro-ondes : ..... 13  
I-11- Extraction Méthode d'hydrodiffusion : ..... 17  
I-13- Extraction par ultrasons : ..... 17  
I-14- Extraction par Détente Eclair (Flash–Détente) : ..... 18  
    I-15- Détente Instantanée Contrôlée : ..... 20  
    I-16- Extraction par des solvants supercritiques : ..... 21  
I-17- Les méthodes d'extraction par fluide comprimé : ..... 23  
    I-17-1- L'extraction par fluide pressurisé (PLE, PressurizedLiquid Extraction) : ..... 23  
    II-17-2 L'extraction par eau subcritique (SWE, Subcritical Water Extraction) : ..... 24  
    I-17-3- L'extraction par fluide supercritique (SFE, SupercriticalFluid Extraction). ..... 25  
I-18 L'extraction assistée par ultra-sons (UAE, Ultrasonic Assisted Extraction) ..... 26  
II- LES RENDEMENTS DE METHODES D'EXTRACTION EN HUILES  
ESSENSTIELLES ..... 27  
Conclusion ..... 30

**CHAPITRE II****les couplages des différents techniques**

Introduction :	32
I- Couplage de deux extracteurs Soxhlet.....	33
I-1 Couplage de l'extraction supercritique avec l'extraction Soxhlet .....	33
I-2 Couplage de l'extraction supercritique avec l'extraction batch.....	34
I-3 Couplage de l'extraction batch avec la nanofiltration .....	36
I-4 Couplage de l'extraction supercritique, de l'extraction batch et de la nanofiltration.....	37
I-5 Couplage de l'extracteur rotatif avec l'extraction supercritique.....	38
I-6 Couplage de l'extracteur rotatif avec l'extraction supercritique .....	39
I-7 Couplage micro-ondes-HS/SPME-GC/FID.....	39
I-7-1 Dérivatisation par méthanolyse .....	39
I-7-2 Dérivatisation par hydrolyse .....	41
I-7-2-1 Hydrolyse en milieu acide .....	41
I-7-2-2 Hydrolyse en milieu alcalin .....	42
<i>Conclusion générale</i> .....	44
Référence Bibliographique :	46
Résumé:	

Liste des abréviations:

Abréviations	Notations
<b>HD</b>	Hydrodistillation
<b>MHG</b>	Hydro-diffusion assistée par micro-ondes et gravité
<b>CP</b>	Expression à froid
<b>MAE</b>	Microwave Assisted Extraction
<b>MAP</b>	Microwave Assisted Process
<b>VMHD</b>	Vaccum Microwave hdroDistillation
<b>H.E</b>	huile essentielle
<b>H.Es</b>	huiles essentielles
<b>MO</b>	micro-ondes

**Liste des tableaux :**

Tableau I- 2: Rendements en huiles essentielles de la sciure du bois de cèdre de l'Atlas en fonction de la durée et de la technique d'extraction..... 27

Tableau I- 3: Rendements en huiles essentielles de la variété Valencia Late selon trois (3) méthodes d'extraction. .... 28

Tableau I- 4: Rendement en HE des huit variétés d'agrumes (g d'HE/ g de fruit de Citrus).. 28

Tableau I- 5: Comparaison énergétique des deux méthodes d'extraction..... 29

**Liste des figures :**

Figure I- 1: Schéma du principe de la technique d'hydrodistillation .....	4
Figure I- 2 : Les différents types d'extraction par solvants volatils. ....	5
Figure I- 3: Montage de l'entraînement à la vapeur d'eau .....	6
Figure I- 4 : Montage de l'expression à froid.....	7
Figure I- 5 : Schéma de la technique d'extraction par le CO2 supercritique. ....	9
Figure I- 6 : Schéma de Distillation « sèche ».....	11
Figure I- 7 : Schéma de l'extracteur Soxhlet.....	11
Figure I- 8: Photo de l'appareil Rotavapor.....	12
Figure I- 9: Photographie de l'agitateur secoueur utilisé pour l'extraction batch. ....	13
Figure I- 10 : Schéma d'extraction par solvant assistée par micro-ondes. MAE (Microwave Assisted Extraction) et MAP™ (Microwave Assisted Process). ....	14
Figure I- 11: schéma du montage d'extraction selon le principe « VMHD » (Vaccum Microwave Hydro Distillation).....	15
Figure I- 12: schéma d'extraction selon le principe SFME (Solvent Free Extraction Microwave). ....	15
Figure I- 13: Schéma du procédé d'hydrodiffusion.....	17
Figure I- 14: schéma d'extraction assistée par ultrason.....	18
Figure I- 15: schéma d'Extraction par Détente Eclair .....	19
Figure I- 16: Schéma d'une unité de Détente Instantanée Contrôlée (DIC) et son cycle traitement. ....	21
Figure I- 17: Schéma de principe d'une extraction par CO2 supercritique .....	22
Figure I- 18: Schéma de L'extraction par fluide pressurisé .....	24
Figure I- 19: Schéma de L'extraction par eau subcritique .....	25
Figure I- 20: Schéma de L'extraction par fluide supercritique.....	26
Figure I- 21: Schéma de L'extraction assistée par ultra-sons.....	27
Figure II- 1: Schéma de couplage de deux extractions Soxhlet. ....	33
Figure II- 2 : Schéma de couplage de l'extraction supercritique avec l'extraction Soxhlet.....	34
Figure II- 3 : <i>Schéma de couplage de l'extraction supercritique avec l'extraction batch.</i> ....	35
Figure II- 4: Schéma de couplage de l'extraction batch avec la nanofiltration.....	36
Figure II- 5. Schéma de couplage de l'extraction supercritique, de l'extraction batch et de la nanofiltration .....	37
Figure II- 6 : Schéma de couplage de l'extracteur rotatif avec l'extraction supercritique .....	38
Figure II- 7 : Schéma de couplage de l'extracteur rotatif avec l'extraction supercritique .....	39

A decorative graphic of a scroll with a grey shadow and a green outline, featuring three rolled-up corners. The text is centered within the scroll.

***Introduction  
générale***

### Introduction générale :

Depuis des milliers d'années, l'humanité a utilisé diverses plantes trouvées dans son environnement, afin de traiter et soigner toutes sortes de maladies, ces plantes représentent un réservoir immense de composés potentiels attribués aux métabolites secondaires qui ont l'avantage d'être d'une grande diversité de structure chimique et ils possèdent un très large éventail d'activités biologique [1].

La composition des HE est complexe et contient des produits volatils Plantes obtenues à partir de matières premières végétales : fleurs, feuilles, bois, racines, Écorce, fruits ou autres substances pouvant être entraînées par la vapeur ou par Extraction mécanique. Le principal procédé d'extraction est la distillation à la vapeur. Les huiles essentielles sont un ensemble de molécules complexes, et elles ont toutes des propriétés spécifiques.

Nouvelle technologie qui combine l'extraction traditionnelle avec d'autres facteurs Extraction accélérée (extraction par micro-ondes, extraction par ultrasons, sous-extraction) Haute pression hydrostatique, avec fluide supercritique ou extraction d'eau sous-critique) .

Même si les huiles essentielles sont connues et utilisées depuis plus de 6000 ans, la recherche scientifique actuelle se limite à des recherches fondamentales, phytochimiques ou sur les propriétés biologiques des huiles essentielles.

De nombreux procédés sont utilisés pour l'extraction des essences végétales, cette diversité est due à la variété des matières premières et à la sensibilité considérable de certains de leurs constituants qui sont plus ou moins modifiés pendant les processus de préparation .

L'objectif de ce travail est d'identifier et étude comparative des diffèrent technique d'extraction des huile essentielle dans les plants .

Ce travail est scindé en deux partie :

➤ la première partie (synthèse bibliographique )représente une partie bibliographique est consacrée au fondements et considération théoriques découlant des procédés d'extraction des huile essentielle dans les plants ,puis de étude de rendement de deux ou trois méthodes d'extraction .

La deuxième partie est voie est basse sur le couplage des diffèrent technique d'extraction .

A decorative border resembling a scroll or ribbon, with a grey outer edge and a green inner line. It features rounded corners and a vertical strip on the left side, all framing the central text.

***CHAPITRE I***  
***Les méthodes d'extraction  
des huiles essentiels dans les  
plantes***

## **Introduction**

Les huiles essentielles sont des mélanges naturels complexes de métabolites secondaires volatils séparés par distillation de l'eau ou expression mécanique. Ils proviennent des feuilles, des graines, des bourgeons, des fleurs, des branches, de l'écorce, du bois, des racines, des tiges ou des fruits [1], ainsi que des gommages qui s'écoulent du tronc. Les huiles essentielles sont obtenues par distillation de l'eau et pression à froid, comme les agrumes [1]. De nouvelles technologies pour améliorer l'efficacité de la production ont été développées, telles que l'extraction à l'aide de dioxyde de carbone liquide à basse température et haute pression ou l'extraction assistée par ultrasons ou micro-ondes .

## **I- Méthode d'extraction**

Le mode d'extraction des huiles essentielles suit les normes AFNOR NF T 75-006 et autres, qui stipulent que seuls l'entraînement à la vapeur, les procédés mécaniques et la distillation sèche des écorces d'agrumes peuvent être utilisés pour produire des huiles essentielles. Par conséquent, nous allons d'abord passer en revue les différentes méthodes d'extraction les plus couramment utilisées. Dans la première partie, nous présenterons en détail les technologies utilisées dans l'industrie et les laboratoires, puis dans la deuxième partie, nous présenterons entielles des matières végétales. Les méthodes les plus couramment utilisées sont en détail les technologies utilisées exclusivement dans les laboratoires. Diverses méthodes d'extraction sont utilisées commercialement pour séparer les huiles essentielle .

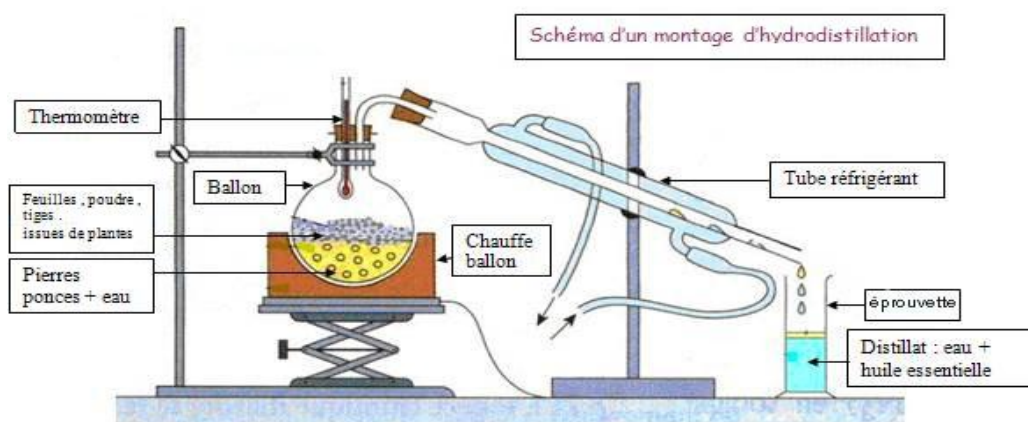
### **I-1 Hydrodistillation :**

C'est la technique la plus simple et la plus courante. Il comprend l'immersion Les matières premières sont directement dans l'eau puis bouillies entières. Cette opération est généralement réalisée sous pression atmosphérique. La vapeur formée est condensée par le système de réfrigération à débit d'eau.

Des expériences menées jusqu'à épuisement de l'essence matricielle montrent que le temps de distillation des organes végétaux [2]ligneux est plus long que celui des plantes herbacées. Cette différence est étroitement liée à l'emplacement des systèmes de production ou de stockage de H.ES, qui sont soit situés à la surface de la plante, soit à l'intérieur du tissu végétal. Ces ouvrages ont donc un impact sur le processus de distillation de l'eau, c'est-à-dire sur le mécanisme continu mis en jeu, et donc sur la durée de l'opération d'extraction.

Si ces structures sont superficielles, la membrane externe ou la couche cornée se brise rapidement lors de l'ébullition et les composés volatils s'évaporent immédiatement. Lorsque

les H.E sont sous la peau, elles doivent d'abord diffuser dans l'épaisseur du tissu végétal puis entrer en contact avec l'eau ou sa vapeur pour s'évaporer comme des sécrétions de surface[3].



**Figure I- 1: Schéma du principe de la technique d'hydrodistillation**

### **I-2- Extraction par solvants volatils :**

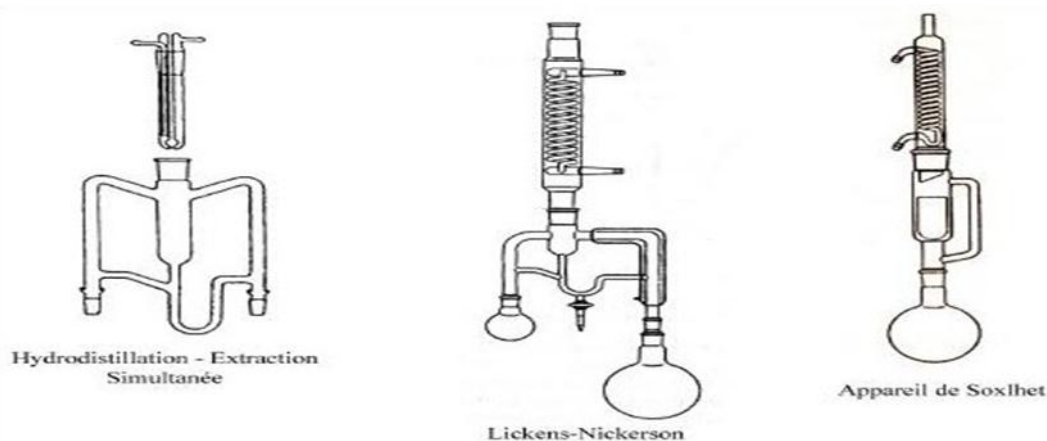
Cette extraction implique l'utilisation de solvants pour éliminer les produits odorants. Le même solvant est ensuite utilisé pour la concentration par distillation ou précipitation. On sépare donc l'hydrolat obtenu par distillation de l'extrait de l'alcoolate, et le produit odorant apparaît avec le solvant. Une fois le solvant évaporé, des produits de résine, des onguents et du béton sont obtenus. Le premier solvant est l'éthanol, puis l'éther. Plus tard, le disulfure de carbone, le benzène, l'éther de pétrole, les solvants chlorés et fluorés ont été utilisés.

- Le benzène: dans le cas des produits utilisés en parfumerie.
- L'hexane : pour l'ensemble des produits floraux frais.
- Les cétones et les solvants chlorés notamment dans le cas des épices.
- Les alcools (le méthanol et l'éthanol): pour l'extraction des cacao, des vanilles.
- L'eau : dans le cas des thés et cafés avec utilisation des solvants chlorés quand il s'agit d'éliminer les alcaloïdes .

un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. Le produit ainsi obtenu est appelé « concrète ». Cette concrète pourra être par la suite brassée avec de l'alcool absolu, filtrée et glacée pour en extraire les cires végétales. Après une dernière concentration, on obtient une « absolue ». Les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation et cette technique évite l'action hydrolysante de l'eau ou de la vapeur d'eau[4].

Cependant, cette technique présente certains inconvénients qu'il convient de noter. En effet, l'utilisation de solvants organiques entraîne des risques d'artefacts et la possibilité d'échantillons contaminés par des impuretés parfois difficiles à éliminer. Le choix du solvant d'extraction s'avérera très délicat .

L'originalité et le principe de cette technologie est que la vapeur d'eau avec les molécules aromatiques de l'hydrodistillation rencontre la vapeur de solvant, de sorte que les composés aromatiques sont extraits de la phase aqueuse dans la phase organique. Le passage des deux phases dans la section de réfrigération permettra aux deux phases de se condenser et de se séparer dans la section en U de l'appareil. La conception du procédé assure la récupération de deux phases. La SDE est actuellement une technologie largement utilisée pour extraire des molécules aromatiques d'origine végétale, mais elle est également utilisée dans l'industrie agroalimentaire pour déterminer qualitativement et quantitativement les molécules aromatiques présentes dans certains aliments [5]. Récemment, la SDE a été réalisée dans les conditions suivantes Réduire le stress, ce qui permet de réduire les phénomènes d'origine humaine, comme le montrent les recherches sur l'acétate d'allyle [6].



*Figure I- 2 : Les différents types d'extraction par solvants volatils.*

### **I-3 Entraînement par la vapeur d'eau :**

C'est le procédé le plus ancien et le plus approprié pour extraire l'essence des plantes. C'est aussi la seule méthode de distillation recommandée par la Pharmacopée française car elle minimise les modifications d'hydrolyse (en particulier les esters). Le distillateur ou distillateur est utilisé pour l'extraction quantitative et qualitative des huiles essentielles. L'ancien distillateur ne séparait pas les plantes de l'eau, ce qui faisait que les plantes cuisaient et produisaient des huiles essentielles à l'odeur de "brûlé". Dans les distillateurs récents, l'eau et

les plantes aromatiques sont soit séparées par une grille dans une même cuve, soit placées dans deux cuves différentes .

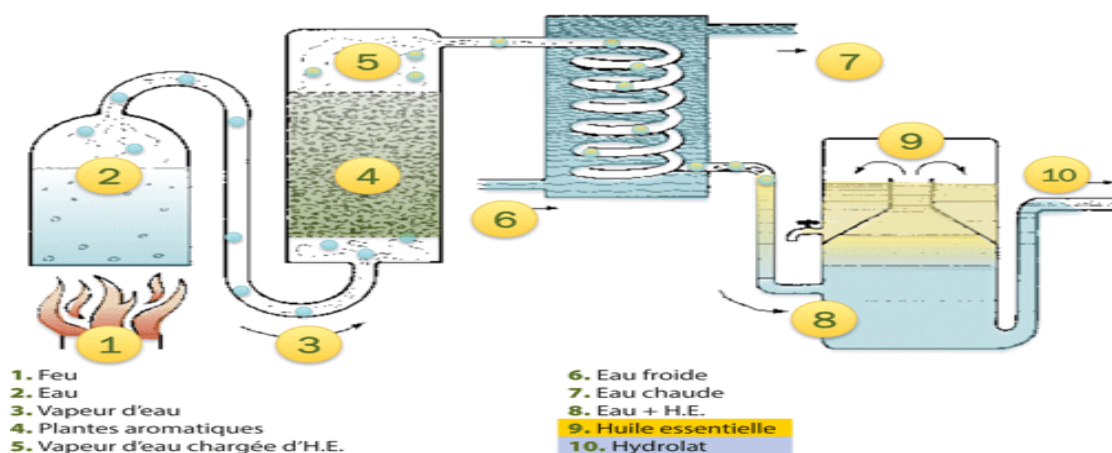


Figure I- 3: Montage de l'entraînement à la vapeur d'eau

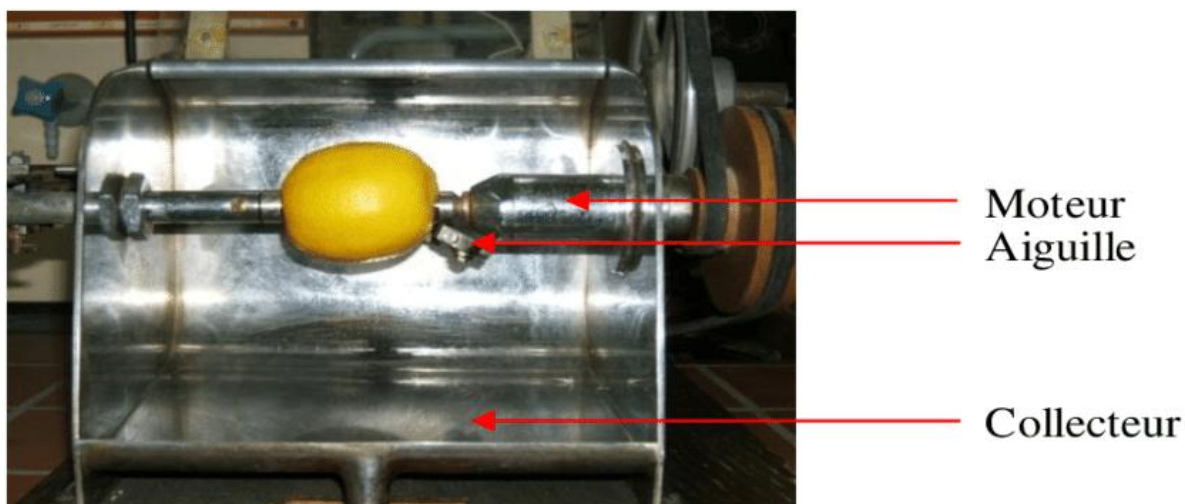
La vapeur produite par l'ébullition de l'eau (la plus pure possible) pénètre et traverse la matière végétale, dissolvant et évaporant les molécules aromatiques, puis les transportant vers le réfrigérant. Il y a échange de chaleur entre l'eau froide contenue dans le réfrigérant autour du serpentin et la vapeur d'eau contenant de l'essence qui y circule. La condensation se produit progressivement et revient à l'état liquide de vapeur d'eau et d'essence extraite. A la sortie du réfrigérant, le produit de la distillation se partage en deux liquides distincts : l'hydrolat aromatique et l'huile essentielle. Cette séparation s'opère au sein d'un essencier appelé également « vase florentin » : le plus souvent l'huile essentielle, de densité inférieure à l'eau, surnage au-dessus de l'hydrolat[7].

Elle est recueillie et mise dans des flacons de verre afin qu'elle se stabilise (réajustement interne entre les diverses molécules). Ce repos est indispensable pour qu'elle adopte ses caractéristiques propres avant son utilisation thérapeutique. Le temps de repos minimum est en général d'un mois, comme pour la Lavande, mais pour une qualité optimum il est préférable d'attendre plus longtemps avant d'utiliser une huile essentielle : trois mois pour le Romarin et jusqu'à un an pour le Laurier. Les hydrates aromatiques ont également été conservés car ils contiennent une petite quantité de molécules aromatiques (qui varient en fonction de la solubilité dans l'eau des différentes molécules d'huiles essentielles) et sont à l'état dispersé dans l'eau. Les hydrates aromatiques sont des sous-produits naturels de la distillation et leurs propriétés thérapeutiques sont complémentaires à celles des huiles essentielles.

#### **I-4 L'expression à froid ou Expression mécanique :**

Ce procédé est dédié à divers fruits ou plantes, comme les agrumes (oranges, citrons, mandarines...). Les huiles essentielles de ces fruits sont contenues dans les petites glandes de la peau (l'écorce).

La méthode peut se faire sans chauffage : elle implique l'utilisation d'une presse hydraulique pour placer le matériel végétal sous haute pression. (Figure 4) Cela se fait à l'aide de machines complexes.



*Figure I- 4 : Montage de l'expression à froid*

L'extraction par pression à froid de fruits entiers (c'est-à-dire jus et pulpe) consiste à classer les plantes selon leur taille, puis à les presser à froid sans chauffage (Figure 4) pour libérer les huiles essentielles des plantes. Celui-ci remonte à la surface du jus qui est séparé par centrifugation.

L'extraction de l'écorce consiste à retirer l'écorce et à la broyer, puis à la frotter sur un appareil équipé d'un embout métallique pour briser le sac d'huile contenant l'essence végétale[8].

#### **Qualités et avantages :**

C'est le processus le plus simple et l'un des rares processus qui ne modifie pas le produit résultant.

Par conséquent, ces dernières sont appelées "essences" plutôt que huiles essentielles.

Pour la même raison, exprimer l'activité thérapeutique de l'essence produite le froid, surtout pour l'aromathérapie, est évidemment supérieur Utilisez des huiles essentielles. Cela est dû aux composants non volatils, qui sont Essence pendant la compression artificielle, comme les flavonoïdes et les terpènes Stéroïdes, acides gras et furanocoumarines substituées.

Ces composés ne sont pas présents dans Huile essentielle, composée uniquement de molécules volatiles Passer dans le processus de distillation.

De plus, les méthodes sèches (manuelles ou mécaniques) limitent l'oxydation et En raison de la présence de tocophérol antioxydant naturel, la saveur est plus stable.

### ***Inconvénients***

- Le produit pressé à froid a souvent une durée de vie courte (environ six mois).
- Il ne s'applique qu'à un seul type de plante : les agrumes.
- Les outils nécessaires doivent être remplacés régulièrement.
- Il nécessite « un bon apprentissage », donc une main d'œuvre coûteuse.

On peut en conclure que la rentabilité est moindre par rapport aux procédés actuels.

### **I-5- Extraction par le CO<sub>2</sub> :**

L'originalité de cette technologie repose sur le solvant utilisé : le CO<sub>2</sub> en phase supercritique. L'extraction consiste à comprimer le dioxyde de carbone à une pression et une température supérieures à son point critique (P = 72,8 bars et T = 31,1 °C) . A l'état supercritique, le CO<sub>2</sub> n'est ni liquide ni gazeux, ce qui lui confère une excellente capacité d'extraction et peut être ajusté à volonté en ajustant la température de traitement. Les fluides supercritiques comme le CO<sub>2</sub> sont de bons solvants à l'état supercritique et de mauvais solvants à l'état gazeux . Les avantages de ce procédé sont les suivants :

- Le CO<sub>2</sub> est totalement inerte chimiquement, il est naturel, non toxique et peu coûteux ;
- En fin de cycle, la séparation entre le solvant d'extraction et le soluté pour obtenir l'extrait est facile (simple détente qui ramène le CO<sub>2</sub> à l'état gazeux), avec une récupération quasi-totale et peu coûteuse ;

L'extraction des huiles essentielles par le CO<sub>2</sub> supercritique fournit des huiles de très bonne qualité et en temps d'extraction relativement court par rapport aux méthodes classiques [9].

Cependant l'installation industrielle de ce procédé reste onéreuse, et l'appareillage est encore envahissant.

En bref, il n'y a pas de meilleur processus que d'autres processus. Selon l'usine ou partie d'usine, chaque méthode a ses propres instructions, le contrôle d'utilisation du produit obtenu et les aspects économiques tout aussi importants L'avantage de cette technologie est qu'elle combine les caractéristiques du gaz et du liquide lors du processus d'extraction, minimisant ainsi les processus de dégradation possibles tels que l'oxydation ou la séparation. Cela est dû à

la réduction du temps d'extraction (Piochon 2008) L'extension de l'utilisation des fluides supercritiques à l'extraction liquide-liquide et à la chromatographie augmente la possibilité que ces processus soient déjà importants .



*Figure I- 5 : Schéma de la technique d'extraction par le CO<sub>2</sub> supercritique.*

### **I-6- Enfleurage à froid :**

Ce procédé d'extraction, qui n'est plus galvaudé, est dédié aux huiles de fleurs à très haute teneur haute qualité. Le parfum particulièrement délicat peut également être capté par l'enfleurage de graisse froide. Le meilleur moyen est simplement d'accrocher la plante sur un chiffon imbibé d'huile froide et de la replacer après 12 à 24 heures. Afin de pouvoir utiliser le parfum à la fin, la graisse qui s'y trouve doit être lavée. Utilisez de l'alcool, puis distillez enfin cet alcool au besoin pour concentrer davantage l'arôme[10].

L'enfleurage est un membre de la famille royale dans le domaine de la fabrication de parfums dans une certaine mesure, car il peut retenir des parfums particulièrement délicats avec une qualité et une pureté élevées. Le trempage dans l'alcool est nettement plus simple et moins cher ; cependant, cette méthode n'est pas comparable au par enfleurage en termes de qualité.

Le pressage à froid est la méthode la plus simple, mais c'est aussi la plus limitée. Cette technique d'extraction permet d'extraire l'essence d'agrumes contenue dans l'écorce .Auparavant, le fruit était frotté manuellement sur une paroi tapissée d'une pointe de bol en bois. Utilisez une éponge pour récupérer l'huile pressée. Filtrez ensuite soigneusement. Il faut de quatre à cinq heures pour traiter cent kilogrammes d'écorce, ce qui n'inclut pas la perte de rendement[11].



**Figure 6: Schéma de L'enfleurage à froid.**

Afin d'augmenter le rendement et de réduire les coûts, de nombreuses tentatives ont été faites pour mécaniser le procédé. En 1908, Perroni-Paladini a suivi de près, Lo Castro, Marisca et plus tard Spéciale et Indélicat ont inventé des machines avec une capacité de traitement plus élevée (environ 1 tonne/heure). D'un concept mécanique différent, ces machines se composent de deux rouleaux, et une chaîne spéciale tourne sur les deux rouleaux avec des éléments déformables. Après extraction du jus par "birillatrice", les écorces sont entraînées en tournant entre la chaîne et un plateau horizontal nervuré fixe. Des jets d'eau permettent de récupérer l'essence et l'émulsion est ensuite centrifugée. Ces machines sont appelées «Sfumatrice» [12].

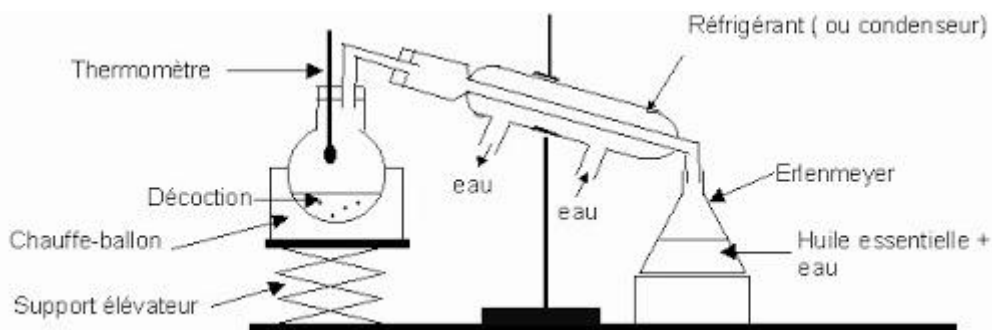
En appliquant des systèmes plus performants, Spéciale et Indelicato ont mis au point de nouvelles machines telles que la "Super-Sfumatrice" et, plus récemment "AZS-204" permettant l'extraction automatique et simultanée du jus et de l'huile essentielle, avec des capacités supérieures à 2 tonnes/heure. Le fruit est coupé en deux par une lame fixe et les moitiés tombent dans des coupelles dans lesquelles elles sont pressées par des têtes rotatives pour récupérer le jus.

Elles sont ensuite entraînées entre un rouleau et un plateau fixe où l'essence est récupérée avec des jets d'eau. L'émulsion eau - essence est séparée par centrifugation.

#### **I-7- Distillation « sèche » :**

La distillation « sèche », aussi appelée distillation destructive, est utilisée pour séparer les produits chimiques liquides des matériaux solides. Par conséquent, la créosote (un mélange de phénols), le méthanol et de nombreux autres produits peuvent être obtenus à partir du bois par calcination. En revanche, il existe très peu de littérature sur la distillation sèche car c'est une méthode d'extraction de composés aromatiques volatils. Cependant, il s'agit d'une méthode d'extraction d'huiles essentielles propre aux plantes fragiles comme les pétales de rose. Dans le domaine de l'extraction végétale, la distillation sèche consiste à chauffer des plantes ou des parties de plantes très doucement, sans ajout d'eau ni de solvants organiques, puis de condenser les substances volatiles. L'avantage de cette méthode est la température à laquelle s'effectue

l'extraction: en dessous de 100°C, elle permet d'éviter la dénaturation de certaines molécules thermosensibles[13].

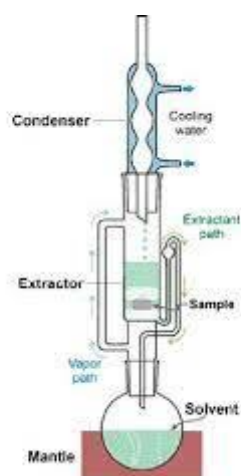


*Figure I- 6 : Schéma de Distillation « sèche »*

### **I-8- Extraction Soxhlet :**

L'extraction Soxhlet est une méthode simple et pratique. Le cycle d'extraction est répété en continu avec du solvant frais jusqu'à ce que le soluté dans la matière première soit complètement épuisé. Dans cette étude, la méthode d'extraction Soxhlet a été utilisée pour évaluer l'effet du prétraitement supercritique des matières premières sur l'extraction conventionnelle de l'acide rosmarinique[14].

Le schéma de principe du dispositif Soxhlet est présenté à la Figure 8. Il est composé d'un corps en verre avec une cartouche filtrante, d'un tube siphon et d'un tube à distiller en papier filtre épais (matériau perméable aux solvants). Dans l'ensemble, l'extracteur est placé sur un ballon contenant le solvant d'extraction. Le ballon est chauffé pour que son contenu puisse bouillir. Insérez la colonne contenant le solide à extraire dans l'extracteur et placez un condenseur au-dessus de l'extracteur pour liquéfier la vapeur de solvant.



*Figure I- 7 : Schéma de l'extracteur Soxhlet*

Le ballon est chauffé, le liquide bout et la vapeur de solvant pénètre dans le condenseur par le tube de distillation pour se liquéfier. Le condensat retombe ensuite dans le corps de

l'extracteur sur le fût, imprégnant ainsi les solides du solvant. Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à la hauteur du sommet du siphon, puis l'extrait est renvoyé dans le ballon avec l'extrait. Par conséquent, le solvant dans le ballon est progressivement enrichi en composants solubles. L'extraction se poursuit jusqu'à épuisement de toutes les matières solides chargées dans le cylindre[15].

Un dispositif appelé Rotavapor (évaporateur rotatif) est utilisé pour séparer le solvant de l'extrait (Figure 9). Dans cet appareil, une pompe à vide avec une vanne de régulation est utilisée pour l'évaporation sous vide. Pendant le processus d'évaporation, le ballon tourne et est immergé dans un bain liquide chauffé.

. L'appareil est muni d'un réfrigérant avec un ballon-collecteur de condensat. La rotation du ballon crée une surface d'échange plus grande et renouvelée permettant donc d'effectuer une évaporation rapide.



*Figure I- 8: Photo de l'appareil Rotavapor*

L'abaissement de la pression permet d'évaporer le solvant à température réduite, évitant ainsi la dégradation thermique éventuelle des composés. C'est une méthode d'évaporation simple, utile, douce et rapide[16].

#### **I-9- Extraction en mode batch (échelle laboratoire) :**

Il s'agit d'un dispositif simple composé d'un flacon de 500 ml (contenant des matières premières et des solvants) et d'un oscillateur thermostaté (Figure 9). Les expériences réalisées avec cette technique permettent d'estimer l'influence de différents paramètres (nature et concentration du solvant, module eau (rapport solvant-matière solide) [17]. granulométrie, température, etc.) sur le processus d'extraction. Acide rosmarinique.



*Figure I- 9: Photographie de l'agitateur secoueur utilisé pour l'extraction batch.*

#### **I-10- Technique de l'extraction assistée par micro-ondes :**

En 1986, Ganzleretal., a été le premier à proposer une technologie d'extraction Solvant auxiliaire pour micro-ondes pour analyse chromatographique. Par rapport aux méthodes traditionnelles, cette technologie peut réduire le temps d'extraction, réduisant ainsi les coûts énergétiques. En 1990, Paré et al ont déposé le premier brevet européen sur « l'extraction assistée par micro-ondes de produits naturels ». Ils proposent d'irradier le matériel végétal en présence d'un solvant micro-onde transparent tel que l'hexane. Par conséquent, les micro-ondes atteindront directement les glandes et le système vasculaire de la plante.

Depuis, différentes technologies d'extraction par micro-ondes ont été développées et plusieurs brevets ont été déposés :

- le procédé « d'hydrodistillation par microondes » est basé entièrement sur le principe de l'hydrodistillation classique. Le matériel végétal est donc placé en présence d'une quantité d'eau suffisante dans un ballon disposé dans l'enceinte du four à micro-ondes. Le système de réfrigération ainsi que la partie prévue pour la récupération des essences sont situés à l'extérieur du four. Les avantages cités sont la rapidité et la similitude de la composition de l'huile par rapport à une hydrodistillation classique.
- extraction par solvant assistée par micro-ondes. MAE (MicrowaveAssisted Extraction) et MAP™ (MicrowaveAssistedProcess). Cette méthode est la plus utilisée. Si sa rapidité de mise en œuvre en fait une technique de choix pour l'extraction et plus particulièrement pour l'extraction de composés aromatiques d'origine végétale, le produit obtenu ne peut réglementairement être considéré comme une huile essentielle. De plus l'utilisation de solvant organique présente certains inconvénients : contamination du produit fini, problème pour son élimination totale. Rappelons que l'industrie agro-alimentaire applique des lois très strictes sur l'origine des produits utilisés.[18].

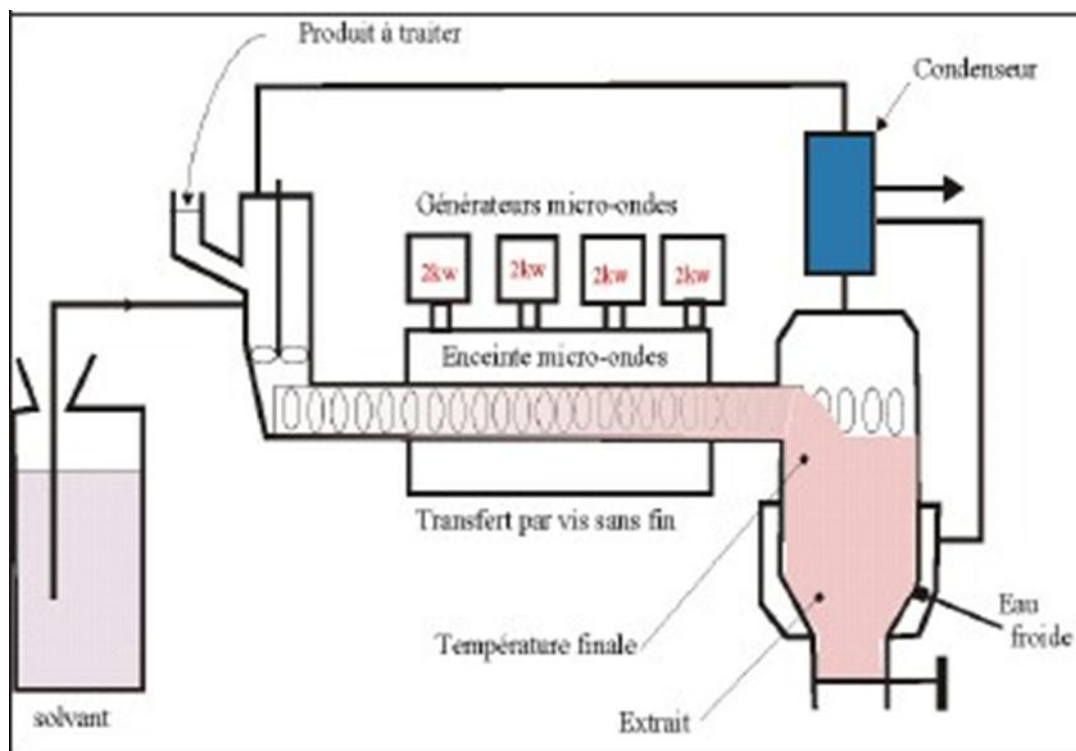


Figure I- 10 : Schéma d'extraction par solvant assistée par micro-ondes. MAE (Microwave Assisted Extraction) et MAP™ (Microwave Assisted Process).

le « VMHD » (Vaccum Microwave Hydro Distillation) ou hydrodistillation assistée par micro-ondes sous vide pulsé. Cette technique d'extraction, dont l'origine est l'hydrodistillation classique, est basée sur l'utilisation conjointe des micro-ondes et d'un vide pulsé. D'après les concepteurs du VMHD l'extraction serait dix fois plus rapide que l'hydrodistillation pour un rendement équivalent et un extrait de composition identique. Les composés responsables des notes « crues » les plus thermosensibles semblent être conservées après une extraction par VMHD contrairement à une hydrodistillation classique.

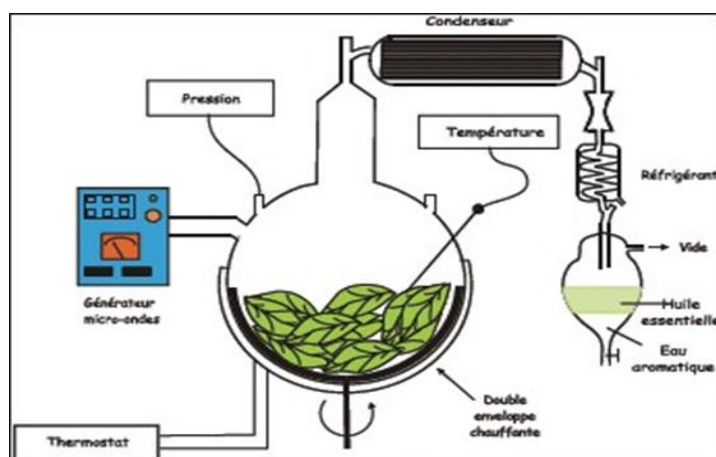


Figure I- 11: schéma du montage d'extraction selon le principe « VMHD » (Vaccum Microwave Hydro Distillation).

Le SFME (Solvent Free Extraction Microwave) est le mode d'extraction le plus récent et a été, en particulier, développée par le groupe Chemat-Smadja à l'Université de la Réunion. Cette technique a été rebaptisée « Dry-Dist » et est commercialisée à travers le monde par la société Milestone (Bergame-Italie). Elle associe un four micro-ondes et une distillation sèche. L'extraction est réalisée à la pression atmosphérique, en l'absence de solvant et d'eau ajoutée. Les principaux avantages de cette technique résident dans l'augmentation de la cinétique d'extraction ainsi que son caractère plus respectueux de l'environnement (absence de solvant) qui constitue un des exemples de chimie verte.

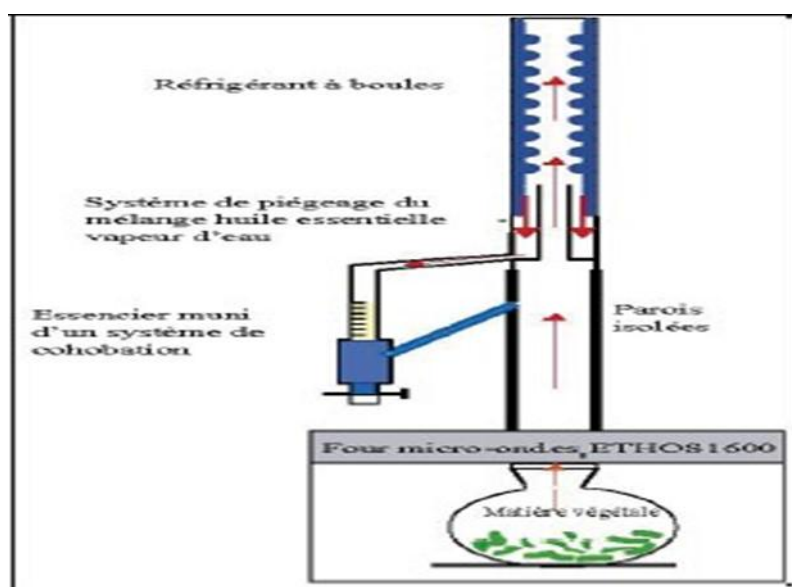


Figure I- 12: schéma d'extraction selon le principe SFME (Solvent Free Extraction Microwave).

Le mécanisme de chauffage par micro-ondes repose sur le fait qu'en raison de la différence d'électronégativité entre les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène, certaines molécules (comme l'eau) présentent des charges excessives et déficientes. Ensuite, ces molécules polaires présentent un moment dipolaire ou moment dipolaire. Le dipôle est facilement orienté lorsqu'il est soumis à un champ électrique, et génère alors un moment dipolaire induit. Sous l'action du champ électrique alternatif, le dipôle s'oriente dans la direction du champ, puis perd sa direction lorsque le champ disparaît, et enfin se redirige dans une autre direction. C'est la rotation du dipôle. [18].

Cependant, l'alignement du dipôle par rapport au champ électrique est entravé par la présence de liaisons hydrogène et de liaisons de van der Waals, qui ralentissent la rotation libre et provoquent un dégagement de chaleur. Ensuite, l'énergie cinétique est en partie convertie en chaleur. Le chauffage de l'eau présente dans la plante provoque l'éclatement des glandes contenant l'huile essentielle. L'huile essentielle ainsi libérée est entraînée par la vapeur d'eau contenue elle aussi dans la matière végétale. Un essencier de type Clévenger permet de condenser le distillat et de récupérer l'huile essentielle par simple décantation en tenant compte la différence de densité.

Bien que l'essence de type Clévenger soit utilisée pour condenser et refroidir avec la vapeur générée par l'équipement de chauffage par micro-ondes, les échantillons obtenus par SFME ne peuvent pas être strictement considérés comme des huiles essentielles. En fait, le terme "huile essentielle" nécessite l'utilisation de principes de distillation d'eau, d'entraînement de vapeur ou de pression à froid. Bien que ces deux modes d'extraction soient étroitement liés, ils diffèrent par la nature du chauffage. Cependant, la dissolution des composés organiques dans l'eau est particulièrement importante en hydrodistillation et même en entraînement de vapeur.

Dans la plupart des cas, le rendement d'extraction par micro-ondes est proche voire supérieur à celui obtenu par distillation d'eau, et le temps d'extraction est plus court, environ 30 minutes, alors que la distillation d'eau nécessite généralement au moins 3 heures.).

Plusieurs explications sont avancées pour expliquer ces différences :

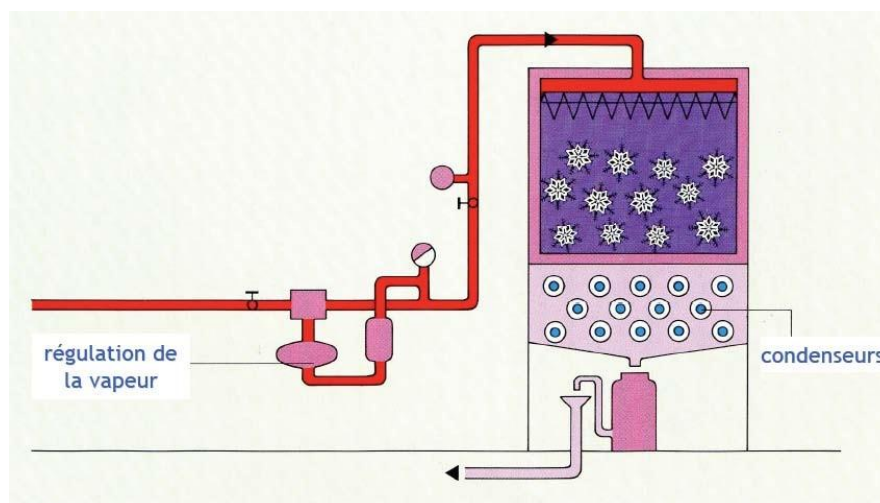
- L'observation des végétaux par Microscopie Electronique à Balayage montre des différences en termes d'altération des glandes à huile essentielle. Celles-ci semblent totalement détruites sous l'effet des micro-ondes;
- Les composés oxygénés plus polaires et plus solubles dans l'eau seraient distillés en priorité par rapport aux hydrocarbures terpéniques dont la température d'ébullition est pourtant plus faible.

- Dans une huile essentielle obtenue par hydrodistillation, les composés oxygénés ont une plus grande affinité que les hydrocarbures pour la phase aqueuse et se retrouve donc l'hydrolat. Lors d'une extraction micro-onde, il est ainsi possible qu'étant donné le faible volume de la phase aqueuse, les composés oxygénés qui sont souvent assez solubles dans l'eau, demeurent dans l'extrait obtenu par SFME[19].

#### **I-11- Extraction Méthode d'hydrodiffusion :**

L'hydrogénation diffusion (Figure 13) est une co-distillation descendante. Dans ce processus,

Les plantes sont disposées dans un treillis métallique parallélépipédique. Par conséquent, la plante est affectée par des impulsions de vapeur d'eau saturée et humide, mais elle ne surchauffe pas de haut en bas. La forme de l'appareillage permet une meilleure répartition de la charge. La vapeur d'eau enlève toutes les substances volatiles. Les huiles essentielles sont collectées dans un collecteur équilibré à la pression atmosphérique. On peut aussi préciser qu'il existe un processus d'agrément conjoint qui renverra toute l'eau séparée du fioul vers la chaudière[20].



*Figure I- 13: Schéma du procédé d'hydrodiffusion*

#### **I-13- Extraction par ultrasons :**

L'extraction de composés biologiquement actifs par ultrasons (20-100 kHz) est une technique Une technologie émergente qui peut fournir une grande reproductibilité en peu de temps, trois fois plus vite qu'une simple extraction par solvant. Il est facile à mettre en œuvre et consomme très peu de solvant et d'énergie (Chemat et al., 2008). En effet, les matières premières sont immergées dans de l'eau ou des solvants tout en étant soumises à des ondes

ultrasonores. Cette technologie peut être utilisée pour extraire des composés aromatiques ou des essences végétales, mais elle est principalement utilisée pour extraire certaines molécules thérapeutiquement significatives[21].



*Figure I- 14: schéma d'extraction assistée par ultrasonde*

#### **I-14- Extraction par Détente Eclair (Flash-Détente) :**

La Flash-Détente brevetée par l'INRA en 1993 permet de vider (environ 30 mbar) de matière végétale (fruits, légumes, plantes...). Dans ces conditions de vide, le point d'ébullition de l'eau est compris entre 27 et 30°C. Ainsi, cette mise sous vide instantanée provoque une évaporation brutale d'une partie de l'eau (environ 10 % de la masse humide initiale) qui constitue la matière végétale étuvée et provoque une chute brutale de la température du milieu. Du fait de la création de microcanaux entre les cellules, cette perte instantanée d'eau produit un broyage fin. Ce changement drastique et cette explosion cellulaire confèrent au produit des qualités physico-chimiques, rhéologiques et sensorielles très particulières. L'eau évaporée est récupérée séparément par condensation : cette eau riche en composés aromatiques volatils est appelée eau aromatique, qui peut être extraite par Flash-Détente et réintroduite dans le produit [21].

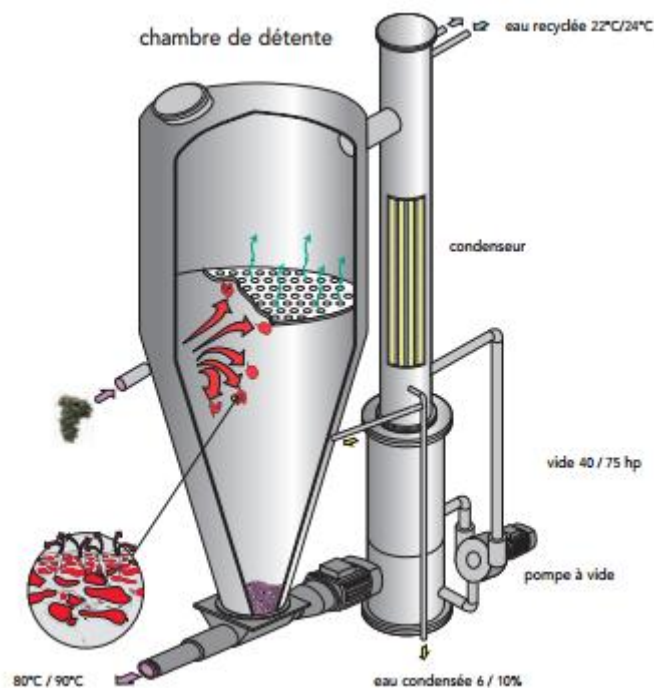


Figure I- 15: schéma d'Extraction par Détente Eclair

Des essais ont été effectués par le CIRAD (Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement – France ) pour l'extraction des huiles essentielles d'écorces d'agrumes (pomelo, orange, mandarine, citron), préalablement étuvées dans la chambre de vide, provoquant l'explosion des glandes à huiles essentielles contenues dans le flavedo. Les huiles seront donc vaporisées simultanément avec une partie de l'eau présente dans les écorces. Après condensation, les huiles seront récupérées sous forme d'émulsion aqueuse, puis purifiées par centrifugation. Les rendements d'extraction obtenus à partir d'écorces de citron, d'orange, de mandarine et de pomelo sont respectivement égaux à 44 %, 29 %, 33 % et 27 %. Après déterpénation, les huiles essentielles extraites par le procédé de Flash-Détente sont de qualité supérieure à celles des huiles fraîchement pressées et ce, avec des proportions relatives supérieures en aldéhydes mono- et sesquiterpéniques.

En plus de l'extraction des huiles essentielles d'agrumes, cette technique permet, de produire simultanément de la purée de fruits (aux propriétés sensorielles renforcées) avec un rendement avoisinant les 75 %. Donc de 1000 kg de fruits introduits nous recevons 750 kg de purée de fruits, 330 kg de drêches de citrons et 100 kg d'eaux aromatiques de citron et d'huiles essentielles. La Flashe Détente présente ainsi d'une part un intérêt technologique et économique en améliorant et en développant les propriétés sensorielles et nutritionnelles des produits qui en sont issus ; et d'autre part un intérêt environnemental par la réduction des

volumes transportés, la diminution de la charge organique des effluents et la valorisation de l'alimentation du bétail (digestibilité améliorée et durée de vie accrue) .

#### **I-15- Détente Instantanée Contrôlée :**

Cette méthode d'extraction est née des études théoriques menées par le Professeur Allaf (1989) sur l'expansion par extrusion et suivies de travaux expérimentaux. La Détente Instantanée Contrôlée est fondée sur la thermodynamique de l'instantanéité et des processus d'autovaporisation couplée à l'évolution hydro-thermo-mécanique de nombreux polymères à usages alimentaire, cosmétique, pharmaceutique[22].

Le traitement par "*Détente Instantanée Contrôlée D.I.C.*" est utilisé en vue d'extraire les arômes et les huiles essentielles à partir de végétaux adéquats naturels ou préalablement séchés. En effet, appliquée aux végétaux, la D.I.C. permet la modification de leur structure, provoquant ainsi leur texturation et facilitant alors les opérations de transfert de matière. L'auto-vaporisation qui accompagne la détente implique la séparation liquide-solide et permet donc l'extraction de composés spécifiques. Cette opération se distingue par un traitement thermique très localisé, durant un temps réduit (quelques dizaines de secondes).

Comparée aux autres procédés traditionnels, la D.I.C. (Figure 15), est relativement rapide, et donc nettement plus flexible. D'un rendement supérieur, l'extraction par CO<sub>2</sub> super critique au niveau de la qualité de l'extrait, alors que la consommation énergétique est inférieure à celles de la distillation et par entraînement à la vapeur. Les différents aspects de la qualité sont ainsi couplés : ceux du produit fini, ceux du procédé et ceux de son impact environnemental :

- *Vecteur qualité* : Améliorer la qualité de l'extrait obtenu par élimination de la dégradation thermique et de la présence de solvants résiduels.
- *Vecteur environnemental* : Réduire les rejets de solvants, d'eau usée et de matières résiduelles.
- *Vecteur énergétique* : Réduire la consommation énergétique nécessaire à l'extraction des huiles essentielles

La Détente Instantanée Contrôlée (DIC) trouve des applications diverses dans le séchage des fruits et légumes, et dans la décontamination microbienne. Elle offre également des avantages économiques (vitesse, coût), et qualitatifs (stérilisation, qualités organoleptiques, contenu en vitamines) [23].

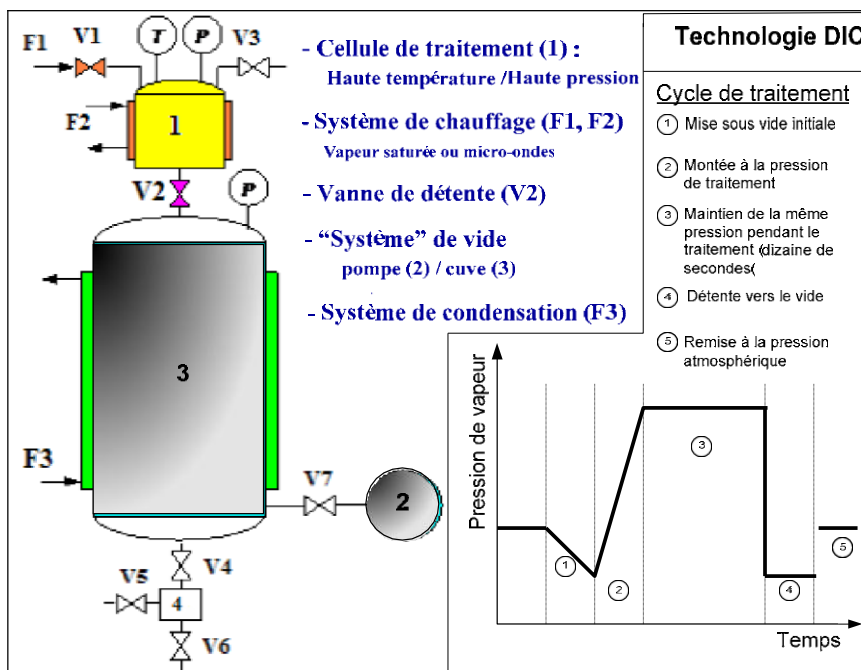


Figure I- 16: Schéma d'une unité de Détente Instantanée Contrôlée (DIC) et son cycle traitement.

### I-16- Extraction par des solvants supercritiques :

Il s'agit d'une nouvelle technologie utilisée dans l'industrie et qui fait encore l'objet de nombreuses études. L'originalité de cette technologie repose sur le comportement des solvants utilisés dans des conditions particulières, car au-delà d'un certain point, appelé point critique, elle se caractérise par la température ( $T_c$ ) et la pression ( $P_c$ ), et une substance pure dans un état particulier est appelé état supercritique. Dans leurs conditions d'utilisation, les fluides supercritiques ont une densité proche d'un liquide, une viscosité proche d'un gaz, et une diffusivité moyenne ; leur polarité a changé par rapport au liquide. Leur solvabilité dépend largement de la température et de la pression [23].

Le fluide supercritique le plus utilisé est le dioxyde de carbone (Pellerin, 1991, 2001). Le  $CO_2$  est thermodynamiquement stable, inodore, insipide et incolore, ininflammable, mais étouffera à des concentrations élevées. . Son point critique est de  $P_c = 73,6$  bar et  $T_c = 31,4^\circ C$ .

Dans cet état, l'extrait devient insoluble dans le  $CO_2$  et précipite au fond de l'enceinte. Le gaz carbonique est ensuite liquéfié et peut être à nouveau utilisé (Figure 16)

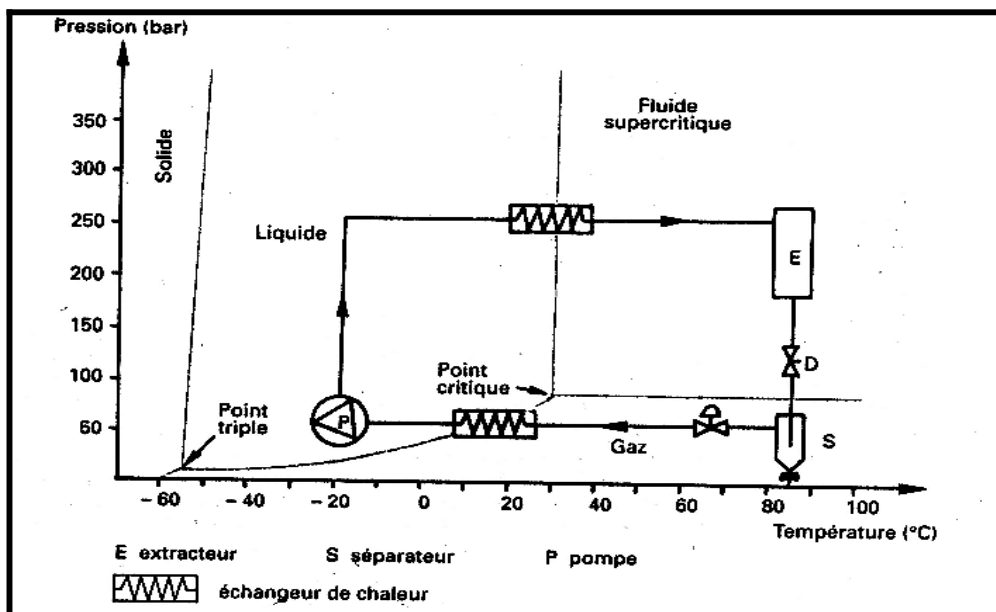


Figure I- 17: Schéma de principe d'une extraction par CO<sub>2</sub> supercritique .

L'extrait récupéré ne contient aucune trace de solvant résiduel qui est facilement éliminé sous forme gazeuse. Le CO<sub>2</sub> est ensuite recyclé et ramené à l'état supercritique. Afin d'extraire les composés les plus volatils dont la composition est de type « huiles essentielles », on utilise des pressions d'extraction modérées (entre 80 et 100 bar). A des pressions plus élevées (200 à 280 bar), on extrait également des composés plus lourds dont la composition est de type « concrètes ». Evidemment selon les conditions opératoires, on peut en théorie obtenir tous les extraits intermédiaires. Le rendement est alors beaucoup plus élevé. Les extractions sont rapides ; il faut compter environ 90 min pour extraire 500 g de matière végétale. Le CO<sub>2</sub> étant une molécule apolaire, il extrait préférentiellement les composés apolaires. Cependant, à des pressions élevées, la polarité du CO<sub>2</sub> augmente et il va extraire des composés de plus en plus polaires. Étant donné que l'on chauffe très peu la matière première, les composés thermosensibles et hydrolysables ne sont pas dégradés. Le CO<sub>2</sub> présente une certaine acidité, il peut se former de l'acide carbonique, pouvant entraîner une légère hydrolyse acide. L'extrait obtenu par extraction au CO<sub>2</sub> supercritique est un des extraits qui se rapproche le plus de la matière première.

L'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique entièrement « verte » semble être viable avec l'ajout de co- solvants qui sont introduits à l'aide d'une pompe à débit constant. L'éthanol et l'eau sont les plus utilisés à cause de leurs polarités comme co-solvants/réactifs intermédiaires, et l'eau dans le domaine compris entre le point d'ébullition et les conditions supercritiques. Ainsi,

l'extraction est moins sélective, plus de composés sont extraits, le rendement en est amélioré. D'autres solvants peuvent être utilisés. Cependant, leur utilisation supprime certains avantages majeurs rencontrés lors de l'utilisation du CO<sub>2</sub>. En effet, avec un co-solvant, il est possible de perdre des composés volatils lors de l'étape de concentration.

L'appareillage est assez coûteux car il doit pouvoir supporter des pressions allant jusqu'à 300 bar en toute sécurité et permettre ainsi un éclatement des poches à essence et un entraînement des substances aromatiques.

L'extraction aux fluides supercritiques, le plus souvent du CO<sub>2</sub>, permet d'extraire des substances odorantes peu volatiles et plus particulièrement les matières sèches qui sont récalcitrantes aux méthodes d'extraction traditionnelles. De ce fait, elle a été utilisée pour extraire les composés aromatisants de nombreux aliments comme des épices, du riz, diverses boissons et du café.

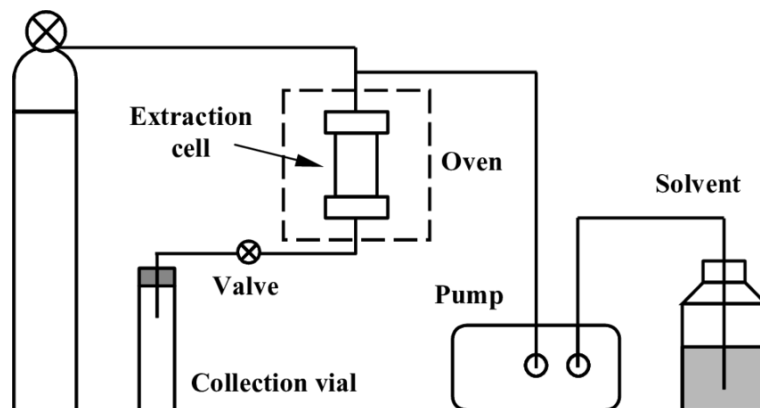
Autre avantage, ce gaz ne pollue pas et est inoffensif car il est recyclé à l'intérieur du système. Les huiles essentielles extraites de cette manière ont l'avantage d'éviter la dégradation thermique associée à la distillation à pression atmosphérique. L'avantage, bien sûr, c'est qu'aucun résidu de solvant ne reste, puisque, aux pressions et températures normales, le CO<sub>2</sub> revient simplement à l'état gazeux et s'évapore. L'extraction aux fluides supercritiques est donc une technique intéressante qui apporte de nouvelles notes olfactives (méthode d'extraction plus complète et moins dégradante). Le développement de cette technologie continue à s'appuyer sur des traitements et/ou des produits qui n'affectent pas l'environnement et les consommateurs. Le changement des températures et/ou des pressions réduites des fluides critiques offre une profusion d'opportunités, dont un excellent exemple est constitué par l'état critique relatif de l'eau. Par exemple, l'eau sous-critique fournit, légèrement au-dessus de son point d'ébullition, un milieu unique imitant celui des solvants organiques polaires, qui a même été utilisé pour l'extraction des solutés thermiquement labiles ou dans la chimie réactionnelle. [24]

### **I-17- Les méthodes d'extraction par fluide comprimé :**

#### **I-17-1- L'extraction par fluide pressurisé (PLE, Pressurized Liquid Extraction) :**

Le PLE, dont l'une des variantes les plus connues est l'extraction accélérée par solvant (ASE), est une technique d'extraction solide-liquide, qui a la particularité d'utiliser des solvants sous haute pression et haute température, et se situe au dessus du point d'ébullition du solvant. [25]. Cette combinaison de haute pression et de haute température permet un processus d'extraction plus rapide et plus efficace. Une augmentation de la température réduira la viscosité du solvant, pénétrant ainsi mieux la matrice solide et affaiblissant

l'interaction solvant-matrice-molécule. De plus, la vitesse de diffusion devient plus rapide à des températures élevées, ce qui réduit le temps d'extraction[25] [26]. La pression force le solvant à traverser les pores de la matrice, atteignant ainsi le composé jusqu'alors inaccessible. De plus, le processus d'extraction consiste en plusieurs cycles d'extraction [27].



*Figure I- 18: Schéma de L'extraction par fluide pressurisé*

#### **II-17-2 L'extraction par eau subcritique (SWE, Subcritical Water Extraction) :**

Le SWE est une variante de l'ASE, dans laquelle de l'eau chaude est utilisée à une température comprise entre 100°C (le point d'ébullition de l'eau) et 374,1°C (le point critique de l'eau), et l'eau y est maintenue sous forte pression. Forme liquide interne [28, 29]. L'eau à température ambiante est un solvant polaire avec une constante diélectrique ou constante diélectrique ( $\epsilon'$ ) de 75,5. Cependant, lorsque l'eau est chauffée à l'ordre de 250-300°C dans une atmosphère pressurisée, sa polarité va diminuer[28]., et sa constante diélectrique deviendra équivalente au méthanol ( $\epsilon'=33$ ) ou à l'éthanol ( $\epsilon'=24$ ). [30]. Par conséquent, SWE permet l'extraction de molécules moyennes à non polaires sans l'utilisation de solvants organiques. De plus, du fait de la diminution de la viscosité et de la tension superficielle, l'augmentation de la température permet de mieux pénétrer dans la matrice et de mieux dissoudre l'analyte.



*Figure I- 19: Schéma de L'extraction par eau supercritique*

### **I-17-3- L'extraction par fluide supercritique (SFE, Supercritical Fluid Extraction).**

L'état supercritique d'un composé organique pur est atteint lorsque celui-ci est placé dans des conditions de pression et de température supérieures aux valeurs de ses points critiques. Au-delà de ces valeurs le fluide est dit supercritique et possède des propriétés à la fois proche d'un gaz et d'un liquide qui vont être intéressantes pour l'extraction de molécules à partir de matière végétale. En effet, un fluide supercritique possède un coefficient de diffusion plus élevé et une viscosité plus faible qu'un liquide ce qui réduit les tensions de surface et permet un meilleur transfert de masse et donc une meilleure cinétique et efficacité d'extraction [31, 32]. De plus, l'extraction peut être hautement sélective car il est possible de moduler le pouvoir solvant du fluide supercritique en modifiant les valeurs de pression et/ou de température. La SFE est principalement utilisée avec le CO<sub>2</sub> supercritique, car celui-ci est peu coûteux (sous-produit de l'industrie), non-inflammable, largement présent dans l'atmosphère, facile à éliminer et nécessite des conditions critiques faciles à atteindre ( $T = 31.1^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 73.8$  bar). Ainsi les principaux avantages de la SFE sont l'obtention d'un échantillon concentré et son pouvoir solvant. Pendant le processus d'extraction, le fluide est pompé de manière continue à travers l'échantillon, et libère ainsi les composés d'intérêt qui sont récupérés sous forme concentrés après une étape de dé-pressurisation qui élimine le CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse. Cependant, en plus du coût de l'appareillage, l'un des désavantages majeurs de l'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique est l'hydrophobicité de ce composé qui limite l'extraction à des molécules apolaires et qui nécessite l'ajout de co-solvants comme le méthanol ou l'éthanol pour permettre l'extraction de molécules plus polaires [33,34]

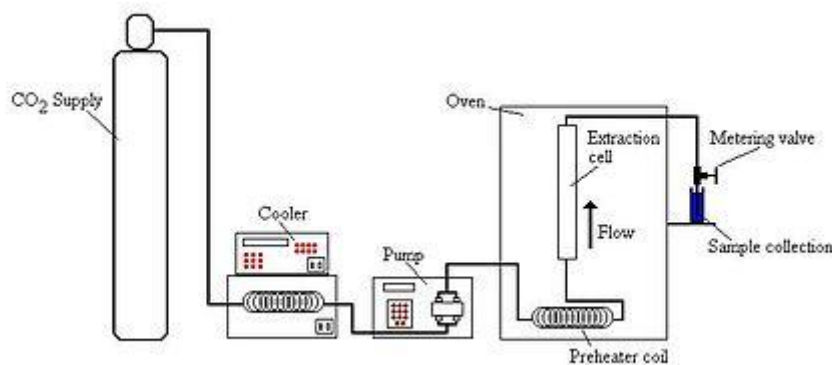


Figure I- 20: Schéma de L'extraction par fluide supercritique

### I-18 L'extraction assistée par ultra-sons (UAE, Ultrasonic Assisted Extraction)

#### - Principe de d'extraction UAE :

Les ultrasons sont des ondes vibrationnelles mécaniques de fréquence allant de 16 KHz à 1 GHz pouvant se propager dans les solides, les liquides et les gaz. Dans un milieu liquide, la propagation des ondes va générer des cycles successifs de compression (haute pression) et de raréfaction (basse pression) [16]. Cette différence de pression va générer des mouvements moléculaires au sein du milieu. Lors d'un cycle de raréfaction la distance entre molécules est augmentée et au dessus d'une certaine distance, dépendant de chaque milieu, des bulles de cavitations vont se former. Ces bulles vont croître pendant les phases de raréfaction et diminuer pendant les phases de compression (Fig. II-2). La répétition de ces cycles va conduire à l'implosion des bulles de cavitation, libérant ainsi une grande quantité, d'énergie [35].

L'UAE est une technique peu onéreuse, utilisable avec n'importe quel type de solvant et simple à mettre en place. En effet, l'extraction peut être réalisée de manière très simple en utilisant un bain à ultra-sons - ce qui par-ailleurs permet d'effectuer plusieurs extractions simultanément - ou via une sonde ultrasonore combinée à un agitateur . De plus, l'effet mécanique des ultra-sons sur la matrice végétale induit une meilleure pénétration du solvant dans les cellules, ce qui améliore ainsi le transfert de masse et augmente le rendement d'extraction et la cinétique d'extraction. Cependant une dispersion non homogène de la phase solide peut contribuer à l'atténuation des ondes ultrasons, et la zone qui subit les ultrasons est alors restreinte à une zone localisée près de l'émetteur ce qui peut réduire le rendement d'extraction ..

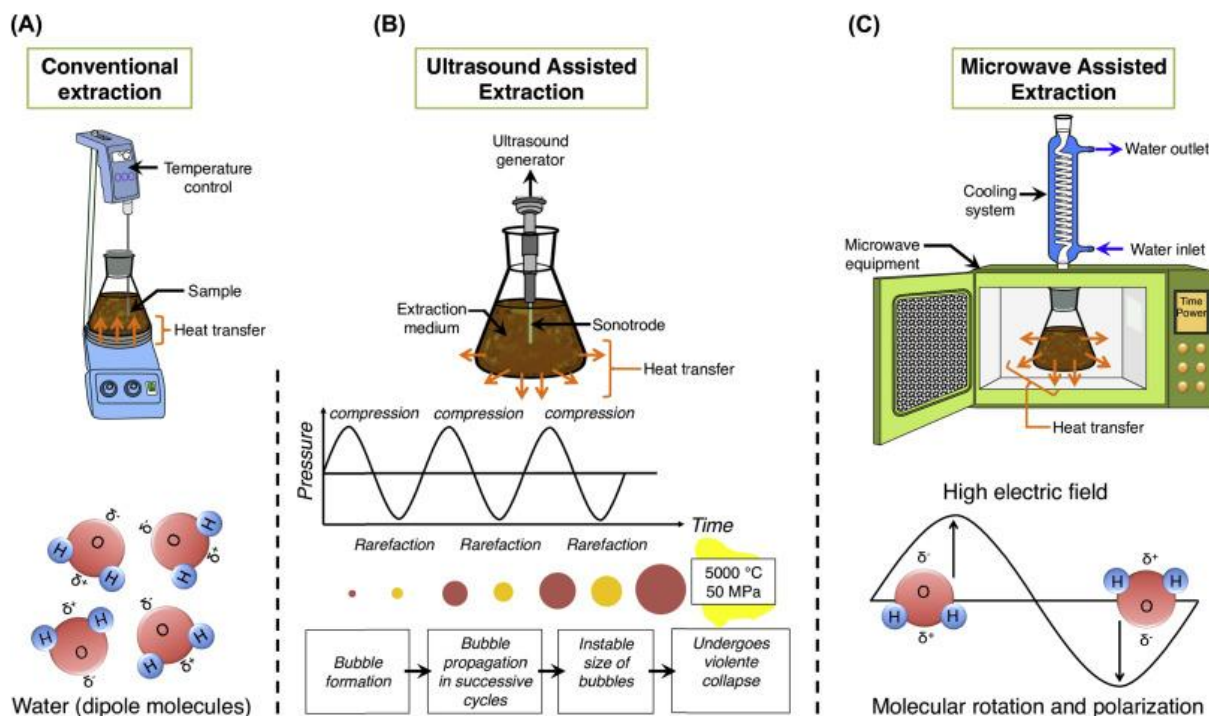


Figure I- 21: Schéma de L'extraction assistée par ultra-sons

## II- LES RENDEMENTS DE METHODES D'EXTRACTION EN HUILES ESSENSTIELLES

Tableau I- 1: Rendements en huiles essentielles de la sciure du bois de cèdre de l'Atlas en fonction de la durée et de la technique d'extraction[36].

Durée (Heure)	Entraînement à la vapeur		Hydrodistillation	
	Rt (%)	CV (%)	Rt (%)	CV (%)
1	0,72	6,04	0,45	20,00
2	1,24	18,30	1,07	14,57
3	1,66	14,24	1,56	15,32
4	1,96	13,30	1,85	12,24
5	2,15	15,40	2,18	14,27
6	2,25	18,36	2,38	13,04
7	2,34	20,42	2,61	16,34
8	2,40	19,04	2,68	11,63

Rt rendement en huiles essentielles en ml/100g; CV (%): Coefficient de variance.

Le rendement en huiles essentielles varie en fonction du temps de distillation, soit de 0,7 à 2,4% dans le cas de l'entraînement à la vapeur et de 0,45 à 2,68% dans le cas de l'hydrodistillation. Ces résultats coïncident avec ceux rapportés par Ammon et al (1985) qui ont montré que le mode d'extraction a un effet sur le rendement et la qualité des huiles essentielles des eucalyptus.

**Tableau I- 2: Rendements en huiles essentielles de la variété Valencia Late selon trois (3) méthodes d'extraction[37].**

	Méthode d'extraction		
	MHG	HD	CP
<b>Temps d'extraction (min)</b>	15	180	60
<b>Rendement (%)</b>	1,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,2 ± 0,03

Lors d'une MHG, la phase de chauffage est relativement faible par rapport à l'hydrodistillation. Cette période de chauffe est toujours de l'ordre de 1,5 à 2 minutes pour la MHG et de 45 minutes pour l'HD. En revanche, l'étape d'extraction proprement dite durant laquelle les molécules aromatiques sont recueillies est nettement plus longue (12,5 à 13 minutes pour la MHG et 3 heures pour l'hydrodistillation) et se traduit par un palier de température de distillation à 100°C. La Figure 30 montre en MHG et HD, l'évolution de la température durant les étapes de chauffage et d'extraction de l'huile essentielle de l'oranger «Valencia Late ». Cette température est initialement voisine de la température ambiante et puis augmente au fur et à mesure pour atteindre 100°C, température d'ébullition de l'eau.

**Tableau I- 3: Rendement en HE des huit variétés d'agrumes (g d'HE/ g de fruit de Citrus) [38].**

Variétés de Citrus	Méthode d'extraction		
	MHG	HD	CP
Villa França	1,60	1,70	0,20
Tarocco	1,20	1,30	0,30
Tangelo Seminole	1,20	1,30	0,30
Valencia Late	1,00	1,10	0,20
Marsh Seedless	1,00	1,10	0,20
Washington Navel	0,90	1,00	0,20
Lime	0,80	0,80	0,20
Eurêka	0,70	0,80	0,10

Les résultats de l'identification des constituants des différentes huiles essentielles sont présentés dans les Tableaux 19 – 22. Les analyses chromatographiques en phase gazeuse (CG) couplées à la spectrométrie de masse (SM) ont été effectuées sur deux colonnes capillaires l'une polaire (Stabilwax) et l'autre apolaire (HP5-MS). La quantification a été effectuée avec l'aide d'un CG-FID. Les conditions opératoires sont précisées dans la partie expérimentale. Les dérivés terpéniques sont présents en très grand nombre dans toutes les huiles essentielles des Citrus étudiés ; parmi eux, le limonène est le dérivé principal. La composition chimique de l'huile essentielle de zestes d'orange a fait l'objet de diverses études. Cependant, les données de la littérature ne sont pas toujours facilement comparables car les conditions d'extraction, la nature du sol, de l'ensoleillement, de l'aire géographique, de la pluviosité sont très souvent différentes.

**Tableau I- 4: Comparaison énergétique des deux méthodes d'extraction[39]..**

	<b>HD</b>	<b>MHG</b>
<b>Temps d'extraction (min)</b>	180	15
<b>Rendement d'extraction (%)</b>	0,35	0,33
<b>Impact environnemental (kg CO<sub>2</sub>rejeté. kg<sup>-1</sup> HE)</b>	2000	120
<b>Consommation d'énergie (kWh. kg<sup>-1</sup> HE)</b>	2500	150
<b>Eauxusées (litre. kg<sup>-1</sup> HE)</b>	1700	180

Du point de vue de l'impact environnemental, la quantité calculée, en émission de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, est plus élevée dans le cadre des extractions par la méthode classique (3464 g de CO<sub>2</sub> par extraction) que par MHG (200 g de CO<sub>2</sub> par extraction). Ramenée à la quantité de CO<sub>2</sub> produit par kilogramme d'huile essentielle, on obtient environ 2000 kg de CO<sub>2</sub> par kg d'huile par la méthode classique contre 120 kg de CO<sub>2</sub> par kg d'huile par méthode électromagnétique. Selon la littérature, ces calculs sont basés sur le fait que pour obtenir 1 kWh à partir de charbon ou de fuel, 800 g de dioxyde de carbone sont émis dans l'atmosphère lors de la combustion de l'énergie fossile (Bernard, 2001). La technique d'extraction MHG apparaît ici comme étant une procédure dite « verte » permettant de réaliser des économies énergétiques, de diminuer les rejets de CO<sub>2</sub> et de limiter les eauxusées.

## **Conclusion**

Pour les méthodes d'extraction Les techniques modernes présentent un certain nombre d'avantage par rapport aux techniques classiques, notamment en ce qui concerne L'automatisation, la réduction du nombre de manipulations et des quantités de solvants utilisés.

Toutefois elles présentent également un certain nombres d'inconvénients : certaines nécessitent un investissement financier important (SFE, ASE), une mise au point difficile ou des temps d'analyses élevés (MEPS).

De ce fait, les techniques plus classiques (Soxhlet,extraction liquide-solide assistée par les Ultrasons ,extraction liquide-liquide) sont toujours utilisées ,notamment pour étudier l'efficacité des méthodes modernes.

A decorative border resembling a scroll, with a grey shadow and a green outline. It features three scroll-like corners: top-right, bottom-left, and bottom-right.

***CHAPITRE II***  
***les couplages des différent***  
***techniques***

## **Introduction :**

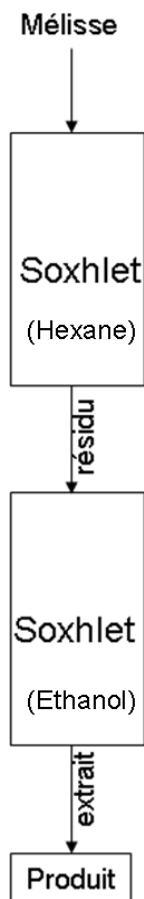
Dans notre travail, nous avons utilisé d'abord séparément les méthodes d'extraction suivante :

- La méthode d'extraction Soxhlet est utilisée pour estimer la teneur totale en acide rosmarinique dans différents lots de mélisse et pour déterminer l'efficacité de divers solvants.
- L'extraction par lots nous permet de déterminer les conditions d'extraction optimales, telles que le type et la concentration des solvants, la température, la taille des particules solides et l'effet des modules d'eau sur la cinétique d'extraction de l'acide rosmarinique de la mélisse. La cinétique du procédé est utilisée pour déterminer le temps nécessaire à l'extraction complète.
- Afin d'obtenir des informations sur le processus dans des conditions plus proches du processus industriel réel, nous avons mis en œuvre cette extraction discontinue traditionnelle dans un extracteur rotatif semi-industriel. Une comparaison avec l'extraction par lots en laboratoire montre que l'extracteur rotatif offre des conditions de fonctionnement similaires à la méthode de mélange parfait.
- Ensuite, nous utilisons la nanofiltration pour concentrer l'extrait liquide. Cette technologie nous permet de protéger la qualité du produit et d'éviter les étapes d'évaporation en travaillant à basse température, ce qui rend également le processus plus économique en termes de consommation d'énergie ;
- Utiliser l'extraction supercritique comme procédé pour extraire les huiles essentielles de la mélisse. C'est une technique très puissante pour extraire les huiles essentielles, mais on observe encore la co-extraction de composés indésirables (comme les cires). Nous essayons de séparer la cire de l'huile essentielle en ajustant les conditions de température et de pression de l'extracteur et du premier séparateur. Nous avons réussi à séparer un peu de cire du produit final, ce qui est une méthode très prometteuse. Cependant, des recherches supplémentaires sont encore nécessaires dans ce domaine.

Nous avons ensuite testés plusieurs schémas de couplages de ces techniques.

## I- Couplage de deux extracteurs Soxhlet

Il s'agit d'un couplage de deux extractions Soxhlet avec solvants hexane et éthanol respectivement (figure V.1.).

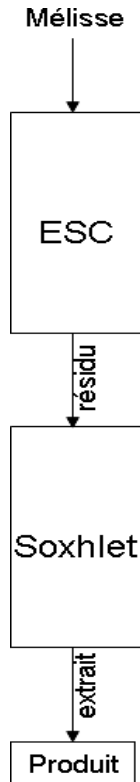


*Figure II- 1: Schéma de couplage de deux extractions Soxhlet.*

La concentration en acide rosmarinique dans le produit final est de 6 % supérieure à celle obtenue par la méthode simple de Soxhlet dans l'éthanol. Cependant, l'hexane est un solvant toxique et doit être complètement éliminé du produit par un traitement supplémentaire, ce qui pose des difficultés du point de vue de l'application pratique du produit final.

### I-1 Couplage de l'extraction supercritique avec l'extraction Soxhlet

Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser le CO<sub>2</sub> supercritique comme alternative. De plus, l'utilisation de l'extraction au CO<sub>2</sub> permet d'ajuster la sélectivité et la capacité de solvant en fonction des paramètres de fonctionnement. Le schéma présenté à la Figure V.2. Déjà appliqué.

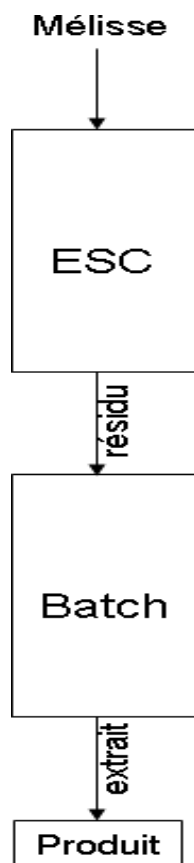


**Figure II- 2 : Schéma de couplage de l'extraction supercritique avec l'extraction Soxhlet**

Les concentrations des produits obtenus avec ce schéma sont comprises entre 1 et 12,1% selon les conditions. De plus, le CO<sub>2</sub> n'est pas toxique, ne laisse pas de traces et est facile à être éliminer, tout simplement, en diminuant la pression. On peut donc conclure que le couplage de ces deux techniques a beaucoup plus d'avantages par rapport au couplage présenté auparavant.

### **I-2 Couplage de l'extraction supercritique avec l'extraction batch**

Nous avons ensuite remplacé le Soxhlet de ce schéma par une extraction en mode batch (figure V.3.).



**Figure II- 3 : Schéma de couplage de l'extraction supercritique avec l'extraction batch.**

Nous avons testé ce schéma sous diverses conditions pour les deux étapes. On a observé que dans tous les cas, lorsque l'on n'utilise pas de co-solvants et dans certains cas de prétraitement supercritique avec co-solvant, l'extraction a été améliorée et le produit final était plus riche en acide rosmarinique par rapport au procédé batch simple. Si on ajoute que l'extraction en mode batch permet d'ajuster plus de paramètres (la concentration du solvant, la température d'extraction, l'hydromodule etc.) que le Soxhlet et qu'elle requiert beaucoup moins de temps pour atteindre une extraction complète, on peut conclure que ce schéma de couplage est beaucoup plus intéressant que le schéma précédent.

### I-3 Couplage de l'extraction batch avec lananofiltration

Ensuite, une combinaison d'extraction discontinue et de nanofiltration traitée comme un extrait liquide est effectuée. Outre les avantages de fonctionner à des températures de filtration basses et d'éviter des étapes d'évaporation coûteuses, ce couplage permet également de réutiliser directement le filtrat comme solvant.. Le schéma est présenté sur la figure V.4

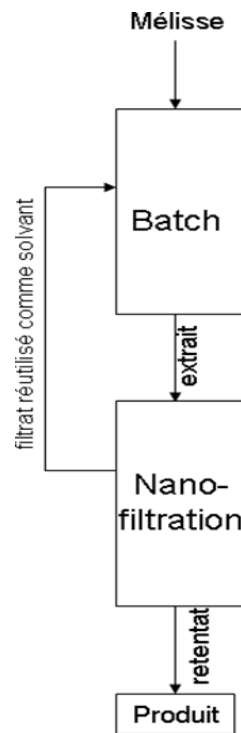
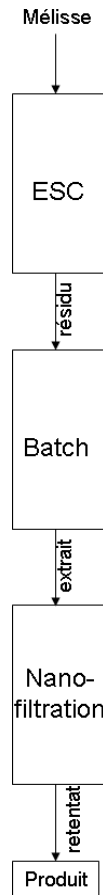


Figure II- 4: Schéma de couplage de l'extraction batch avec la nanofiltration

Les résultats montrent que cette méthode est une alternative intéressante pour concentrer les extraits par évaporation. Une valeur élevée de rejet AR ( $R_j > 99\%$ ) indique une efficacité élevée. De plus, lorsque la concentration était proche de la solubilité de l'AR dans le mélange solvant, nous n'avons observé aucun colmatage sur la membrane. La réutilisation des solvants améliore l'effet de l'extraction par lots et prouve encore la fiabilité du schéma[40].

#### I-4 Couplage de l'extraction supercritique, de l'extraction batch et de la nanofiltration

Nous avons également testé une solution hybride des deux derniers couplages qui est présentée sur la figure V.5

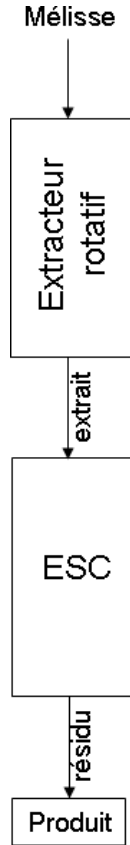


*Figure II- 5. Schéma de couplage de l'extraction supercritique, de l'extraction batch et de la nanofiltration*

En comparant les deux dernières options (V-4 et V-5), la valeur de rejet de RA semble être indépendante du prétraitement supercritique, de la concentration de solvant et de la concentration de RA dans le rétentat. La valeur de flux de filtrat obtenue est compatible avec les applications industrielles, et le colmatage sur la membrane est aussi élevé qu'une concentration proche de la solubilité de l'AR dans le mélange solvant n'a pas été observé[40].

### I-5 Couplage de l'extracteur rotatif avec l'extraction supercritique

- Le prochain schéma décrit le couplage de l'extracteur rotatif avec l'ESC.

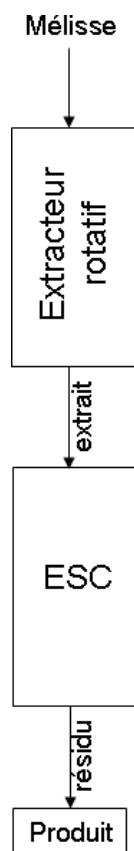


*Figure II- 6 : Schéma de couplage de l'extracteur rotatif avec l'extraction supercritique*

En comparant les deux dernières options (V-4 et V-5), la valeur de rejet de RA semble être indépendante du prétraitement supercritique, de la concentration de solvant et de la concentration de RA dans le rétentat. La valeur de flux de filtrat obtenue est compatible avec les applications industrielles, et le colmatage sur la membrane est aussi élevé qu'une concentration proche de la solubilité de l'AR dans le mélange solvant n'a pas été observé.

## I-6 Couplage de l'extracteur rotatif avec l'extraction supercritique

Le prochain schéma décrit le couplage de l'extracteur rotatif avec l'ESC.



*Figure II- 7 : Schéma de couplage de l'extracteur rotatif avec l'extraction supercritique*

Grâce à ce programme, nous avons "nettoyé" le produit, et sa concentration en acide rosmarinique a augmenté de près de 4%. Les résultats montrent que l'ESC peut être utilisé non seulement comme étape de pré-traitement, mais aussi comme étape de post-extraction de l'acide rosmarinique pour le couplage

Par conséquent, nous pouvons voir que plusieurs procédés combinant différentes technologies ont produit des résultats intéressants, et leur sélection d'applications industrielles dépendra de l'analyse de leur extrapolation [40].

## I-7 Couplage micro-ondes-HS/SPME-GCIFID

### I-7-1 Dérivatisation par méthanolyse

Le processus de dérivation du PHB intracellulaire par décomposition du méthanol acide, en utilisant un chauffage conventionnel et un chauffage par micro-ondes. Cette fois, la microextraction en phase solide en mode espace de tête (HS / SPME) est utilisée à la place de l'extraction liquide-liquide conventionnelle comme technique de préparation des échantillons.

Le couplage micro-onde, HS/SPME et GC/FID est introduit dans les articles 1 et 2 selon les conditions précédemment optimisées pour l'HS/SPME et la décomposition du méthanol assistée par micro-ondes.

9 étalons PHB ont été utilisés pour préparer une courbe d'étalonnage par la méthode d'étalon interne, dans laquelle l'acide benzoïque (AB) 1 g L<sup>-1</sup> a été utilisé comme étalon interne. Trois échantillons de biomasse ont ensuite été utilisés pour la validation de la méthode.

Il est à noter que pour l'analyse HS/SPME, la quantité d'AB comme standard interne a été ajustée de 8g L<sup>-1</sup> à 1g L<sup>-1</sup> pour favoriser l'adsorption de Me3HB sur la fibre SPME. Il a été constaté que lorsque la concentration AB était de 8 g L<sup>-1</sup>, l'adsorption du benzoate de méthyle empêchait l'adsorption du 3-hydroxybutyrate de méthyle.

Les paramètres de régression de la droite de calibration sont obtenus à partir de la matrice décrivant la droite et renvoyés par la fonction "LINEST" du logiciel EXCEL. Comme le montre le tableau 5.2, R<sup>2</sup> est égal à 0,999 et la valeur F observée est significativement supérieure à la valeur critique .

Par conséquent, il existe une relation significative entre la variable indépendante (concentration de PHB) et la variable dépendante (réponse du détecteur). De plus, les valeurs de R<sup>2</sup> et F sont du même ordre de grandeur que celles des autres méthodes (y compris les méthodes classiques) utilisées comme méthodes de référence [41].

En utilisant l'équation des moindres carrés obtenue en ajustant la courbe d'étalonnage, la méthode MO-HS/SPME-GC/FID calcule la teneur en PHB de trois échantillons du même inventaire de biomasse. La valeur trouvée est de 62 ± 2 %, ce qui est cohérent avec la valeur observée par d'autres méthodes dans le processus de mesure. Cependant, contrairement aux 6 heures environ nécessaires à une analyse quantitative basée sur des méthodes de mesure « traditionnelles », MO-HS / SPME-GC/FID permet la quantification du PHB dans les cellules en moins d'une heure.

En plus du PHB, la méthanolyse acide du copolymère P (3HB-co-3HV) est également réalisable dans des fours à micro-ondes. C'est le résultat affiché sur le chromatogramme obtenu en irradiant le copolymère à 110 W pendant 5 minutes, comme le montre la figure C.7, qui est similaire au chromatogramme obtenu par les méthodes GC/FID, injection directe et HS/SPME-GC/FID .

Cependant, les conditions optimales d'irradiation n'ont pas été déterminées pour le cas des copolymères. Les résultats préliminaires indiquent que la réaction d'estérification complète nécessite plus d'énergie que l'estérification au PHB. Après 5 minutes à 110 W, de petites

particules solides apparaissent encore dans la suspension, indiquant la présence de copolymère intact. Cela peut être le résultat de leur taille de particule. Bien que le PHB commercial semble être une poudre très fine, le P commercial (3HB-co-3HV) se compose de cailloux très durs qui sont difficiles à écraser[41].

## **I-7-2 Dérivatisation par hydrolyse**

### **I-7-2-1 Hydrolyse en milieu acide**

Dans la réaction d'hydrolyse impliquant de l'acide sulfurique concentré, le PHB, qui a un point de fusion d'environ 180 °C, fond et brûle en quelques secondes sous une irradiation micro-ondes de 110 W (le four à micro-ondes de puissance limite inférieure utilisé dans ce travail). L'acide sulfurique absorbe très fortement l'énergie des micro-ondes et la température de réaction s'élèvera au-dessus de 300 °C en peu de temps. Des études menées par chauffage conventionnel avec de l'acide sulfurique concentré montrent que la formation d'acide crotonique est largement dépendante de la température. Dans l'acide sulfurique concentré à 100 °C, la quantité d'acide crotonique est considérablement réduite, ce qui peut être dû à la formation de sous-produits tels que l'acide crotonique ou l'acide trans-crotonique sulfoné [41].

Sur plusieurs chromatogrammes obtenus par HPLC/UV après hydrolyse dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 % v/v) à 25 et 100 °C, les pics des isomères de l'acide cis- et trans-crotonique se situent respectivement à 42,7 min et 47,4 min, à l'exception d'autres pics non identifiés, la base est très large, déformée et/ou non séparée. L'hydrolyse acide a également été étudiée en utilisant une solution d'acide sulfurique dilué avec plaque chauffante. La présence d'eau favorise la formation d'acide 3-hydroxybutyrique. Cependant, l'acide 3-hydroxybutyrique n'a montré qu'une faible absorption à 210 nm lors de l'analyse HPLC (chromatogramme UV). De plus, étant donné qu'elle est non volatile et dépendante du pH et de la température, cela peut conduire à la formation de 3-hydroxybutyrolactone (~-butyrolactone), les analyses SPME et GC se sont avérées invalides. Pour toutes ces raisons, l'hydrolyse acide avec une solution d'acide sulfurique diluée sous MO n'a pas été considérée.

L'hydrolyse alcaline est également réalisée sous irradiation micro-ondes. Environ 10 mg de PHB ont été mélangés avec une solution de NaOH (4 M) et irradiés avec une puissance de 110 W pendant 4 min. La solution résultante est transparente et a le même aspect que la solution obtenue dans le procédé d'hydrolyse alcaline. Par chauffage classique, une microextraction en phase solide est réalisée après refroidissement de la solution et ajout d'acide pour abaisser le pH. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'après hydrolyse acide [41].

### **I-7-2-2 Hydrolyse en milieu alcalin**

Des expériences menées en milieu alcalin (4 M NaOH, 4 heures à 70 oC) ont montré que le 3HB, le cis-AC et le trans-AC se forment lors de l'hydrolyse acide avec de l'acide sulfurique dilué. Mais contrairement à ce dernier, le chromatogramme est très net (Figure C.9). De plus, la quantité de produit formé est linéairement proportionnelle à la quantité de PHB hydrolysé (Figures 5.4 et 5.5b). Cependant, comme le montre la figure 5.3, moins de CA est produit lorsqu'il est hydrolysé avec NaOH, ce qui peut interférer avec la détection et la quantification de l'analyte.. Le chromatogramme est une solution obtenue par hydrolyse alcaline de PHB par chauffage conventionnel. Les pics correspondant au Gis et à l'acide trans-crotonique sont clairement distinguables.

A decorative graphic of a scroll with a grey border and green highlights at the corners, framing the text.

# ***Conclusion Générale***

### ***Conclusion générale***

Les objectifs de travail ant consist en la réalisation et identification les méthode d'extraction des HEs dans les plant et étude les couplages des cette méthodes.

Les méthodes d'extraction des HEs l'ensemples des moyens pour réalise le HEs et l'extrait.

Nous avons également mentionné les avontages et les inconvénients de chaque méthode d'extraction des Hes dans les plantes.

L'extraction des HEs dans les plants peut être réalisée au moyen de plusieurs proccédés, basé sur des techniques anciennes et modernes et par exemples d'extraction de MO et dans ce travail qui étude les couplages par deux ou trois méthodes d'extraction.

Pour résultat à la fin d'étude, les couplages pour les méthodes d'extraction cela nous donne d'exollents résultats et de grandes quantités des HEs et l'extrait.



***Référence  
Bibliographique***

## **Référence Bibliographique :**

- [1] Burt, S.A. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods: A review. *International Journal of Food Microbiology*. 2004.
- [2] CHARIK Safia, KADRI Yamina. Criblage phytochimique et extraction des huiles essentielles de l'espèce *lavandula officinalis* , Mémoire de Master Académique ; Chimie Pharmaceutique , UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA. 2019.
- [3] attou Amina, Détermination de la Composition Chimique des Huiles Essentielles de Quatre Plantes Aromatiques de l'Ouest Algérien (Région d'Ain Témouchent) Etude de Leurs Activités Antioxydante et Antimicrobienne. Thèse de Doctorat en Biologie Option: Substances Naturelles, Activités Biologiques et Synthèse Présentée, Université Abou BekrBelkaid Tlemcen. 2017.
- [4] [5] [6] Dima MNAYER , Eco-Extraction des huiles essentielles et des arômes alimentaires en vue d'une application comme agents antioxydants, Thèse Présentée pour obtenir le grade de Docteur en Sciences de l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse SPECIALITE , 2014
- [7] charik safia kadri yamina ,cirblage phytochimique et extraction huiles esentielle de l'espace *lavandula officinalis* ,université Mohamed Boudiaf - M'sila. 2019.
- [8] Boudilmi Imane et Mehoulas Yasmina, Huile essentielle de figue de barbarie (*Opuntia ficus-indica*); UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2019.
- [9] ALLOUN Kahina, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE AGRONOMIQUE ; EL-HARRACH –ALGER, 2018.
- [10] Bruneton J. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. Paris, Lavoisier,. (Technique et documentation. 1993.
- [11] Naves Y.R. Qu'est ce qu'une huile essentielle. Ed. Masson, Paris 1974.
- [12] Blakeway J., Salerno M.,. Pour la science. Institut des renseignements scientifiques et techniques, Paris 1987.
- [13] Marie Elisabeth LUCCHESI, Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles, UNIVERSITE DE LA REUNION, Faculté des Sciences et Technologies. 2005.
- [14] MARIANNE PIOCHON, ÉTUDE DES HUILES ESSENTIELLES D'ESPÈCES VÉGÉTALES DE LA FLORE LAURENTIENNE: COMPOSITION CHIMIQUE, ACTIVITÉS PHARMACOLOGIQUES ET HÉMI-SYNTHÈSE .L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI.

- [15][16] [17] Patrick HTI\IRION, CONTRIBUTION A L'ETUDE ET A LA MISE AU POINT DE TECHNIQUES ANALYTIQUES PERMETTANT DE DOSER LES HYDROCARBURES, TOTAL. IX DANS DES MATRICES SOLIDES OU LIQUIDES. 1999.
- [18] Nabil BOUSBIA, Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires, L'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & Ecole Nationale Supérieure **Agronomiqu**; 2011.
- [19] Abderrahim BENKADOURI, Etudes des huiles essentielles de l'Opuntia ficus indica Région de Mascara, Université d'Oran; 2011.
- [20] ZELIE TRIAUX, développement de méthode d'extraction et d'analyse de molécule terpénique à activité anti –inflammatoire, université de strasbourg , 2019.
- [21] Nabil BOUSBIA, Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & Ecole Nationale Supérieure Agronomiqu, 2011.
- [22][23] Louiza HIMED, Évaluation des activités biologiques des huiles essentielles du citron (Citrus limon) encapsulation et application comme agent conservateur à la margarine allégée, 2018.
- [24] Sylvain SUTOUR, ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE D'HUILES ESSENTIELLES ET D'EXTRAITS DE MENTHES DE CORSE ET DE KUMQUATS , DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CORSE ,2010.
- [25] Richter, B.E., Jones, B.A., Ezzell, J.L., Porter, N.L., Avdalovic, N. and Pohl, C. Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation. *Analytical Chemistry*, 68(6), 1033-1039, 1996.
- [26] Kaufmann, B. and Christen, P, Recent extraction techniques for natural products: Microwave-assisted extraction and pressurised solvent extraction. *Phytochemical Analysis*, 13(2), 105-113, 2002.
- [27] Romanik, G., Gilgenast, E., Przyjazny, A. and Kaminski, M. Techniques of preparing plant material for chromatographic separation and analysis. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 70(2), 253-261, 2007.
- [28] Ong, E.S., Cheong, J.S.H. and Goh, D, Pressurized hot water extraction of bioactive or marker compounds in botanicals and medicinal plant materials. *Journal of Chromatography A*, 1112(1-2), 92-102, 2006.
- [29. Kronholm, J., Hartonen, K. and Riekkola, M.-L. Analytical extractions with water at elevated temperatures and pressures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(5), 396-412.] 2007.

- [30] . Teo, C.C., Tan, S.N., Yong, J.W.H., Hew, C.S. and Ong, E.S. Pressurized Hot Water Extraction (PHWE). *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2484-2494, 2010 .
- [31] Camel, V. Recent extraction techniques for solid matrices-supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls. *Analyst*, 126(7), 1182-1193,2001 .
- [32] Wang, L. and Weller, C.L. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*, 17(6), 300-312, 2006.
- [33] Herrero, M., Mendiola, J.A., Cifuentes, A. and Ibáñez, E. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2495- 2511. 2010
- [34] . Luque de Castro, M.D. and Jiménez-Carmona, M.M. Where is supercritical fluid extraction going? *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19(4), 223-228 , 2000 .
- [35] . Pétrier, C., Gondrexon, N. and Boldo, P. *Techniques de l'ingénieur*, AF6310, 1-14. 2000.
- [36] ) M. Aberchane\*, M. Fechtal\*, A. Chaouch \*\* et T. Bouayoune  
INFLUENCE DE LA DUREE ET DE LA TECHNIQUE D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT ET LA QUALITE DES HUILES ESSENTIELLES DU CEDRE DE L'ATLAS (*Cedrus atlantica* Manetti)
- [37][38][39] Nabil BOUSBIA; Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires . L'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & Ecole Nationale Supérieure Agronomique ,2013.
- [40] Petko Ivanov PENCHEV, Étude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basses et hautes pressions , 2010.
- [41] aimesther ojito betancourt , Analyse ,extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans biomasse .L'Université du Québec à Montréal, 2008.

**Résumé :**

Dans notre étude, nous avons identifié, les différentes méthodes d'extraction des HEs dans les plants et peut être réalisent les principes des chaque méthodes qui basés sur l'entraînement à la vapeur de l'eau, l'hydrodistillation .....

Dans cette travail, l'extraction des HEs dans les plantes peut être réalisée au moyen de plusieurs procédés basé sur des techniques ancienne ou récentes ces derniers, bien que présentant de nombreux avantages et inconvénient.

Notre travail a consisté en la conception, l'optimisation et la valorisation d'une technique d'extraction des huiles essentielle pour les matrices végétales et co-produits alimentaires. Nous avons constaté que Le couplage nous donne un grand rendement en L'HEs et l'extract.

**Les mots clés:** HEs, couplage.

**ملخص:**

في دراستنا، حددنا الطرق المختلفة لاستخراج الزيوت الأساسية (HEs) في النباتات وربما استيفاء مبادئ كل طريقة والتي تعتمد على احتباس بخار الماء، والتقطير المائي.....

في هذا العمل، يمكن أن يتم استخراج الزيوت الأساسية ( HEs ) في النباتات من خلال عدة طرق تعتمد على التقنيات القديمة أو الحديثة ، على الرغم من وجود العديد من المزايا والعيوب.

يتكون عملنا من التصميم والتحسين. من تقنية استخراج الزيوت الأساسية لمصفوفات النباتات والمنتجات الثانوية الغذائية. لقد وجدنا أن أداة التوصيل تعطينا إنتاجية عالية من الزيوت الأساسية والمستخلصة.

**الكلمات الرئيسية:** الزيوت الأساسية، اقتران.

**Abstract :**

In our study, we have identified the different methods of extracting HEs in plants and perhaps fulfill the principles of each method which is based on the entrainment of water vapor, hydrodistillation .....

In this work, the extraction of HEs in plants can be carried out by means of several methods based on old or recent techniques, although having many advantages and disadvantages.

Our work consisted of the design, optimization and enhancement of an essential oil extraction technique for plant matrices and by-products food. We have found that the coupling gives us a high yield of HEs and the extract.

**Keywords:** HEs, coupling.