

P0007/05A

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Génie chimique

Thème

MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE LORS DE L'EXTRACTION DES ESSENCES DES GRAINES DE CORIANDRE PAR L'ETHANOL

Proposé et Dirigé par :

Dr. E.H. BENYUCEF

Dr. S.CHARCHARI

Etudié par :

Mr N.CHIBANE

Promotion 2005

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi, 16200 El-Harrach, Alger.

ملخص:

البحث عن نماذج لتمثيل ظاهرة انتقال المادة عند عملية استخلاص جوهر بذور الكسبرة بالايثانول يعتبر هذا العمل دراسة لحركية استخلاص جوهر بذور الكسبرة بواسطة الايثانول. استعملت عملية الاستخلاص في حمولة مبعثرة لمتابعة تركيز الجوهر المستخلص في المادة السائلة بدلالة الزمن حتى التوازن. الاستخلاص الكامل لبذور الكسبرة بطريقة المهد الثابت سمحت لنا بتحديد التركيز الابتدائي للمستخلص في المادة الصلبة. لايجاد الدالة المثالية لتعبير عن حركية الاستخلاص، استعملنا نموذجين رياضيين. احدهما يعتمد على عملية انتقال المادة على مستوى مجهري، وهذا بادخال معامل انتشار المادة في حلول المعادلات التفاضلية. نجد ايضا في هذا النموذج طريقتان لايجاد حلول المعادلة، احدهما تحليلية والاخرى حسابية يستعملها برنامج « EXDIF » ويعتمد النموذج الثاني على انتقال المادة على المستوى الماكروسكوبي، وذلك بادخال المعامل العام لسريان المادة. الكلمات المفتاحية: بذور الكسبرة، الاستخلاص في النظام صلب-سائل، معامل انتشار المادة، المعامل العام لانتقال المادة

Résumé

Modélisation de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol.

Ce travail présente une étude menée sur la cinétique d'extraction des essences de coriandre par l'éthanol. L'extraction en phase dispersée nous a permis de suivre l'évolution de la concentration, en fonction du temps, de l'extract dans la phase liquide jusqu'à l'équilibre.

L'épuisement total des graines de coriandre a été réalisé par circulation continue du solvant, et a permis la détermination de la concentration initiale du soluté dans le solide.

Afin de déterminer la fonction la plus représentative de la cinétique d'extraction, deux modèles ont été établis, l'un se basant sur le transfert de matière à l'échelle microscopique et ceux par l'intervention du coefficient de diffusion dans les solutions des équations différentielles. Dans ce même modèle deux versions de la solution générale ont été établis l'une analytique et l'autre numérique à l'aide d'un logiciel nommé « EXDIF ».

Le deuxième modèle, se base sur le transfert de matière à l'échelle macroscopique, fait intervenir le coefficient de transfert de matière global.

Pour conclure, une simulation a été établie pour valider les différents modèles.

Mots clés : graines de coriandre, extraction solide-liquide, coefficient de diffusion, coefficient global de transfert de matière.

Abstract

Mass transfer modelisation during the coriander seeds essences extraction by the ethanol.

This work presents the results of kinetic study of coriander seeds essences extraction by ethanol. The mixed batch extraction allowed us to follow the extract concentration evolution in the liquid phase, versus time, until the equilibrium state.

The total exhaustion of seeds has been carried out by continuous solvent circulation and gave the access to the initial extract concentration in the solid phase.

In order to find the most suitable function to represent the kinetic evolution of extraction, two mathematic model were established, the first one is based upon the mass transfer at a microscopic level where the diffusion coefficient was used in the differential solution of the phenomena. In this model, two version of the general solution were presented, one is an analytic solution and the second is numerical found by a software called "EXDIF".

The second model is based upon the mass transfer at a macroscopic level, in which the global mass transfer coefficient was used.

At the end, to validate the different models, a graphical simulation had been used.

Key words: coriander seeds, solid-liquid extraction, diffusion coefficient, global mass transfer coefficient.

Remerciements

Tous mes remerciements vont à Dieu.

Je le remercie pour être le fils de mes parents

Je le remercie pour sa clémence, sa bienveillance et son pardon

Je le remercie pour ce qu'il a fait de moi

Je le remercie pour m'avoir appris sa sagesse à travers mes deux brillants et aimables
promoteurs : madame CHARCHARI et monsieur BENYOUSSEF

Je le remercie car il m'a accordé la chance d'être jugé par l'honorable Mr. Pr. C. CHITOUR,
la brillante madame DERRICHE et l'aimable madame MOUHELLEBI.

Je le remercie jusqu'à qu'il soit satisfait , je le remercie s'il est satisfait et je le remercie après
sa satisfaction.

Je le remercie dans tous les cas.

Sommaire

Introduction.....	1
CHAPITRE I : Matière végétale « La coriandre »	
I.1.Historique.....	2
I.2.Description.....	3
I.3.Culture et récolte.....	3
I.4.Vertus et usages.....	5
I.5.Composition chimique.....	6
I.6.Localisation de l'huile essentielle dans le fruit de coriandre.....	7
CHAPITRE II : Extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol.	
II.1.Extraction Solide-Liquide.....	9
II.2.Extraction par solvants volatils des végétaux.....	9
II.3.Performances industrielles de l'extraction solide-liquide.....	9
II.3.1.Débit.....	10
II.3.2.Rendement.....	10
II.3.3.Sélectivité.....	10
II.3.4.Concentration de l'extrait.....	10
II.4.Facteurs influençant les performances d'extraction.....	11
II.4.1.Nature du solvant.....	11
II.4.2.pH du milieu d'extraction.....	12
II.4.3.Température.....	12
II.4.4.Taille et forme des particules.....	13
II.4.5.Degré d'agitation.....	13
II.4.6.Taux d'humidité du solide.....	13
II.4.7.Durée d'extraction.....	13
II.4.8.Hydromodule.....	13
II.5.Travaux antérieurs.....	14
II.6.Extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol.....	15
II.6.1.Définition du système solide liquide étudié.....	15
II.6.1.1.La phase solide.....	15
II.6.1.1.1.Echantillonnage.....	16
II.6.1.1.2.Procédure.....	16
II.6.1.3.Diamètre et sphéricité des graines.....	16
II.6.1.4.Détermination de la masse volumique des graines de coriandre.....	17
II.6.2.La phase liquide.....	18
II.6.3.Le soluté.....	18
II.7.Extraction des essences des graines de coriandre en batch agité.....	18
II.7.1.Procédure.....	19
II.7.2.Résultats des manipulations.....	21
II.8.Extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant.....	21
II.8.1.Procédure.....	22
II.8.2.Résultats.....	24
CHAPITRE III : Modélisation	
III.1.Processus de transfert de matière.....	26
III.1.1.Mécanisme de l'extraction solide-liquide.....	26
III.1.1.1.Phase initiale.....	27
III.2.2.Période de diffusion.....	27
III.3.Notions théoriques sur le transfert de matière entre phases.....	27
III.3.1.Diffusion dans les solides poreux.....	28
III.3.2.Présentation du premier modèle.....	28

III.3.3. Bilan de matière.....	29
III.3.4. L' équation de continuité dans le cas d'une sphère.....	30
III.3.5. Conditions aux limites.....	31
III.3.6. Résolution des équations de transfert de matière.....	31
III.4. Présentation de deuxième modèle.....	33
III.4.1. Hypothèses simplificatrices.....	34
III.4.2. Développement mathématique.....	34
II.5. Relation entre D et K	35
CHAPITRE IV : Simulation et discussion des résultats	
IV.1. Simulation par le premier modèle	38
IV.1.1. Détermination des coefficients de diffusion.....	38
IV.1.2. Simulation de la cinétique d'extraction.....	39
IV.2. Simulation par le logiciel EXDIF.....	41
IV.3. Détermination du coefficient de transfert de matière par le deuxième modèle.....	42
IV.3.1. Simulation de la cinétique d'extraction.....	43
IV.4. Comparaison entre les différents modèles.....	44
Conclusion	
Annexe	
Bibliographie	

Introduction



L'extraction Solide-liquide aussi appelée extraction par solvant est une opération unitaire très utilisée dans les industries chimiques quelque soit leur domaine et la préoccupation de l'ingénieur en Génie chimique consiste, entre autre, en la conception et dimensionnement des équipements d'extraction.

Le dimensionnement des appareillages passe par plusieurs étapes logiques et successives: la compréhension des phénomènes naturels régissant l'extraction , établissement d'un modèle mathématique les décrivant et enfin détermination des paramètres nécessaires pour le dimensionnement.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la modélisation de l'extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol. En se basant sur les résultats des travaux antérieurs et ceux obtenus par nos propres expériences au laboratoire, nous avons adapté deux modèles de transfert de matière afin de simuler les données expérimentales et d'accéder aux grandeurs relatives aux transfert, en l'occurrence, le coefficient de diffusion et le coefficient de transfert de matière.

Ce document est constitué de quatre chapitres, dans le premier ,nous trouvons une rétrospective bibliographique concernant la coriandre « coriandrum sativum L ».

Le deuxième chapitre traite l'extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol, où sont présentés les différents modes opératoires et les résultats obtenus nécessaire à la modélisation.

Le troisième expose en détail la partie modélisation où on a réduit le phénomène naturel de transfert de matière en équations mathématiques.

Le quatrième chapitre est consacré à la validation des modèles proposés. En comparant les résultats expérimentaux et simulés. Enfin, dans ce même chapitre sont regroupés et discutés tous les paramètres des modèles.

L'extraction Soxhlet-lipide nous apporte maintenant par ailleurs une question commune très intéressante dans les industries chimiques quelques soit leur domaine et la prescription de l'ingénieur en terme chimique consiste à extraire ou la conception et l'élaboration des équipements d'extraction.

Chapitre I

Le dimensionnement des appareils de séparation est une tâche complexe et successive. La compréhension des phénomènes naturels régissant l'extraction, l'établissement d'un modèle mathématique les décrivant et enfin la détermination des paramètres nécessaires pour le dimensionnement.

Dans ce chapitre nous allons nous occuper de l'extraction des graines de coriandre par l'éthanol. En se basant sur les résultats des travaux antérieurs et ceux obtenus par nous-mêmes nous avons établi deux modèles de transfert de matière afin de simuler les données expérimentales et d'accéder aux grandeurs relatives aux transferts en l'occurrence le coefficient de diffusion et le coefficient de transfert de matière.

Ce document est constitué de quatre chapitres dans le premier nous trouvons une rétrospective bibliographique concernant la coriandre et contenant surtout la description chimique de l'extraction des graines de coriandre par l'éthanol. Les deuxièmes chapitres nous présentent les différents modes opératoires et les résultats obtenus, nécessaires à la modélisation.

Le troisième expose en détail la partie modélisation ou on a vu le phénomène naturel de transfert de matière en équations mathématiques.

Les quatrième chapitre est consacré à la validation des modèles proposés. En comparant les résultats expérimentaux et simulés. Enfin dans ce même chapitre sont regroupés et discutés tous les paramètres des modèles.

I.1.Historique

Mentionnée dans la Bible le livre de « l'Exode », et consommée comme plante amère durant la Pâques juive, la coriandre fut une des premières plantes aromatiques utilisée par l'homme, notamment en Egypte, en Chine où on l'utilise depuis le V^{ème} siècle, et en Inde. Entreposée dans les palais de la Grèce antique à la fin de l'âge de Bronze vers 1400 avant notre ère, elle était utilisée à la même époque en médecine en Egypte; on en retrouve même la trace dans les tombes de certains pharaons.

Les feuilles mais surtout les fruits immatures dégagent une odeur assez forte, pénétrante, voire désagréable qui rappelle celle de la punaise d'où son surnom de punaise arabe. Son nom original dérivé du grec *koris* signifiant punaise et *andros*, mâle.(cité dans [1])

Son odeur a donné lieu à une superstition fort ancienne: pour éloigner les démons, rien ne vaut une poignée de coriandre jetée au feu, racontent les sages du Moyen-Age. Mais une autre école prône à la même époque le côté aphrodisiaque de la plante. Les deux théories se rejoignent car un peu de verdure, un peu de piquant en amour devient rapidement une perversion démoniaque chez les pudibonds.(cité dans [1])

Charlemagne, reconnaissant l'avantage de la coriandre comme herbe bactéricide ordonne sa culture dans toutes les fermes impériales. Son goût prononcé pouvait pallier à la rareté et à la cherté des épices.

Durant l'époque médiévale et la Renaissance, les graines de coriandre entrent aussi bien dans la composition de recettes culinaires, de médicaments et potions que dans les filtres d'amour.

L'utilisation de la coriandre s'est propagée en Europe de l'ouest jusqu'en Angleterre au fur et à mesure de la pénétration des Romains sur cette partie du globe. A la fin de l'âge de Bronze, c'est la coriandre qui parfume leur gruau d'orge. Les Anglais préfèrent la nommer "Dizzicorn" parce que la coriandre consommée en grande quantité produit des étourdissements et a un effet narcotique sur l'organisme. (cité dans [1])

Plus tard, les premiers colons qui immigrèrent en Nouvelle-Angleterre l'apportèrent en Amérique et la coriandre devint une des épices les plus cultivées de la colonie. Adoptée depuis longtemps par les Espagnols, les conquistadores l'emportèrent au Mexique et au Pérou. La

coriandre fut rapidement associée au piment broyé et devint une des composantes traditionnelles du chili d'Amérique.

Au XIXe siècle, la coriandre prend un certain recul dans la cuisine mondiale. Elle n'est plus à la mode ... mais durant la deuxième guerre mondiale, alors que plusieurs produits bruts étaient rationnés, on créa les "sugar drops", soit la graine de coriandre enrobée de sucre blanc ou rose. De jolies filles montées sur des chars jetaient de pleines poignées dans la foule à l'époque du carnaval. C'est l'origine des confettis et le retour triomphal de la coriandre. (cité dans[1])

I.2.Description[2]

Les caractéristiques de cette espèce sont :

Nom:Coriandre

Nom latin:Coriandrum sativum.

Nom commun anglais : Coriander.

Famille botanique : Ombellifère.

Cycle : annuel

Largeur : 20 cm

Hauteur : 75 cm

Une vue d'ensemble de la plante et de sa graine sont présentés sur la figure I.1 [2]

I.3.Culture et récolte

Cette plante pousse dans toutes les régions tempérées. Elle préfère les sols sains, compacts, qu'ils soient sableux ou argileux, mais aussi des sols calcaires, perméables, frais, bien préparés et ensoleillés. On la trouve aussi dans des terrains acides. [3]

La culture est influencée principalement par le site de location, précisément la latitude. Il a été rapporté que dans un froid extrême et une courte saison de végétation, on obtient un bon rendement

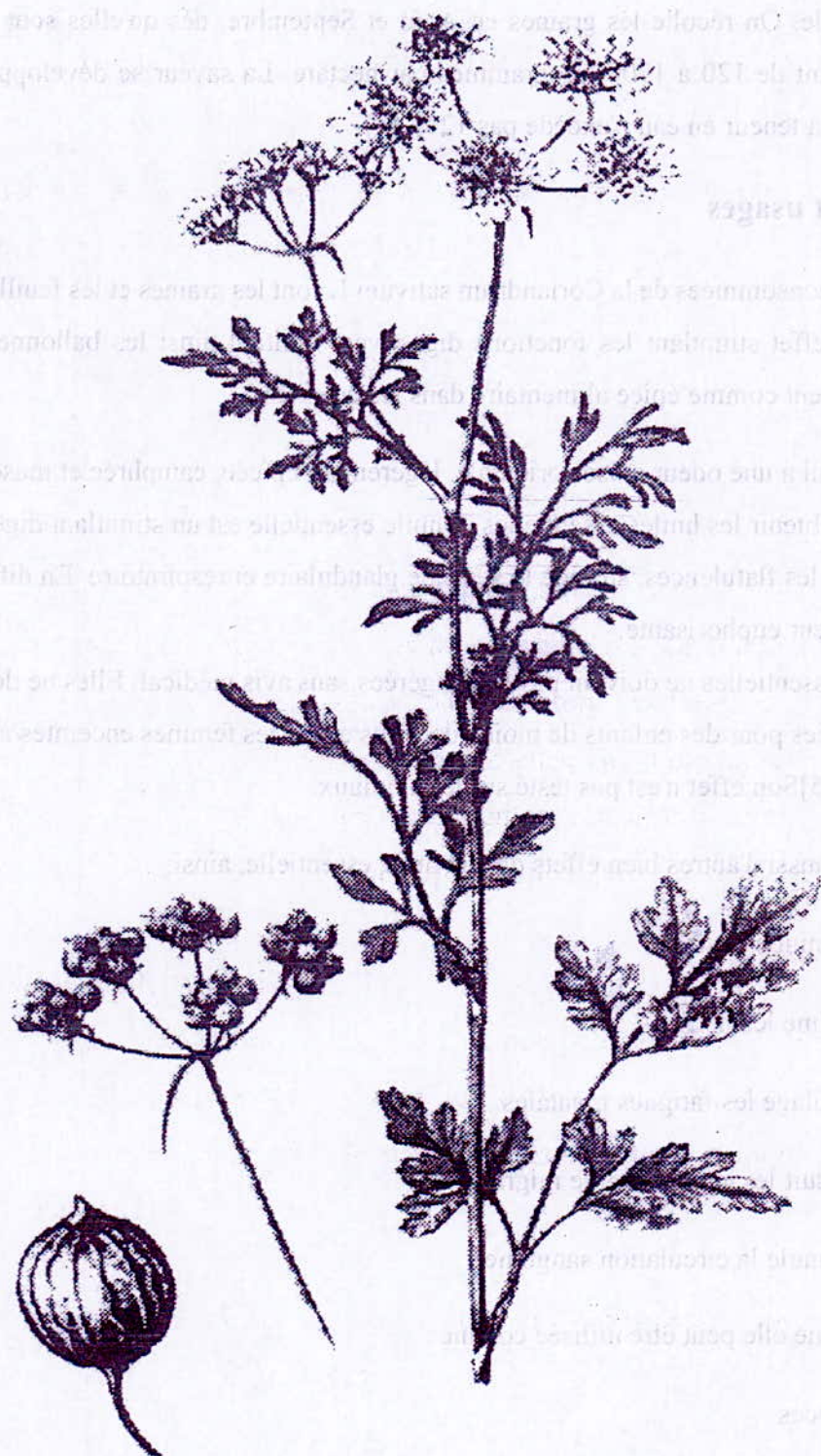


Fig.I.1.Vue d'ensemble de la plante de coriandre et de sa graine.

en huile volatile. On récolte les graines en Août et Septembre, dès qu'elles sont mures avec un rendement allant de 120 à 1700 kilogrammes par hectare. La saveur se développe au séchage à l'issue duquel la teneur en eau n'excède pas 12%. [4]

I.4. Vertus et usages

Les parties consommées de la *Coriandrum sativum* L sont les graines et les feuilles au besoin. A cause de son effet stimulant les fonctions digestives, limitant ainsi les ballonnements, elle est utilisée largement comme épice alimentaire dans les cuisines.

La graine, qui a une odeur anisée orientale, légèrement épicée, camphrée et musquée, est distillée pour obtenir les huiles essentielles. L'huile essentielle est un stimulant digestif, elle limite l'aérophagie et les flatulences, stimule le système glandulaire et respiratoire. En diffusion, elle dégage une odeur euphorisante.

Les huiles essentielles ne doivent pas être ingérées sans avis médical. Elles ne doivent pas non plus être utilisées pour des enfants de moins de 3 ans et par les femmes enceintes/allaitantes sans avis médical. [5] Son effet n'est pas testé sur les animaux.

On dénombre aussi d'autres bien effets de son huile essentielle, ainsi:

- Elle diminue le stress.
- Elle calme les nerfs.
- Elle soulage les fatigues mentales.
- Elle réduit les « pennes » de migraine.
- Elle stimule la circulation sanguine.

Et en cosmétique elle peut être utilisée comme:

- Fragrances.
- Déodorant naturel.
- Un produit de soin de peau.

- Huile de bain et de massage. [6]

I.5.Composition chimique

La graine de coriandre contient de l'eau, des protéines, des fibres, de l'amidon, des sucres, des minéraux, des lipides et de l'huile essentielle, leur teneur en pourcentage varie selon la terre et le climat où la plante été cultivé. A titre d'exemple, nous présentons dans le tableau I.1.ci-dessous, la composition de cette graine rapportée par Gildemeister & Hoffmann en 1931. (cité dans[7])

Tableau I.1. :Composition de l'extrait de coriandre.

Composés	Pourcentage
Eau	11,37
Protéines	11,49
Lipides	19,15
Fibres	28,43
Amidon	10,53
Pentosane	10,29
Sucre	1,92
Constituants minéraux	4,98
Huile essentielle	0,84

Le tableau I.2.suivant regroupe la composition de l'huile essentielle et celle des acides gras constituant la partie lipidique.

Tableau I.2. :Composition de l'huile essentielle et des lipides contenue dans le fruit de coriandre d'Allemagne en 1995.[8].

Huiles essentielle			Lipides	
Composé	Teneur%	Composés minoritaires <2%	Composés	Teneur. %
Linalol	67,7	β-pinène	Acide Pétrosilinique	68,8
α-pinène	10,5	Camphène	Acide linoléique	16,6
γ-terpène	9,0	Myrcène	Acide oléique	7,5
γ-acétate de géranyle	4,0	Limoène	Acide palmitique	3,8
Camphre	3,0	p-thymol		
Géranol	1,9	Dipentène		
		α-terpène		
		Bornéol		

Le linalol est le constituant majoritaire de l'huile essentielle, avec 67,7%, alors que l'acide pétrosilinique prédomine dans la partie lipidique

I.6.Localisation de l'huile essentielle dans le fruit de coriandre

La biosynthèse des constituant de l'huile essentielles de coriandre se fait dans deux sortes de canaux(voir fig.I.2), les uns, périphériques disparaissant lorsque le fruit est mur, alors que les autres, internes, apparaissant au cours de la maturation. (cité dans[4])

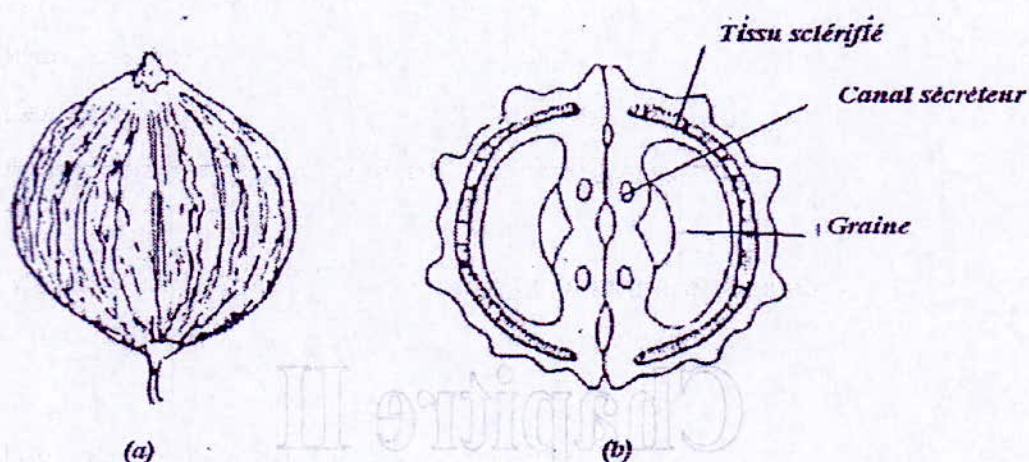
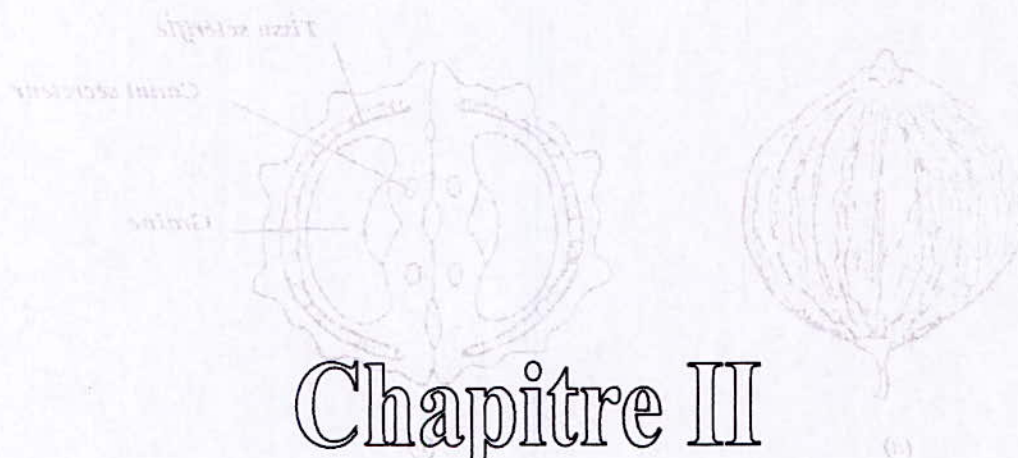


Fig.I.2.(a)Fruit,(b)Coupe transversale.

Certains composés oxygénés se forment dans les canaux périphériques, tandis que les autres alcools et terpènes sont élaborés dans les canaux internes. L'accumulation du linalol est achevée quand les fruits sont murs. (cité dans[9])



Chapitre III

Fig.1.3.(a) Fruit, (b) Coupe transversale

Certains composés oxygénés se trouvent dans les canaux périphériques, tandis que les autres
alcools et terpènes sont localisés dans les canaux internes. L'accumulation de l'huile est élevée

Extraction des essences des graines de coriandre

II.1.Extraction Solide-Liquide

L'extraction solide-liquide, encore appelée extraction par solvant, est une opération de transfert de matière destinée à séparer les principes solubles d'un substrat solide par leur "diffusion" dans un solvant. [10]

En règle générale, la phase noble est constituée par la solution d'extrait tandis que la phase insoluble constitue le résidu. Toutefois, l'inverse peut se produire; ainsi l'élimination de composés indésirables tels que les lipoprotéines amères du soja ou la caféine du thé ou du café, peut faire appel à l'extraction par solvant. [10]

Quel que soient les constituants dans le solide, ceux-ci ne sont jamais totalement insolubles dans un solvant donné et à côté du produit désiré, on entraîne souvent d'autres produits. Il est impossible d'obtenir la séparation d'un seul constituant et ceci quelque soit le solvant utilisé.(cité dans[4])

L'extraction solide-liquide est réalisée, en principe, par contact intime du solide avec le solvant suivi d'une séparation mécanique de la solution et le solide. Toutefois, une certaine quantité de solution est retenue dans le solide, ce qui oblige parfois à procéder à des lavages ou à l'opération nommée désolvatisation, consistant à chasser, par évaporation le solvant imbibant le résidu. (cité dans[4])

II.2.Extraction par solvants volatils des végétaux

L'extraction par solvant volatil des végétaux consiste à mettre en contact la matière végétale et le solvant. Le solvant pénètre dans le tissu végétal où toutes les substances solubles vont s'y dissoudre. Le solvant chargé appelé « miscella », subit une distillation pour la récupération du soluté et de solvant pur.(cité dans[4])

Ce procédé d'extraction est, de nos jours, le moyen le plus efficace pour obtenir des huiles végétales et animales. Obtenus dans des conditions moins agressives, les extraits récupérés par cette technique restituent plus fidèlement que les huiles essentielles l'odeur des plantes et la conservent plus longtemps grâce aux antioxydants et aux fixateurs naturels d'odeurs qu'ils renferment.[12]

II.3.Performances industrielles de l'extraction solide-liquide

Une extraction idéale satisferait aux quatre conditions suivantes:

- débit élevé,
- rendement maximum,
- sélectivité élevée ou faible suivant l'objet visé,

Chapitre II Extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol

- concentration de l'extrait élevée.

Ces quatre impératifs sont évidemment difficiles à concilier et l'on s'en tient dans la pratique à un compromis. [10]

II.3.1.Débit

Il peut s'exprimer par la masse de l'extrait obtenue par unité de temps. [10]

II.3.2.Rendement

Tout le monde n'entend pas le terme "rendement" de la même façon. Parfois il s'agit de la masse d'extrait sec obtenue dans la phase liquide rapportée à la masse brute de produit mis en jeu. Dans la plupart des milieux (thé, café, fruits), il s'agit de la masse d'extrait sec obtenue, rapportée à la masse d'extrait sec soluble initiale de la phase solide. Enfin, en toute logique, lorsqu'il s'agit d'une extraction qui doit être très sélective comme en sucrerie, le rendement représente la masse de la fraction recherchée obtenue dans l'extrait, par rapport à la masse de cette fraction initialement présente dans la phase solide. [10]

Un simple bilan de matière de l'extraction permet de déterminer son rendement. Il suffit de connaître:

- la masse de solide traité,
- sa teneur en composé que l'on veut extraire ou son extrait sec soluble,
- le volume d'extrait obtenu,
- la concentration de l'extrait en composé désiré ou son extrait sec total.

II.3.3.Sélectivité

Dans certaines industries, le souci de sélectivité se réduit à la non extraction de certains composés indésirables (brasserie, café, thé, etc.). Dans d'autres, par contre, on cherche à extraire un seul composé (sucrerie) ou une fraction bien définie (extraction des huiles essentielles). La sélectivité sera alors caractérisée par la teneur de l'extrait en substances recherchées rapportée à son extrait sec total. [10]

II.3.4.Concentration de l'extrait

En dehors de cas très particuliers, l'extrait doit être généralement non seulement concentré mais totalement séché. Il est clair que les frais de séchage, liés en particulier à la consommation d'énergie, seront d'autant plus lourds que l'extrait sera plus dilué. [10]

II.4.Facteurs influençant les performances d'extraction

En dehors des facteurs directement cinétiques qu'on va discuter plutard, un certain nombre d'autres facteurs interviennent et agissent plus ou moins directement sur la vitesse d'extraction, la concentration de l'extrait et le rendement.

II.4.1.Nature du solvant [10,13,14]

Pour de nombreuses raisons évidentes, le solvant le plus convenable et très généralement utilise en industrie alimentaire est l'eau. L'eau est le solvant le plus universel et convient à la fois à l'extraction des sucres (saccharose, dextrines et maltose en brasserie, lactose en laiterie, etc.), à l'extraction des matières azotées (extraction des protéines de toutes origines) et à celle des sels minéraux.

Les corps gras, par contre, sont insolubles dans l'eau et l'huilerie se distingue des autres industries alimentaires en utilisant des solvants organiques. Parmi ces solvants nous citons l'éthanol et l'hexane dont le prix de revient est relativement bas, mais qui ont l'inconvénient d'être inflammables, le trichloréthylène qui assure de très bons rendements d'extraction mais qui est peu sélectif et dissout des composés indésirables (gommes, mucilages, pigment colorés).

En dehors de l'huilerie qui n'a d'alimentaire que la finalité, mais qui par ailleurs, a davantage les caractères d'une industrie chimique, on ne retrouve les solvants organiques que pour l'élimination par extraction sélective d'un composé dont on cherche à se débarrasser: élimination de la caféine par le chloroforme pour la préparation du café "décaféiné", élimination des lipoprotéines amères du soja par l'éthanol... etc. [10]

Les fluides supercritiques ont des propriétés particulières intéressantes.

En résumé, le solvant doit satisfaire les spécifications suivantes:

- être sélectif, par rapport aux produits à extraire
- posséder une grande capacité de dissolution,
- avoir une température d'ébullition peu élevée, pour éviter toute dégradation des constituants thermolabiles,
- être non toxique, non inflammable et non explosif,
- avoir une volatilité élevée, pour éviter les opérations d'évaporation,
- avoir une faible viscosité et une masse volumique peu élevée, pour faciliter la diffusion, l'agitation et la séparation mécanique,

Chapitre II Extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol

- être disponible et peu coûteux.

II.4.2.pH du milieu d'extraction

Le pH du milieu d'extraction intervient essentiellement au niveau de la dissolution des composés solubles et au niveau de la solubilisation de la fraction hydrolysable.

Les macromolécules douées d'une certaine polarité, sont spécialement concernées par le pH. Enfin, d'une manière secondaire, le pH peut être mis à profit pour apporter à l'extraction une certaine sélectivité.[10]

II.4.3.Température

Il est difficile de cerner de façon simple l'influence de la température sur l'extraction, car ce facteur agit de façon complexe sur tous les effets concernant l'extraction. On peut grossièrement distinguer deux cas:

***Extraction ne mettant pas en jeu d'hydrolyses enzymatiques**

Dans ce cas, les gammes élevées de température sont favorables au rendement de l'extraction et ceci pour quatre raisons principales:

- la chaleur facilite l'extraction en perméabilisant la paroi cellulaire par dénaturation,
- la chaleur, du moins dans les gammes de la température usuelles, augmente la solubilité des matières à extraire,
- la chaleur augmente les coefficients de diffusion
- la chaleur, enfin, diminue la viscosité des jus d'extraction, ce qui facilite non seulement, le passage du jus à travers la masse de substrat solide, mais aussi les opérations ultérieures de séparation (sédimentation ou filtration).

Une température excessive, par contre, agit en sens contraire par dénaturation des produits à extraire.

Le souci de sélectivité peut être un facteur limitant la température choisie: on ne dépasse pas en huilerie la température de 50 à 55°C lors de l'épuisement des tourteaux, afin d'éviter l'extraction des gommages et des mucilages. De même lorsqu'on accepte une diminution de rendement pour améliorer la qualité du café, c'est en modérant la température d'extraction qu'on agit.

***Extractions mettant en jeu des hydrolyses enzymatiques**

On se range alors aux températures optimales d'activité des enzymes impliquées, quitte à modifier la température après hydrolyse pour l'adapter aux étapes suivantes.

II.4.4. Taille et forme des particules

Il est clair qu'on a doublement intérêt de travailler sur des particules fines: les échanges osmotiques seront d'autant plus importants que la surface totale développée par les particules sera plus élevée et que le rayon des particules sera plus faible. C'est pourquoi, dans la pratique, une extraction est toujours précédée d'une opération mécanique (découpage, râpures, broyage, etc.).

On peut également favoriser le rapport surface sur le volume en agissant sur la forme des éléments solides.

On est cependant limité dans la finesse des particules: une exagération dans le sens diminue la perméabilité du lit solides au solvant, ce qui entraîne l'établissement de courants préférentiels et bloque le processus d'extraction à certains endroits où le solvant ne circule plus. D'autre part, il faut prévoir l'opération suivante qui est toujours une phase de clarification (séparation du jus et du résidu insoluble): celles-ci est d'autant plus difficile, quelle que soit la technique employée, que la taille des particules à séparer est réduite.

II.4.5. Degré d'agitation

L'agitation mécanique des systèmes d'extraction solide-liquide est toujours favorable pour l'augmentation du rendement en créant une phase liquide uniformément concentrée.

II.4.6. Taux d'humidité du solide

Lors de l'utilisation des solvants hydrophobes, la diffusivité varie inversement avec la teneur en eau du solide

II.4.7. Durée d'extraction

Une longue durée d'extraction favorise la récupération du soluté, mais en industrie, il est conseillé d'arrêter l'extraction à l'instant où le rendement en produit de meilleure qualité soit maximal.

II.4.8. Hydromodule

L'hydro module, h , est le rapport entre le volume du solvant et la masse de solide à extraire. Il est exprimé en m^3/kg (cité dans [14])

L'hydro module crée un gradient de concentration du soluté dans les deux phases, favorisant ainsi sa diffusion vers la phase liquide. Toutefois, il s'est avéré qu'au-delà de certaines valeurs, son influence est peu significative vu que dans ces conditions, la diffusion du soluté ne pourrait pas être freinée par une saturation de la phase liquide où un gradient de concentration insuffisant entre les

deux phases.

II.5.Travaux antérieurs

Plusieurs travaux traitant l'extraction par solvant volatil des matières végétales ont été entrepris dans le département de Génie chimique à l'Ecole Nationale Polytechnique d'El Harrach. On peut résumer quelques idées générales pour les utilisés comme base de données pour le chapitre qui traite de la modélisation.

A.Sari-Bey 1999 [15] : l'auteur a évalué l'influence de quelques paramètres sur le rendement de l'extraction au méthanol des graines de coriandre :

- *Vitesse d'agitation ω* : à une température d'extraction de 20°C et avec un hydromodule de 0.003m³/kg et en variant la vitesse ω de 0 à 500tours/min, l'auteur a constaté que le rendement en extrait augmente avec la vitesse d'agitation.
- *Hydromodule (h)* : en gardant la température d'extraction à 20°C et avec une agitation ω moyenne l'auteur a étudié l'influence de l'hydromodule sur le rendement en extrait. Cette étude a montré une faible variation du rendement en extrait dans l'intervalle d'hydromodule étudié. Ce qui serait dû au fait que les valeurs d'hydromodule utilisées sont suffisamment élevées, de sorte qu'en aucun cas la diffusion du soluté ne peut être freinée par la saturation de la phase liquide ou par un gradient de concentration insuffisant.
- *Température d'extraction* : pour un hydromodule de 0.003m³/kg et une agitation moyenne le rendement en extrait à 40°C été nettement supérieur à celui de 20°C, observa l'auteur

M.M.Zaidi 2001 [16] : l'auteur a étudié l'influence de la granulométrie de la phase solide sur le rendement en extrait lors de l'extraction au méthanol des graines de coriandre, il a constaté que: « La concentration du soluté dans la phase liquide augmente avec la diminution du diamètre moyen des particules solides en raison de l'augmentation de la surface d'échange. »

Bourenane 2004, Amokrane 2002 et Kolai 2004 [17,18,4] : Des travaux ont mis en évidence l'influence du taux d'humidité des particules sur le rendement d'extraction des essences, et ce de deux manière différentes :par ajout d'eau au végétal avant sa mise en contact avec le solvant et par extraction avec un mélange binaire éthanol-eau [4,18]. Ces travaux ont montré qu'en général le rendement en extrait augmente avec la quantité d'eau présente dans le système.

En fin, sur la base des résultats de ces travaux nous avons fixé les paramètre opératoires de notre étude.

II.6.Extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol

II.6.1.Définition du système solide liquide étudié

Dans le cadre de l'établissement d'un modèle théorique ,pour un éventuel usage dans le dimensionnement d'un appareil d'extraction, nous nous sommes intéressés à l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol.

II.6.1.La phase solide

La phase solide étudiée est constituée de graines de coriandre achetées sur le marché local et provenant de la région de Sétif dans le Nord-est algérien.

Notre phase solide a subit des traitements selon l'organigramme d'expériences II.1.suivant :

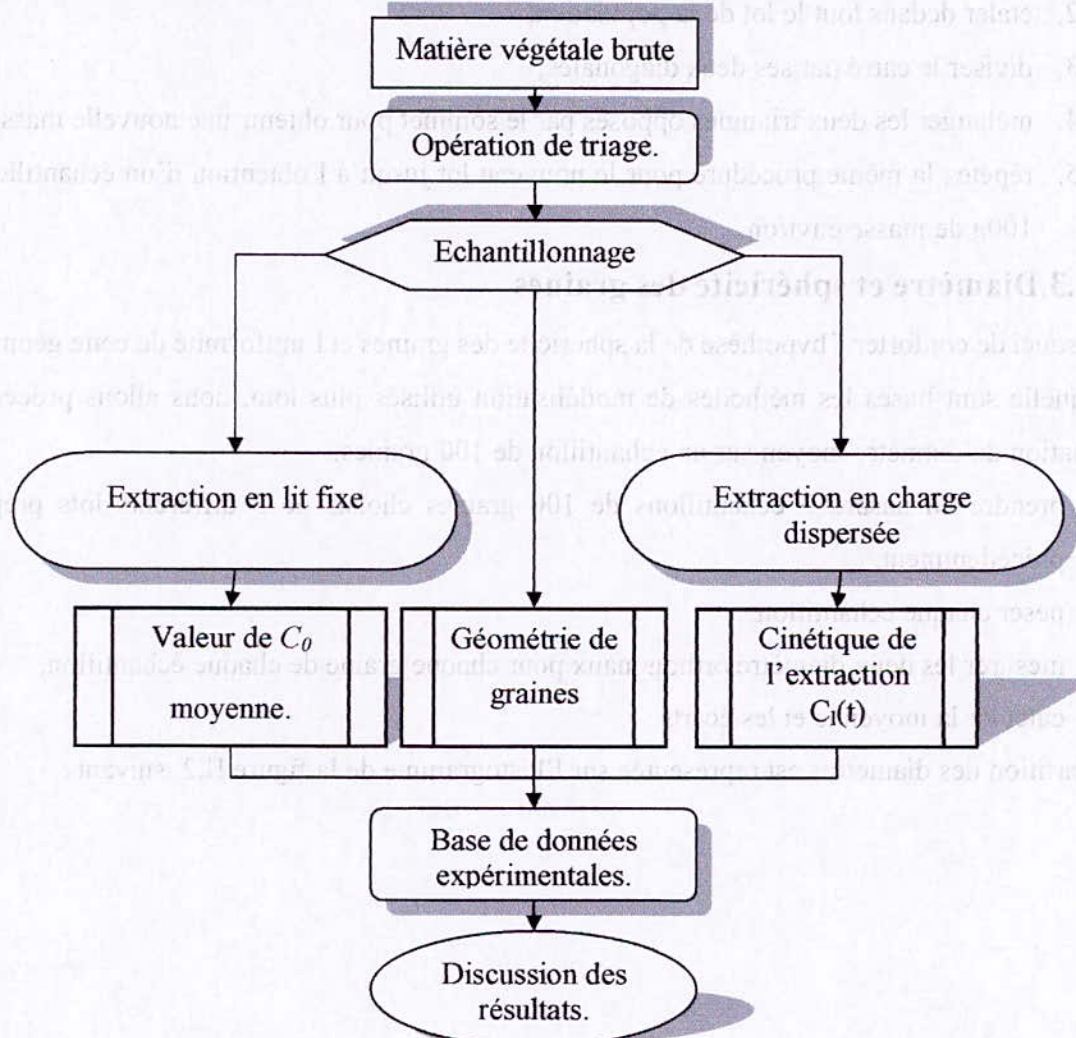


Fig.II.1.organigramme des expériences.

Chapitre II Extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol

Nous avons procédé d'abord à l'étape fastidieuse de triage de 4 kg de graines de coriandre, pour enlever la poussière et les graines cassées et ne garder que les graines entières.

II.6.1.1.Echantillonnage

Afin d'obtenir un échantillon représentatif de toute la population, on a procédé à un échantillonnage aléatoire, ce qui revient à dire que chaque élément de la population mère aura la même chance d'appartenir à un échantillon donné.[19]

II.6.1.2.Procédure

Nous avons suivi la procédure suivante :

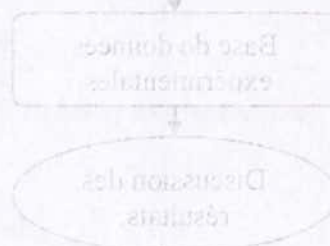
1. Commencer par dessiner un carré,
2. étaler dedans tout le lot de la population,
3. diviser le carré par ses deux diagonales,
4. mélanger les deux triangles opposés par le sommet pour obtenir une nouvelle masse,
5. répétez la même procédure pour le nouveau lot jusqu'à l'obtention d'un échantillon de 100g de masse environ.

II.6.1.3.Diamètre et sphéricité des graines

Par souci de conforter l'hypothèse de la sphéricité des graines et l'uniformité de cette géométrie sur laquelle sont basés les méthodes de modélisation utilisés plus loin, nous allons procéder à l'estimation du diamètre moyen sur un échantillon de 100 graines.

1. prendre au hasard 3 échantillons de 100 graines choisis de 3 différents lots préparés précédemment,
2. peser chaque échantillon,
3. mesurer les deux diamètre orthogonaux pour chaque graine de chaque échantillon,
4. calculer la moyenne et les écarts.

La répartition des diamètres est représentée sur l'histogramme de la figure.II.2. suivant :



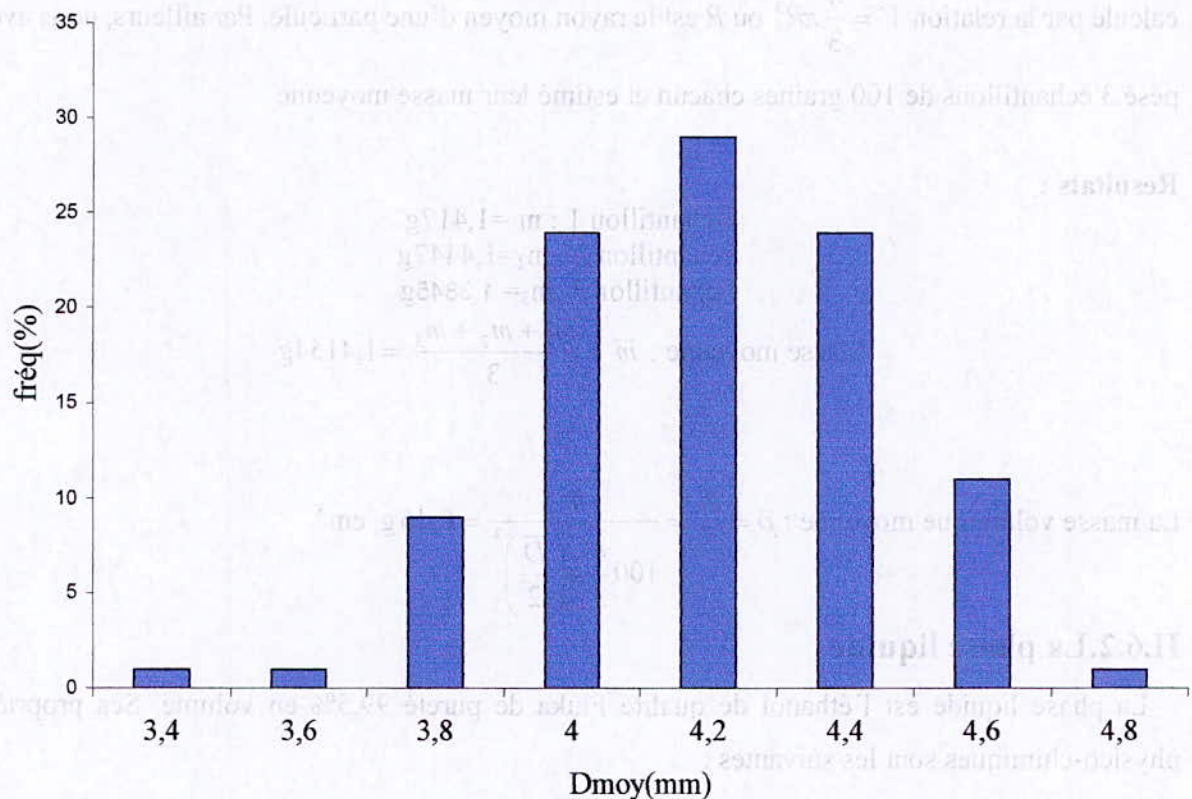


Fig.II.2.Histogramme de répartition des diamètres des graines

L'histogramme obtenu est en forme de cloche avec une concentration autour du diamètre moyen de 4,20mm

Les résultats des mesures montrent une faible variation, l'écart type moyen, dans les deux directions orthogonales de la graine étant estimé à 0,24. Ainsi, nous avons prouvé statistiquement que les graines de coriandre sont des sphères ayant un diamètre s'écartant très peu de la valeur moyenne.

II.6.1.4.Détermination de la masse volumique des graines de coriandre

Pour calculer la masse volumique des graines on va utiliser la relation $\rho = \frac{m}{V}$. Dans notre cas la sphère est la géométrie la plus proche pour décrire une graine, cela implique que le volume V sera

Chapitre II Extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol

calculé par la relation $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ où R est le rayon moyen d'une particule. Par ailleurs, nous avons pesé 3 échantillons de 100 graines chacun et estimé leur masse moyenne.

Résultats :

Echantillon 1 : $m_1=1,417g$

Echantillon 2 : $m_2=1,4447g$

Echantillon 3 : $m_3= 1,3845g$

$$\text{Masse moyenne : } \bar{m} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{3} = 1,4154g$$

$$\text{La masse volumique moyenne : } \bar{\rho} = \frac{\bar{m}}{\bar{V}} = \frac{\bar{m}}{100 \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\bar{D}}{2}\right)^3} = 0,46 \text{ g/cm}^3$$

II.6.2.La phase liquide

La phase liquide est l'éthanol de qualité Fluka de pureté 99,5% en volume. Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

- Température d'ébullition $T_e=78,5^\circ\text{C}$
- Densité $d_{20}^{20}=0,79$
- Indice de réfraction $n_D^{20}=1,362$

II.6.3.Le soluté

Le soluté représente l'extrait récupéré après évaporation du solvant. Il renferme tous les constituants susceptibles d'être solubles dans l'éthanol tel que : les huiles essentielles, les colorants, résinoïdes, cires, acides... etc.[20] .

II.7.Extraction des essences des graines de coriandre en batch agité

L'extraction en batch agité, illustrée sur la figure II.3, est l'opération dans laquelle on effectue le contact intime entre la phase liquide et les particules solides grâce à une bonne agitation dans le réacteur. L'agitation, comme expliqué au § II.4.5, assure une bonne homogénéité de la concentration en phase liquide, en plus, elle diminue l'épaisseur de la couche limite par le mouvement turbulent provoqué.

II.7.1.Procédure

- Dans un ballon à deux cols(voir fig.II.3), verser 100g de graines de coriandre sèches,
- Régler le bain thermostaté à une température de 25°C,
- Faire circuler l'eau dans le réfrigérant à un débit moyen,
- Verser 300ml d'éthanol et mettre l'agitateur en marche à une vitesse d'environ 500t/min
- A l'aide d'une seringue prélever 2ml de solution dans les temps suivant : 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 et 360 minutes, puis à 24heures,30 ,48 et 72heures,
- Préserver les prélèvements(verres de montre) dans un dessiccateur à l'abri de poussière et d'humidité,
- Après l'évaporation de l'alcool peser les verres de montre.

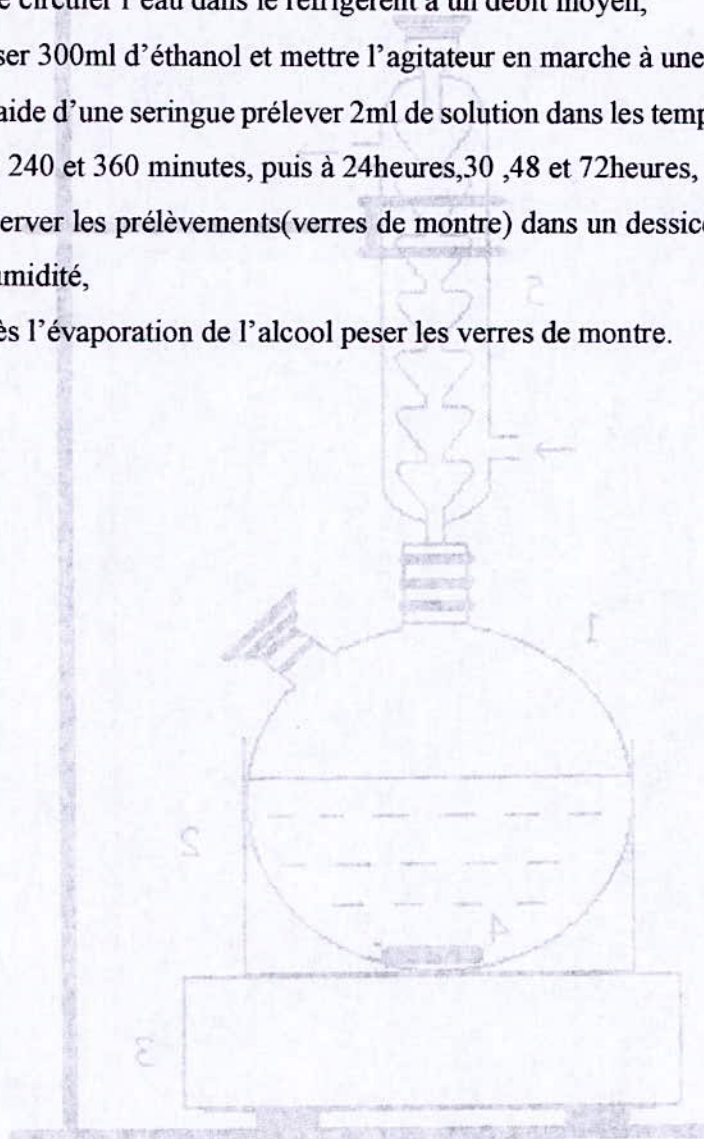
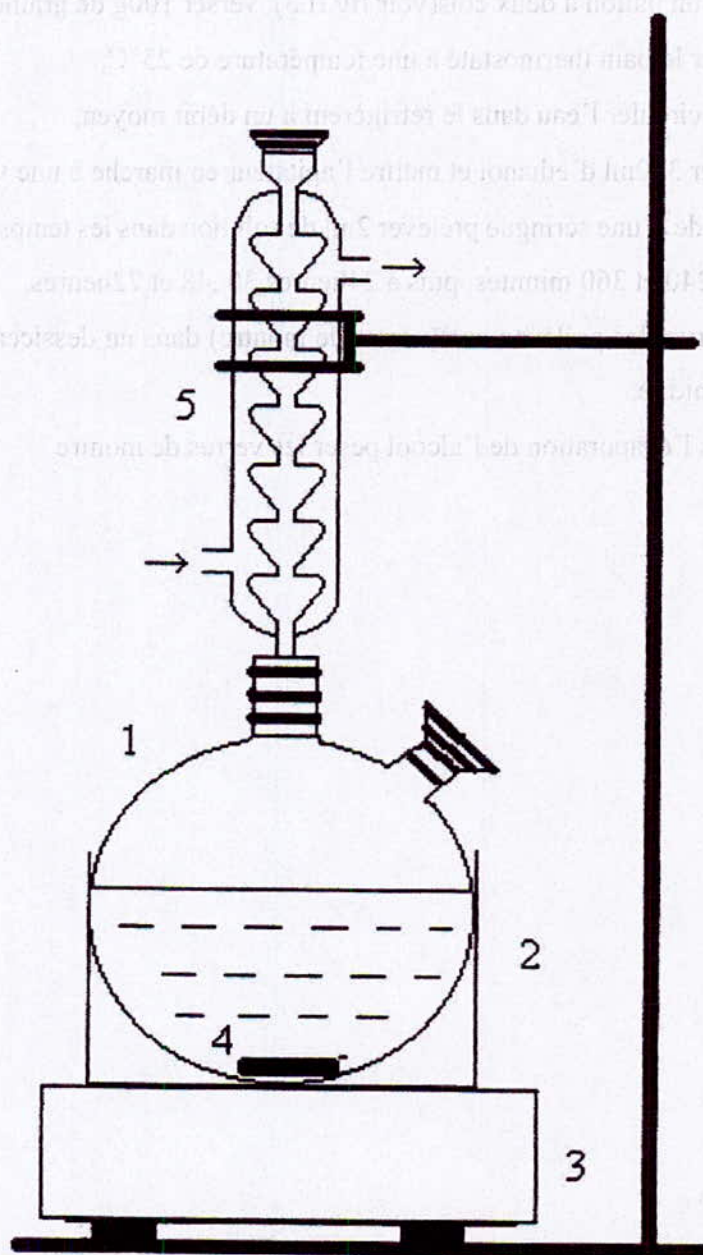


Fig.II.3. Appareillage d'extraction en continu

1 ballon à deux cols
2 bain thermostaté
3 plaque chauffante avec agitation magnétique
4 réfrigérant



FigII.3.Appareillage d'extraction en charge dispersée

- 1 ballon à deux cols
- 2 bain thermostaté
- 3 plaque chauffante avec agitation magnétique
- 4 barreau magnétique
- 5 réfrigérant

II.7.2. Résultats des manipulations

Les résultats obtenus après manipulation sont regroupés dans le graphe de la figure II.4. suivante

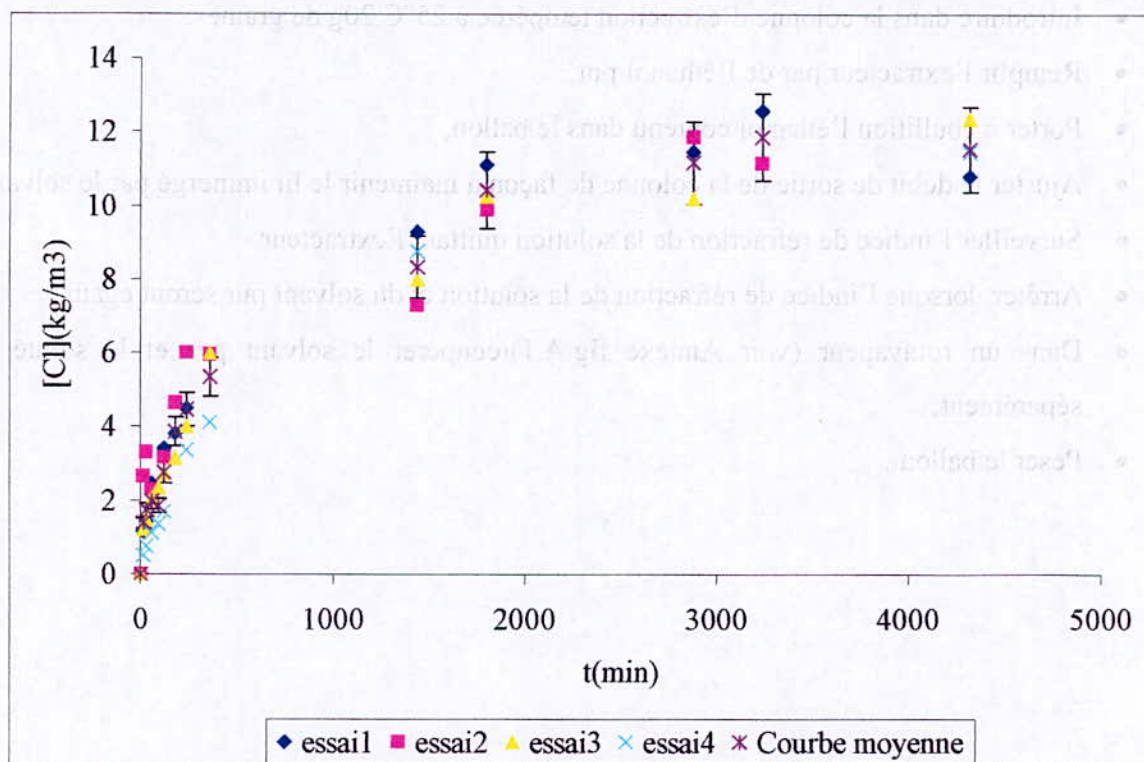


Fig.II.4. Courbes expérimentales de la cinétique d'extraction.

La figure II.4 regroupe les résultats des quatre essais répétés, effectués dans des mêmes conditions opératoires, donnant l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps.

L'ensemble des points expérimentaux décrit une courbe cinétique moyenne tendant vers un palier à partir de 3000min. L'erreur par rapport à la valeur moyenne ne dépasse pas l'intervalle de 10%.

II.8. Extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant

Cette technique d'extraction permettant l'épuisement total du solide est réservé, dans notre cas, à la détermination de la quantité initiale de soluté dans le solide. En effet, on laisse le solvant circuler dans une boucle fermée d'extraction-évaporation-condensation jusqu'à ce qu'il n'y aura pas de soluté, dans le solide, à extraire. La concentration obtenue est exprimée en kilogramme de soluté par kilogramme de matière solide.

II.8.1.Procédure

La figure II.5. ci-jointe décrit le montage nécessaire pour effectuer l'expérience de l'épuisement total, et pour la manipulation on résume la procédure comme suit :

- Introduire dans la colonne d'extraction tempérée à 25°C 20g de graines,
- Remplir l'extracteur par de l'éthanol pur,
- Porter à ébullition l'éthanol contenu dans le ballon,
- Ajuster le débit de sortie de la colonne de façon à maintenir le lit immergé par le solvant,
- Surveiller l'indice de réfraction de la solution quittant l'extracteur
- Arrêter lorsque l'indice de réfraction de la solution et du solvant pur seront égaux,
- Dans un rotavapeur (voir Annexe fig.A.1) récupérer le solvant pur et le soluté sec séparément,
- Peser le ballon .

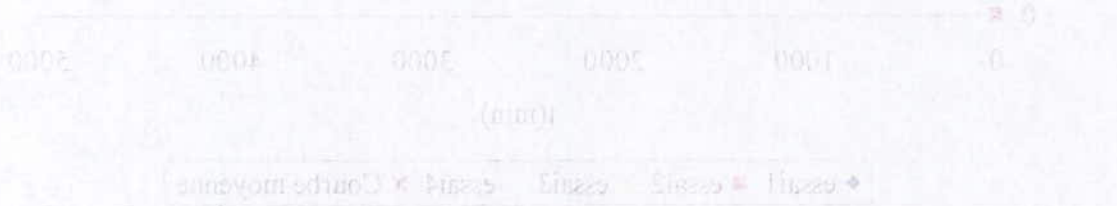


Fig.II.4: Courbe expérimentale de la cinétique d'extraction.

La figure II.5. ci-jointe décrit le montage nécessaire pour effectuer l'expérience de l'épuisement total, et pour la manipulation on résume la procédure comme suit :

L'ensemble des points expérimentaux décrit une courbe cinétique moyenne tendant vers un plateau à partir de 3000min. L'erreur par rapport à la valeur moyenne ne dépasse pas 1 intervalle de

10%.

II.8.Extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant

Cette technique d'extraction permet d'obtenir une extraction totale du solide en continu. La détermination de la quantité initiale de solide dans le solide (en effet, on laisse le solvant circuler dans une boucle d'extraction-évaporation-condensation jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de solide dans le solide à extraire. La concentration obtenue est exprimée en pourcentage de solide par kilogramme de matière solide.

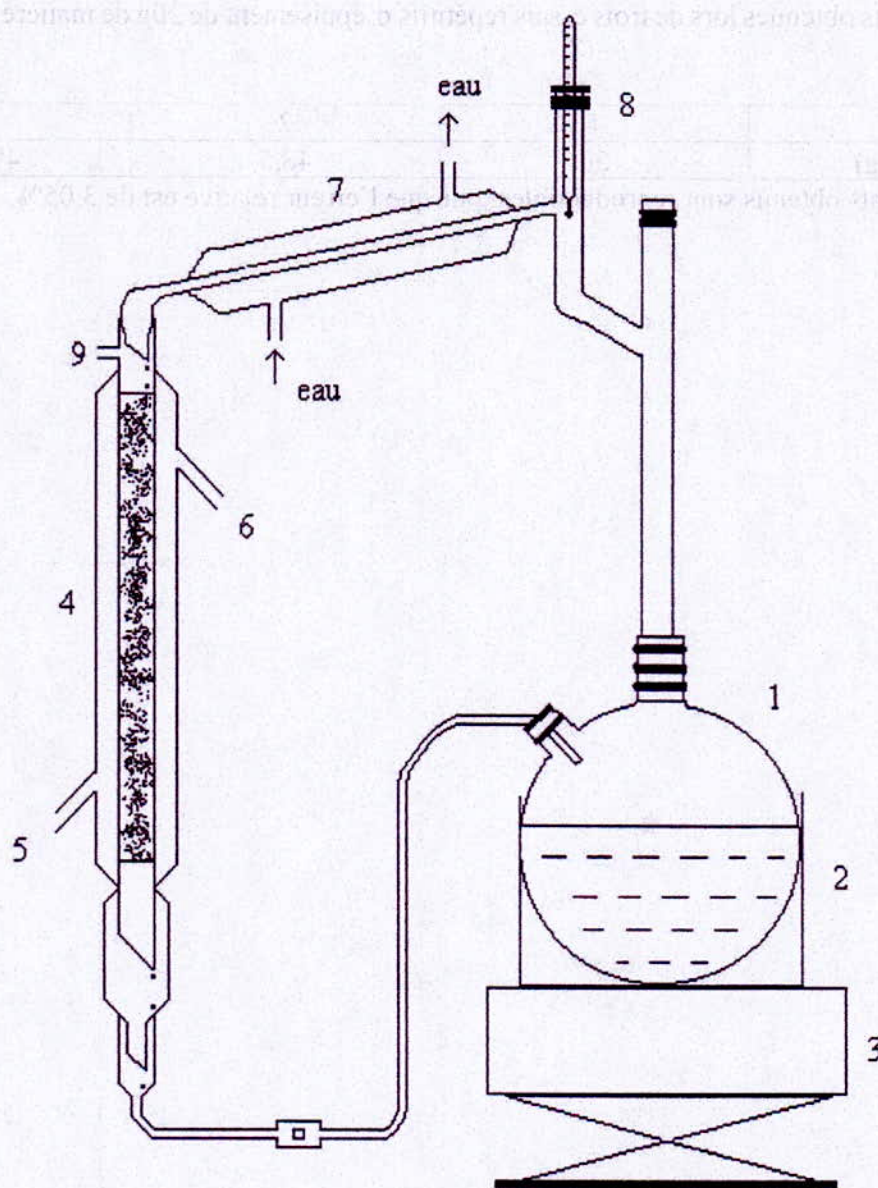


Fig.II.5.Appareillage de l'extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant.

1 Ballon, 2 Chauffe ballon, 3 Support, 4 Colonne d'extraction, 5 Arrivée d'eau à 25°C, 6 Sortie d'eau, 7 Réfrigèrent, 8 Thermomètre, 9 Prise d'air

Chapitre II Extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol

II.8.2.Résultats

Les résultats obtenus lors de trois essais répétitifs d'épuisement de 20g de matière végétale sont comme suit :

N°d'essai	1	2	3
$C_0(10^{-3} \text{ kg/kg})$	50	48,5	49,05

Les résultats obtenus sont reproductibles, puisque l'erreur relative est de 3,05%.

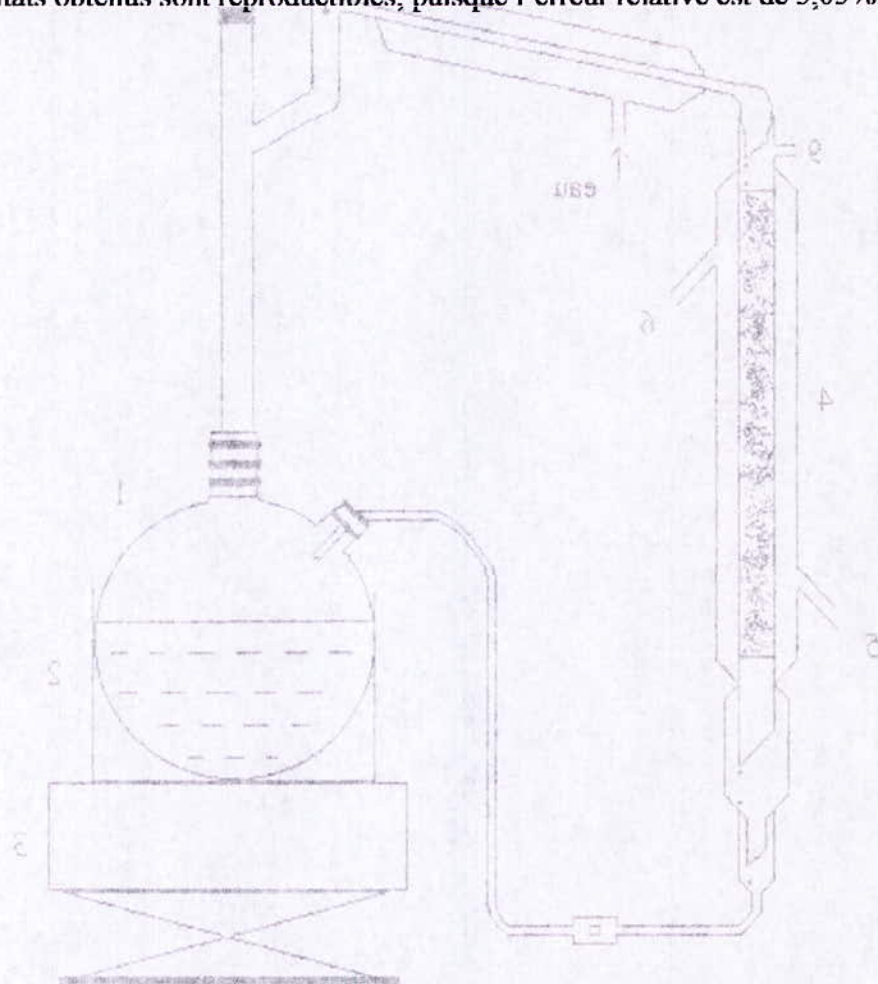


Fig.11.2.Appareillage de l'extraction en lit fixe avec circulation continue du

solvant.

1 Ballon, 2 Circuit ballon, 3 Bain d'extraction, 4 Arrivée d'eau à 25°C, 5 Colonne d'extraction, 6 Réfrigérant, 7 Régulateur, 8 Thermomètre, 9 Prise d'air

Symbole	Unité	Définition principale
t	s	Temps
R	m	Rayon moyen des particules
N	kg m^{-3}	Plus de transfert de chaleur pour l'évaporation
ρ	kg m^{-3}	Densité de flux de diffusion pour le solide
Γ	kg m^{-2}	Densité de flux de transfert pour l'évaporation
C	kg m^{-3}	Concentration du solide dans la phase liquide
V	m^3	Vitesse moyenne de la phase
R_n	kg m^{-2}	Flux de chaleur
R_s	kg m^{-2}	Flux de masse
R_c	kg m^{-2}	Flux de chaleur en direction du solide
R_d	kg m^{-2}	Flux de diffusion
D	m	Coefficient de diffusion
γ	adimensionnel	Paramètre de diffusion
C_s	kg m^{-3}	Concentration du solide dans la phase liquide
C_c	kg m^{-3}	Concentration initiale du solide dans la phase liquide
$C(x, t)$	kg m^{-3}	Concentration du solide dans la phase liquide en fonction de l'espace et du temps
$M(t)$	kg	Masse totale du solide dans la phase liquide en fonction du temps
$M(t, x)$	kg	Masse totale du solide dans la phase liquide en fonction de l'espace et du temps
α	-	Rapport entre le volume de la phase solide et le volume de la phase liquide
β	kg kg^{-1}	Débit massique de transfert de chaleur
δ	-	Épaisseur de la phase solide
A	m	Area de la surface de la phase solide
E	s	Coefficient d'absorption de la phase solide
N	kg	Masse totale de la suspension (solide + liquide)
λ	-	Masse de la phase solide rapportée à la masse totale de la suspension
C_s	kg kg^{-1}	Concentration en masse par volume de la phase liquide
C_c	kg kg^{-1}	Concentration en masse par volume de la phase solide
C	kg kg^{-1}	Concentration en masse par volume de la phase liquide
D	m^2	Coefficient de diffusion en direction du solide

Chapitre III

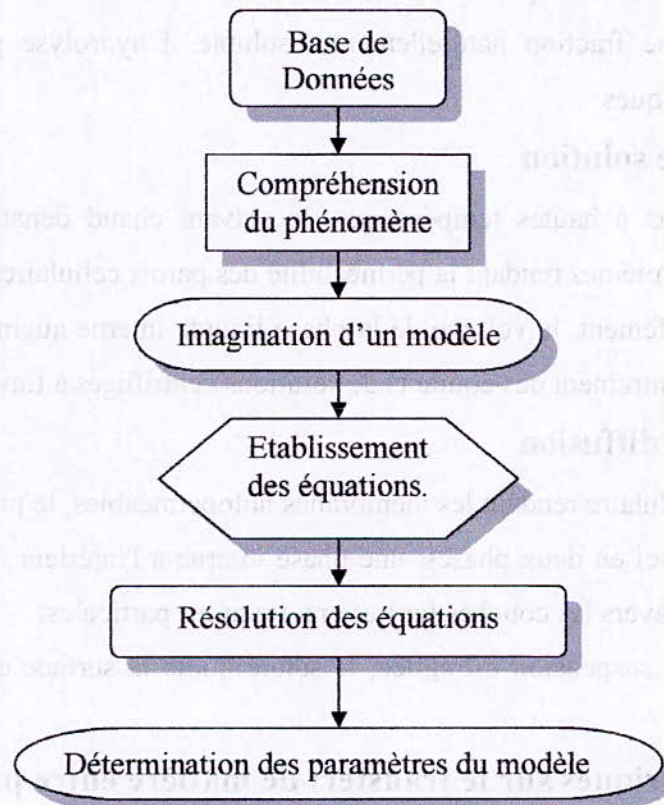
Modélisation

Principaux symboles et notations utilisés dans le Chapitre III et IV

Symbole	Unité	Signification physique
t	s	Temps
R	m	Rayon moyen des particules
N_i	$\text{Kg/m}^2\text{s}$	Flux de transfert de matière pour l'espèce i
J_i	$\text{Kg/m}^2\text{s}$	Densité de flux de diffusion pour l'espèce i
T_i	$\text{Kg/m}^2\text{s}$	Densité de flux de transport pour l'espèce i
C_i	Kg/m^3	Concentration du constituant i
V	m/s	Vitesse moyenne locale
E_n	Kg/s	Flux entrant
S_o	Kg/s	Flux sortant
R_e	Kg/s	Flux de génération ou de disparition
A_c	Kg/s	Flux d'accumulation
D	m^2/s	Coefficient de diffusion
y	Indice	Phase solide et/ou liquide.
C_y	Kg/m^3	Concentration du soluté dans la phase y
C_{y0}	Kg/m^3	Concentration initiale du soluté dans la phase y
$C_y(\infty)$	Kg/m^3	Concentration du soluté dans la phase y après un temps infini
$M_y(t)$	Kg	Masse totale du soluté dans la phase y après un temps t
$M_y(\infty)$	Kg	Masse totale du soluté dans la phase y après un temps infini
α	--	Rapport entre le volume de la phase solide et le volume de la phase liquide
$\dot{m}$	kg/kg s	Débit massique de transfert de soluté exprimé en masse de soluté par masse de solide
A	m^2	Aire d'échange de la phase solide
K	s^{-1}	Coefficient global de transfert de matière
M	kg	Masse totale de la suspension(solide-liquide)
s	--	Masse de la phase solide rapportée à la masse totale de la suspension
C_y^K	kg/kg	Concentration en masse par masse du soluté dans la phase y exprimé par le coefficient de transfert de matière.
C_y^D	kg/kg	Concentration en masse par masse du soluté dans la phase y exprimé par le coefficient de diffusion
ρ	kg/m^3	Masse volumique du solvant
D^∞	m^2/s	Coefficient de diffusion au temps longs

Le but que nous avons fixé nous a imposé une méthode d'opérer bien définie, en effet, l'extraction Solide-Liquide est une opération unitaire présente pratiquement dans toutes les industries chimiques commençant par l'agro-alimentaire jusqu'à la pétrochimie, ce qui fait d'elle un procédé très important. Dans ce cadre, le devoir de l'ingénieur en génie chimique est de dimensionner les appareillages utilisés dans ce procédé pour un éventuel usage en industrie. Le problème est de déterminer les paramètres primordiaux pour les calculs des équipements. Pour arriver à cela, il faut réduire le phénomène naturel, régissant l'extraction, en équations mathématiques, ce qui est communément connu chez les ingénieurs par la « modélisation ». Mais il faut noter que dans ce document, on se restreint uniquement à la partie modélisation et non pas le dimensionnement.

Donc pour bien organiser notre travail, on a établi l'organigramme de modélisation suivant :



III.1. Processus de transfert de matière

L'objectif de cette partie de l'étude est de mettre en modèle l'extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol en charge dispersée.

III.1.1. Mécanisme de l'extraction solide-liquide [10]

Les mécanismes d'extraction et leurs importances relatives varient largement selon la nature

du produit traité. On peut toutefois schématiser le déroulement de l'extraction comme suit:

III.1.1.1.Phase initiale[10]

Sorption du solvant dans la phase solide

Un gonflement des particules est observé, témoignant d'une sorption du solvant dans la phase solide. Cette sorption est provoquée par les forces osmotiques, les forces de capillarité et de solvation des ions des cellules.

Lessivage

Une certaine proportion du soluté contenu dans les cellules blessées durant les diverses manipulations du produit ou se situant sur la surface du solide, est directement extraite par le lessivage.

Dissolution des composés solubles

A cette dissolution des composés déjà solubles, s'ajoute très souvent une solubilisation, après hydrolyse, d'une fraction naturellement insoluble. L'hydrolyse peut être de nature chimique ou enzymatiques.

Courants de solution

Pour les extractions à hautes températures, le solvant chaud dénature les cellules par coagulation des lipoprotéines rendant la perméabilité des parois cellulaires de moins en moins sélective. Par réchauffement, le volume de la phase liquide interne augmente, donnant lieu à des surpressions qui entraînent des courants de solutions centrifuges à travers les pores.

III.2.2.Période de diffusion

La dénaturation cellulaire rendant les membranes holoperméables, le processus de diffusion peut avoir lieu. Celui-ci en deux phases: une phase interne à l'intérieur de la phase solide et une phase externe à travers les couches limites entourant les particules.

Dans la mesure où la suspension est agitée, le soluté quitte la surface externe de la couche limite par convection.

III.3.Notions théoriques sur le transfert de matière entre phases

Plusieurs théories et modèles ont été développés pour expliquer le processus de transfert de matière entre phases. Toutes ces théories admettent un équilibre interfacial et supposent une résistance nulle à l'interface.

Nous distinguons trois classes de théories :

- Les modèles de film,
- Les théories de la pénétration,

- La théorie de la couche limite.

La plus intéressante pour notre cas est la théorie de la **Couche limite**. En effet, les auteurs de cette théorie supposent ce qui suit : « Lorsque un solide est placé dans un courant fluide en écoulement turbulent, il se développe une couche au voisinage du solide, dans laquelle l'écoulement du film est laminaire. La diminution de la vitesse d'écoulement est due aux forces de frottement de fluide et la particule solide. La résistance au transfert de matière est localisée dans cette couche en écoulement laminaire ».

III.3.1. Diffusion dans les solides poreux

La diffusion poreuse peut s'effectuer par l'un des trois processus suivant :

- Diffusion ordinaire,
- Diffusion surfacique,
- Diffusion de Knudsen.

Si les pores sont de grande taille ou si le liquide diffuse par les orifices, alors la diffusion est ordinaire, dite aussi moléculaire, résultante du mouvement aléatoire des molécules.

Si les molécules adsorbées sur une surface solide présentent une très grande mobilité. Le transfert de matière par mouvement moléculaire sur la surface est appelé diffusion surfacique. La diffusion surfacique se produit dans le sens des concentrations décroissantes sur la surface.

La diffusion de Knudsen a lieu lorsque la probabilité de choc entre les molécules et parois des pores est supérieure à la probabilité de choc entre molécules.

III.3.2. Présentation du premier modèle

Le modèle que nous allons présenter est basé sur le mécanisme de transfert de matière d'une phase solide vers une solution parfaitement agitée.

Le soluté à extraire est renfermé à l'intérieur des particules solides qui ont une forme sphérique, et supposé uniformément réparti.

Afin de décrire le processus de transfert de matière, nous utiliserons plusieurs hypothèses simplificatrices:

- Les particules solides sont assimilées à des sphères de distance radiale caractéristique R , et reste constante durant l'extraction,
- La masse volumique du solide reste constante durant toute l'opération d'extraction, La température est constante,
- L'extrait sera considéré comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes, [21]
- La répartition initiale du soluté dans le solide est considérée comme étant uniforme,

- A l'interface l'équilibre thermodynamique est atteint quasi-instantanément
- En prenant en considération la symétrie du problème, la concentration du soluté ne dépend que de la variable spatiale (r) et du temps [22].
- Le solvant est parfaitement agité, d'où une résistance au transfert côté liquide négligeable, et la vitesse de processus d'extraction est régie uniquement par la diffusion dans le solide.
- Le coefficient de diffusion est supposé constant durant tout le processus d'extraction.

III.3.3. Bilan de matière

Soit un système quelconque, et soit i l'espèce à laquelle nous nous intéressons et v_i sa vitesse de déplacement.

La densité du flux de transfert de constituant i est donnée par la relation suivante :

$$N_i = J_i + T_i \quad \text{III.1}$$

$$N_i = -D \text{grad}(C_i) + C_i v \quad \text{III.2}$$

Où J_i représente la densité de flux de diffusion, T_i la densité de flux de transport, C_i la concentration du constituant i .

La vitesse moyenne locale v de l'écoulement est exprimée par la relation suivante :

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n C_i v_i}{\sum_{i=1}^n C_i}$$

Isolons un volume (V) du solide, limité par une surface S invariante dans le temps et soit n le vecteur unitaire de la normale à la surface orientée vers l'extérieur.

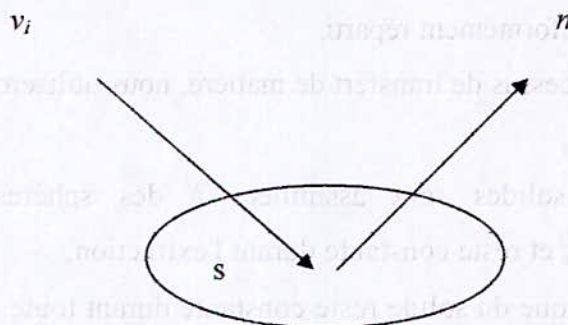


Figure III.1. Volume V du solide.

Le bilan de matière s'écrit alors :

$$En - So \pm Re = Ac \quad \text{III.3}$$

Où

En: flux entrant ;

So : flux sortant,

Re : génération (+), disparition (-)

Ac : accumulation.

Or

$$En - So = - \int_s n(C_i v_i) dS \quad \text{III.4}$$

En supposant qu'il n'y a pas de réaction chimique ($Re=0$)

$$Ac = \int_v \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad \text{III.5}$$

L'équation de bilan devient:

$$\int_s n C_i v_i dS = \int_v \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad \text{III.6}$$

En remplaçant l'intégrale de surface par l'intégrale de volume par application du théorème de Green Ostrogradsky, l'équation s'écrit :

$$- \int_v \text{div}(C_i v_i) dV = \int_v \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad \text{III.7}$$

Ou encore

$$- \text{div} N_i = \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

Dans le cas, où le déplacement de i dû à la diffusion seule, l'équation s'écrit :

$$- \text{div}(D \text{grad} C_i) + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad \text{III.8}$$

III.3.4.L' équation de continuité dans le cas d'une sphère

Soit C la concentration de l'espèce diffusante. En coordonnées sphériques r , θ et φ et en absence de réaction chimique, l'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right) \quad \text{III.9}$$

Si on admet, que le coefficient de diffusion est indépendant des coordonnées spatiales et que la diffusion est radiale l'équation (III.9) devient :

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) \quad \text{III.10}$$

En posant

$$u = r \cdot C \quad \text{III.11}$$

Nous aboutissons à la relation suivante:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad \text{III.12}$$

III.3.5. Conditions aux limites

Compte tenu du modèle que nous proposons et des conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placées, les conditions aux limites sont traduites par les relations suivantes :

- A l'état initial

$$t = 0 \quad \forall r < R \quad C_s(r, 0) = C_{s0} \quad \text{et} \quad C_l(0) = 0$$

- Au centre de la particule la concentration du soluté est maximale du fait de la symétrie :

$$r = 0 \quad \forall t > 0 \quad \frac{\partial C_s(t, 0)}{\partial r} = 0$$

- A l'interface, il y a un équilibre des concentrations.

$$C_s(t, R) = P C_l(t) \quad \text{Où } P \text{ est le coefficient de partage}$$

- A l'interface nous considérons l'égalité des débits massiques du soluté sortant des pores du solide et entrant dans la phase liquide.

$$r = R \quad \forall t \quad -3D_s \frac{\partial C_s}{\partial r} = R \frac{\partial C_l}{\partial t}$$

III.3.6. Résolution des équations de transfert de matière

Le système d'équations développé précédemment peut être résolu par différentes méthodes :

- La méthode de séparation des variables,
- transformée de Laplace,
- méthode des différences finies.

Plusieurs solutions ont été rapportées dans la bibliographie [23] selon le sens de transfert et le domaine du temps. Au voisinage de l'équilibre on parlera de temps longs et au début du processus, c'est-à-dire, bien loin de l'équilibre on parlera des temps courts.

Parmi les solutions proposées de l'équation de transfert de matière, nous citons :

1. La solution générale pouvant être appliquée quelque soit le sens de transfert du soluté : de la solution vers une sphère initialement exempte de soluté ou de la sphère vers un solvant initialement pur:

$$\frac{C_s(t, r)}{C_s(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \frac{R}{r} e^{-Dq_n^2 t/R^2} \frac{\sin(q_n r/R)}{\sin(q_n)} \quad \text{III.13}$$

2. La solution correspondante au transfert dans le sens liquide → solide dans les temps longs écrite en fonction de la masse totale de soluté dans la sphère à l'instant t rapportée à la même masse après un temps infini et en remplaçant $r=R$ dans (III.13) :

$$\frac{M_s(t)}{M_s(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)e^{-Dq_n^2 t/R^2}}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \quad \text{III.14}$$

Avec

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2}$$

Et α , donné par l'équation : $\frac{M_s(\infty)}{M_i(0)} = \frac{1}{1+\alpha}$ III.14.bis

Nous pouvons aussi déterminer α par les grandeurs à l'équilibre par les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{V_l}{P \frac{4}{3} \pi R^3} \quad \text{où} \quad P = \frac{C_s(\infty)}{C_l(\infty)} : \text{Coefficient de partage}$$

3- La solution correspondante au transfert dans le sens solide → liquide dans les temps longs en fonction des mêmes variables précédentes et pour la même condition :

$$\frac{M_i(t)}{M_i(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha'(\alpha'+1)e^{-Dq_n^2 t/R^2}}{9+9\alpha'+q_n^2\alpha'^2} \quad \text{III.15}$$

Pour $r = R$

Où α' est défini par la relation suivante :

$$\frac{3M_s(\infty)}{4\pi R^3 C_0} = \frac{1}{1+1/\alpha'}$$

* comme cas particulier, nous utilisons un logiciel nommé « EXDIF » qui utilise la même solution précédente en faisant tendre α' vers l'infini mais en tenant compte de l'ensemble des termes de la somme :

$$\frac{M_i(t)}{M_i(\infty)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-Dq_n^2 t/R^2}}{n^2} \quad \text{III.15.bis}$$

Pour les temps courts le même auteur [23] propose l'utilisation de l'équation suivante :

$$\frac{M_t(t)}{M_t(\infty)} = 6 \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{ierfc} \frac{nR}{\sqrt{(Dt)}} \right] - 3 \frac{Dt}{R^2} \quad \text{III.16}$$

En négligeant le deuxième terme du second membre devant sa racine et l'apport de la Série, l'équation (III.16) s'écrit donc :

$$\frac{M_t(t)}{M_t(\infty)} = 6 \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad \text{III.17}$$

III.4. Présentation du deuxième modèle

La représentation de notre deuxième modèle repose sur le fait que le transfert de matière s'effectue par convection dans la phase liquide à cause du mouvement d'agitation. Par bilan de matière on écrit que :

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = -kA(C_s - C_l)$$

$\dot{m}$: Débit massique de transfert du soluté (kg/kg s)

A : aire d'échange de la phase solide, (m²)

C_s : Concentration de la phase solide en soluté (kg/kg)

C_l : Concentration de la phase liquide en soluté (kg/kg)

k : coefficient global de transfert de matière. (s⁻¹m⁻²)

Si l'on considère que le volume de la phase solide ne varie pas, la variation de concentration de cette phase en soluté est proportionnelle à sa variation de masse et l'on peut écrire:

$$\frac{dC_s}{dt} = -k'A(C_s - C_l) \quad \text{(III.A)}$$

Les constantes k' et A étant pratiquement impossibles à déterminer séparément, autant les globaliser en une seule constante $K=k'A$, dès lors

$$\frac{dC_s}{dt} = -K(C_s - C_l) \quad \text{(III.B)}$$

Il est difficile de déterminer dans ces différentes étapes laquelle constitue le facteur limitant la vitesse d'extraction.

Ce facteur limitant varie d'un produit à l'autre, et peut changer en fonction notamment de la taille des particules, même à l'intérieur d'un même produit. Selon Huige et Westermann (1975) qui se sont intéressées à l'extraction du malt de brasserie, la dispersion du soluté dans le solvant est très rapide et ne constitue jamais le facteur limitant. Néanmoins, dans le cas de l'extraction du sucre de betteraves, le facteur limitant résiderait, selon Génie(1975) dans la

diffusion du saccharose à travers la couche limite d'écoulement laminaire de l'eau d'extraction appliquée à la surface des cossettes. Meddings et Potter (1971) cités par Huïge et Westermann (1975) ont montré que lors du brassage, les étapes limitant la vitesse d'extraction étaient la "saccharification" de l'amidon et la diffusion des sucres solubles vers l'extérieur des particules lorsque celles-ci sont de taille réduite. Au contraire, dans le cas des grosses particules, le facteur limitant se trouve dans la diffusion de l'eau de brassage, à l'intérieur des particules.[10]

III.4.1. Hypothèses simplificatrices

Les calculs qui suivent impliquent les hypothèses simplificatrices de départ suivante:

- la phase initiale achevée, on se trouve en phase de diffusion,
- le processus limitant est le processus de diffusion et non celui de solubilisation,
- le coefficient de partage du soluté entre les deux phases est égal à l'unité,
- la perte de masse de la phase solide consécutive à la diffusion de matière sèche est compensée par un gain de masse équivalent de solvant migrant dans la phase solide,

III.4.2. Développement mathématique

Soient C_s et C_l les concentrations (en masse par masse) d'un soluté respectivement dans la phase solide et dans la phase liquide.

Conformément à ce que nous avons écrit précédemment (III.B):

$$dC_s = -K(C_s - C_l)dt \quad (\text{III.18})$$

Soient « M » la masse totale de la suspension et « s » la masse de la phase solide rapportée à la masse totale de la suspension.

« C_0 » la concentration initiale de soluté dans la phase solide, un bilan matière permet d'écrire:

$$sMC_0 = sMC_s + (1-s)MC_l \quad (\text{III.19.i})$$

D'où l'on tire

$$C_l = \left[\frac{s(C_0 - C_s)}{1-s} \right] \quad (\text{III.19.ii})$$

La combinaison des équations (III.18), (III.19.i) et (III.19.ii) donne:

$$\begin{aligned} dC_s &= -K \left[C_s - \frac{s(C_0 - C_s)}{1-s} \right] dt \\ &= \frac{-K}{(1-s)} (C_s - sC_0) dt \end{aligned}$$

$$\int_{C_0}^{C_s} \left(\frac{dC_s}{C_s - sC_0} \right) = \ln \frac{(C_s - sC_0)}{C_0(1-s)} = - \left(\frac{K}{1-s} \right) t \quad (\text{III.20.i})$$

En définitive,

$$C_s(t) = C_0 \left[s + (1-s) * e^{-\left(\frac{K}{1-s}\right)t} \right] \quad (\text{III.20.ii})$$

L'équation (II.19.ii) permet d'en déduire l'évolution au cours du temps de la concentration en soluté de l'extrait liquide:

$$C_I(t) = sC_0 \left[1 - e^{-\left(\frac{K}{1-s}\right)t} \right] \quad (\text{III.21})$$

Cette dernière équation est souvent vérifiée expérimentalement et peut s'écrire sous la forme plus condensée:

$$C_l(t) = C_l(\infty)(1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{III.22})$$

A la fin, il suffit de déterminer la courbe expérimentale et la valeur de $C_1(\infty)$ pour en déduire, par calcul, la valeur de λ qui n'est d'autre que $\frac{K}{1-s}$.

II.5.Relation entre D et K

Les équations III.15 et III.17 donnent la possibilité de trouver une relation entre le coefficient de diffusion D (1^{er} modèle) et le coefficient de transfert de matière K (2^{er} modèle), mais il ne faut pas oublier que l'équation III.15 est valable pour les temps longs et III.17 est valable pour les temps courts par contre III.22 (2^{er} modèle) est valable pour tout le domaine du temps.

La discontinuité du domaine de temps dans les solutions des équations différentielles du 1^{ème} modèle nous ramène à trouver deux coefficients de diffusion l'un pour les temps courts et l'autre pour les temps longs. Donc, en se basant sur le principe de conservation de matière appliqué au transfert du soluté de la particule solide vers le solvant, nous obtenons la relation suivante :

A l'interface $r-R$:

Le flux de transfert de matière par convection *Le flux de transfert de matière par diffusion.*

(Phase liquide) (Phase solide)

$$N_i(\text{convection}) = N_i(\text{diffusion})$$

1. le premier cas pour les temps longs :

$$C_l^K(t) = sC_0 \left(1 - e^{\frac{-K}{1-s}t} \right), \text{ en (kg/kg) } \{1\}$$

Où $C_l^K(t)$ et la concentration de la phase liquide en soluté exprimée en fonction du coefficient de transfert de matière K .

$$C_l^D(t) = C_l^D(\infty) \left[1 - \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+\alpha^2 q_1^2} e^{\frac{-Dq_1^2}{R^2}t} \right], \text{ en (kg/m}^3\text{) } \{2\}$$

Où $C_l^D(t)$ et la concentration de la phase liquide en soluté exprimée en fonction de coefficient de diffusion D . Constatez qu'on a réduit la somme de la relation III.15 à un simple membre en prenant $n=1$ cela est justifié par le fait que l'apport des autres termes de la somme est négligeable devant l'apport du premier terme.

Pour obtenir des unités homogènes, c'est-à-dire des (kg/kg) ou bien (kg/m³), on va diviser les deux termes de l'équation {2} par ρ , la masse volumique du solvant, on aura :

$$\frac{C_l^D(t)}{\rho} = \frac{C_l^D(\infty)}{\rho} \left[1 - \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+\alpha^2 q_1^2} e^{\frac{-Dq_1^2}{R^2}t} \right] \text{ En (kg/kg) } \{2.\text{bis}\}.$$

Pour trouver une relation entre D et K , nous allons égaliser entre {1} et {2.bis} ce qui nous fait supposer :

- Pour que les deux expressions soient égales lorsque t tend vers l'infini il faut que les termes en exponentiels soient égaux, car c'est le terme en exponentiel qui est le plus dominant aux temps longs.

Alors :

$$-\frac{Dq_1^2}{R^2} = -\frac{K}{1-s}$$

Cela implique :

$$D^\infty = \frac{KR^2}{q_1^2(1-s)} \quad \{3\}$$

2. Deuxième cas, temps courts :

Pour ce cas, nous allons utiliser la solution III.21 qui est la plus adéquate. On a :

$$C_l^D(t) = 6C_l^D(\infty) \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad \{4\}$$

Donc en égalisant {4} et {1}, on peut facilement déterminer D graphiquement (voir chapitre 4).

remarque : on remarque que {4} est écrite en fonction de concentration, alors que III.15 est exprimée par un rapport de masse, en effet on peut permuter entre ces deux formes de

III.15 car les deux rapports $\left(\frac{C_I^D(t)}{C_I^D(\infty)} \right)$ et $\left(\frac{M_I(t)}{M_I(\infty)} \right)$ sont égaux.

$$\left(\frac{C_I^D(t)}{C_I^D(\infty)} \right) = \left(\frac{M_I(t)}{M_I(\infty)} \right) = \left(\frac{w_I(t)}{w_I(\infty)} \right) = \left(\frac{w_I(t)}{w_I(\infty)} \right) = \left(\frac{w_I(t)}{w_I(\infty)} \right)$$

On $C_I^D(t)$ est la concentration de la phase liquide en soluté exprimée en fonction de concentration de diffusion x . On remarque qu'on a écrit la somme de la relation II.15 à un simple membre en prenant $w_I(t)$ car c'est facile par le fait que l'apport des autres termes de la somme est négative (le devant l'apport du premier terme).

Pour obtenir des unités homogènes, c'est-à-dire des (kg/kg) ou bien (kg/m³) on va donner les deux termes de l'équation (13) par w_I la masse volumique du solvant, on aura :

$$\left(\frac{C_I^D(t)}{C_I^D(\infty)} \right) = \left(\frac{M_I(t)}{M_I(\infty)} \right) = \left(\frac{w_I(t)}{w_I(\infty)} \right) = \left(\frac{w_I(t)}{w_I(\infty)} \right) = \left(\frac{w_I(t)}{w_I(\infty)} \right)$$

Pour passer une relation entre II.15 et II.16, nous allons évaluer entre II.1 et II.2, ce qui nous fait supposer :

Puis que les deux expressions sont égales, on peut donc dire l'équation II.16 que les termes en exponentielle sont égaux, car c'est la même en exponentielle que est le plus dominant aux temps longs.

$$\text{Alors } \frac{C_I^D(t)}{C_I^D(\infty)} = \frac{w_I(t)}{w_I(\infty)}$$

$$\text{Cela implique : } \frac{C_I^D(t)}{C_I^D(\infty)} = \frac{w_I(t)}{w_I(\infty)} \quad (13)$$

On remarque que les termes

pour ces cas, nous allons utiliser la relation II.12 qui est la plus adaptée, car :

$$C_I^D(t) = w_I(t) \left(\frac{M_I(t)}{M_I(\infty)} \right) \quad (14)$$

En fait en utilisant (4) et (1), on peut facilement déterminer la dépendance (voir figure

L'adaptation des deux modèles à l'extraction des essences de graines de carduus par l'échantillon nous a permis de simuler l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps.

IV.1. Simulation par le premier modèle

Pour le premier modèle, nous avons établis les équations donnant l'évolution de la concentration de soluté dans la phase liquide en fonction du temps dans deux domaines de temps :

- Temps courts : définis comme étant les premiers instants de l'extraction.
- Temps longs : définis comme étant les instants où la cinétique d'extraction approche de son équilibre.

Chapitre IV

IV.1.1. Détermination des coefficients de diffusion

- La valeur du coefficient de diffusion pour les temps courts est déterminé en

Simulation et discussion des résultats

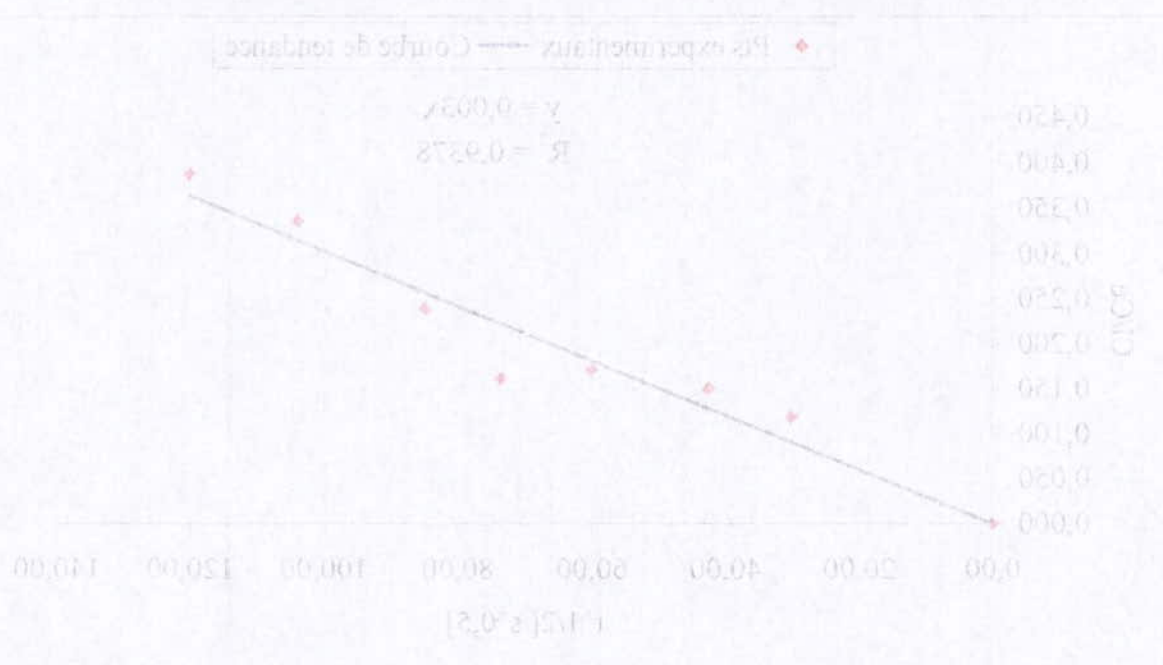


Fig. IV.1.1. Détermination du coefficient de diffusion pour les temps courts.

La pente $b = \frac{C}{\sqrt{t}}$ de la droite passant par l'origine donne par calcul la valeur du coefficient de diffusion évaluée à :

$$D = 2,98 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

L'adaptation des deux modèles à l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol, nous a permis de simuler l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps.

IV.1.Simulation par le premier modèle

Par le premier modèle, nous avons établis les équations donnant l'évolution de la concentration de soluté dans la phase liquide en fonction du temps dans deux domaines de temps

- Temps courts : définis comme étant les premiers instants de l'extraction.
- Temps Longs : définis comme étant les instants où la cinétique d'extraction approche de son équilibre.

En outre, nous avons pu déterminer la valeur du coefficient de diffusion correspondant à chacun de ces deux domaines de temps en utilisant les relations III.17 et III.15 respectivement

IV.1.1.Détermination des coefficients de diffusion

- La valeur du coefficient de diffusion pour les temps courts été déterminé en représentant le rapport $\frac{C_i^D(t)}{C_i^D(\infty)}$ en fonction de $\sqrt{t}$ (fig.IV.1)

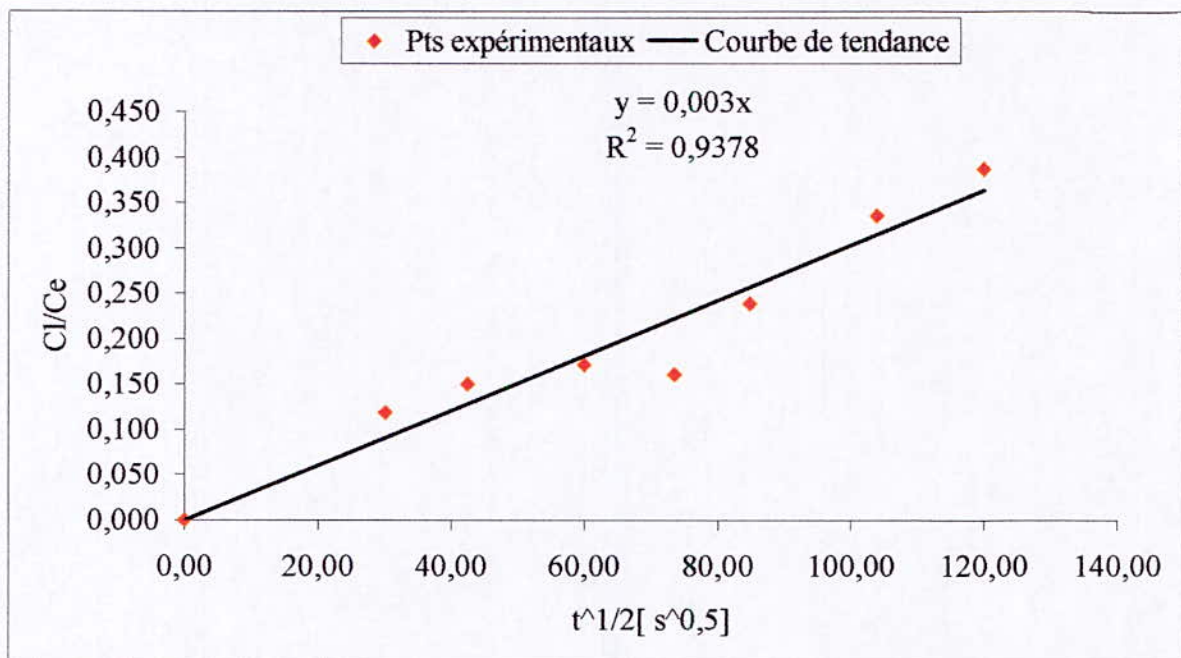


Fig.IV.1.Détermination du coefficient de diffusion pour les temps courts.

La pente $6 \left(\frac{D}{R^2 \pi} \right)^{\frac{1}{2}}$ de la droite passant par l'origine, donne par calcul la valeur du coefficient de diffusion, évaluée à :

$$D = 2,98 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

* La valeur du coefficient de diffusion pour les temps longs été déterminé en représentant le logarithme $1 - \frac{C_I^D(t)}{C_I^D(\infty)}$ en fonction du temps (fig.IV.2)

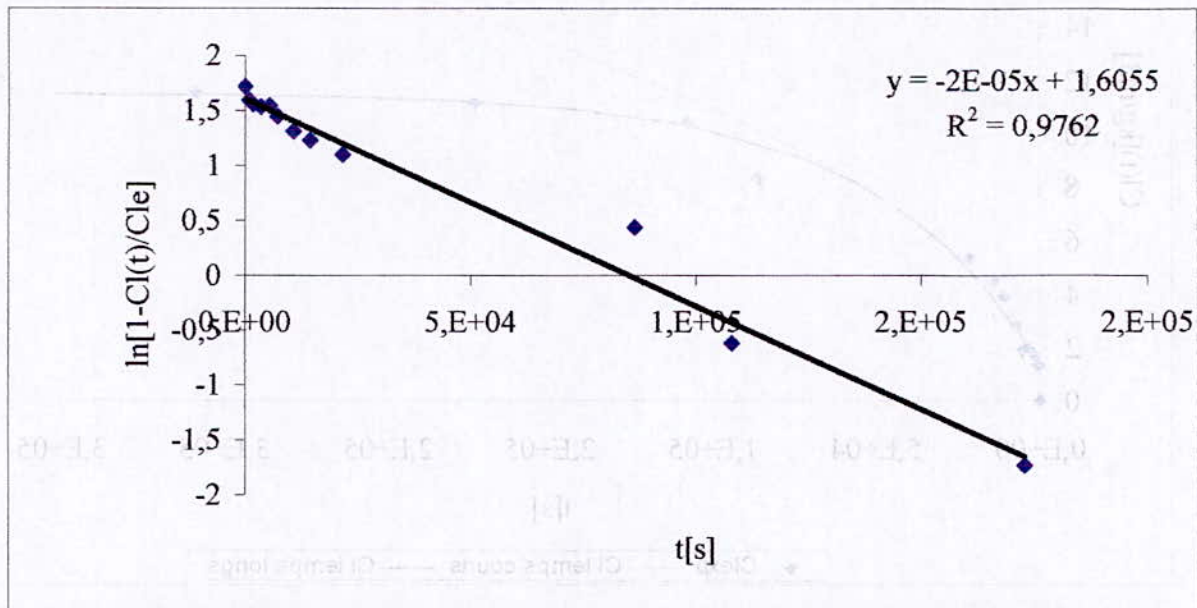


Fig.IV.2.Détermination du coefficient de diffusion pour les temps longs.

La droite obtenue a pour pente $-\frac{Dq_1^2}{R^2}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln\left(\frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+q_1^2\alpha^2}\right)$

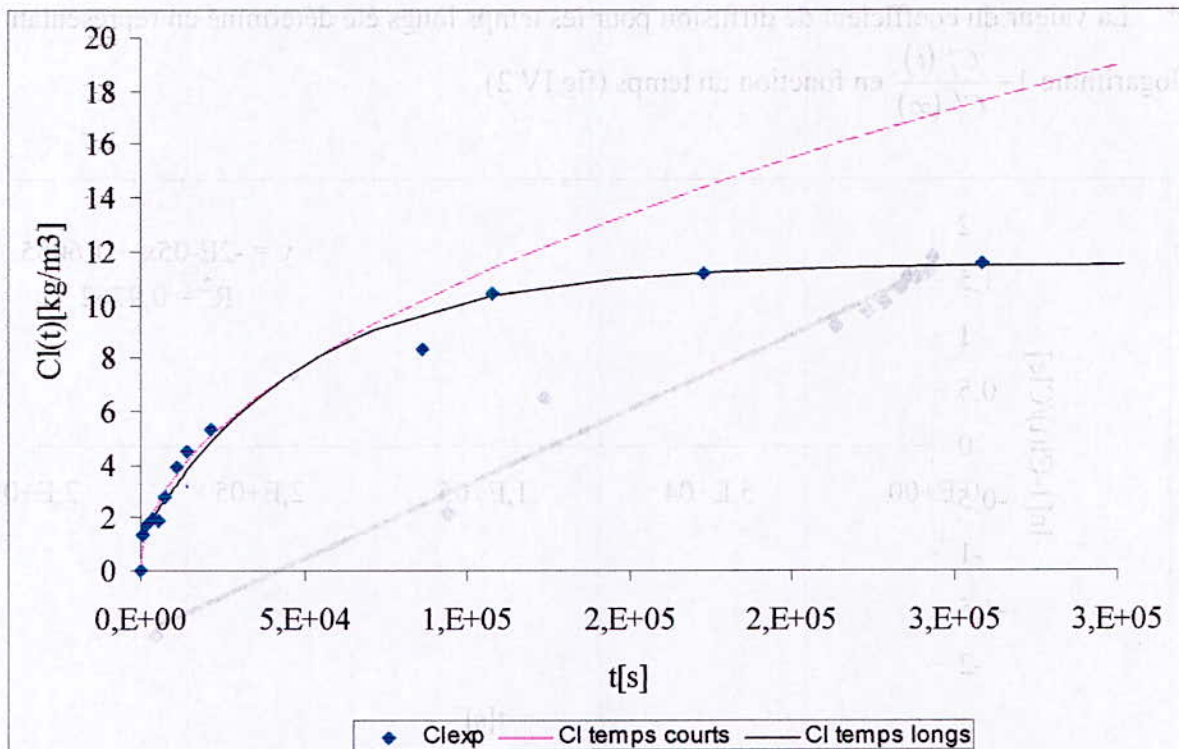
La détermination du coefficient de diffusion nécessite donc la connaissance de la valeur de q_1 qui est le premier terme de la solution de l'équation $\tan q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2}$

La valeur de α calculée par la relation III.14.bis a été évaluée à 0,4224, la valeur de $q_1=4,0236$. ce qui donne un coefficient de diffusion $D=4,69 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$

IV.1.2.Simulation de la cinétique d'extraction

Nous pouvons à l'aide des équations III.15 et III.17 tracer l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide dans les deux domaines du temps.

La figure IV.3 regroupe les points expérimentaux et les courbes cinétique correspondantes aux temps courts et aux temps longs.



IV.3. Evolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, pour les temps courts et les temps longs.

Nous constatons que l'équation relative aux temps courts représente correctement les points expérimentaux jusqu'à une durée d'extraction de 5×10^4 s. Au-delà de ce temps le modèle n'est plus représentatif. Par contre, le modèle relatif aux temps longs s'écarte des points expérimentaux au début du processus et simule bien les valeurs expérimentales par la suite.

Nous présentons sur la figure IV.4. la simulation des résultats expérimentaux par la combinaison des deux fonctions du premier modèles relatives aux temps courts et aux temps longs respectivement.

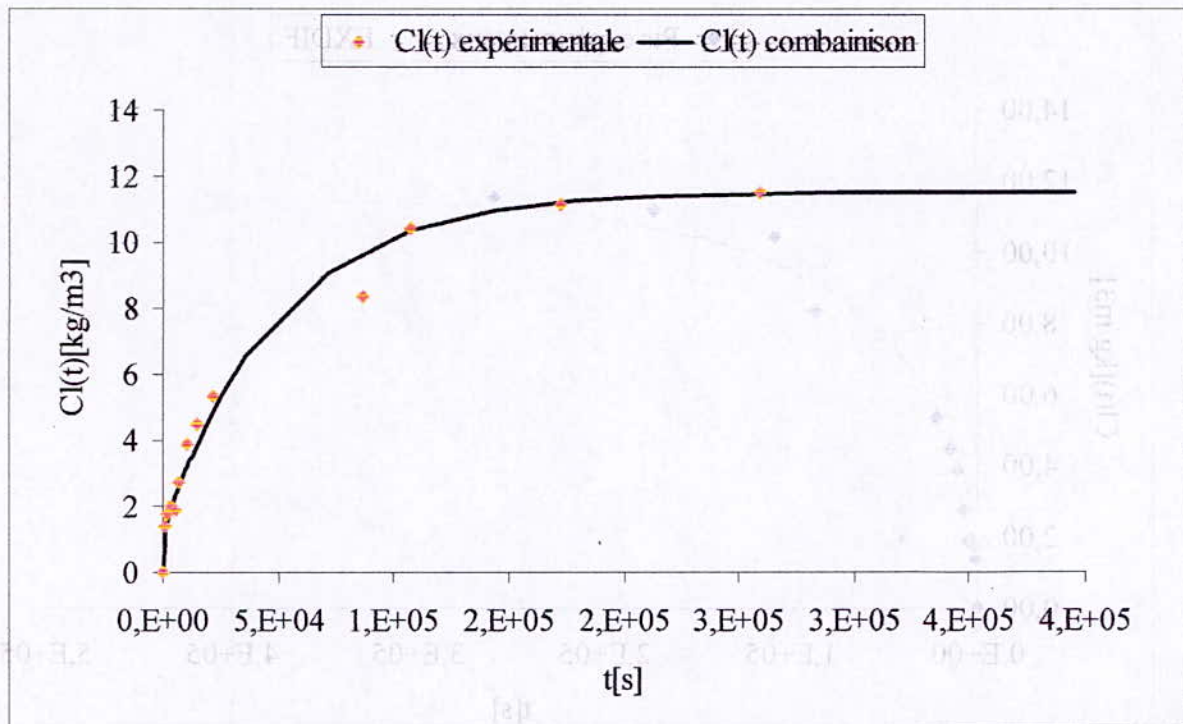


Fig.IV.4.Simulation des résultats par la combinaison des deux fonctions du 1^{er} modèle.

La figure démontre une simulation fidèle aux résultats expérimentaux.

IV.2.Simulation par le logiciel EXDIF

La simulation par le logiciel EXDIF, repose sur une résolution numérique de la solution générale des équations différentielles de transfert de matière. Ce programme est conçu sur la base des méthodes numériques de Runge-Kutta pour l'intégration des équations différentielles de type III.

Son utilisation, nous a permis de déterminer le profil de l'évolution de la concentration en fonction du temps et de déduire les valeurs du coefficient de diffusion dans les deux domaines du temps fixés précédemment.

$$D = 3,04 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{temps courts}$$

$$D = 4,67 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{temps longs.}$$

La figure IV.5 illustre le profil de la concentration du soluté dans la phase liquide simulée par le logiciel EXDIF.

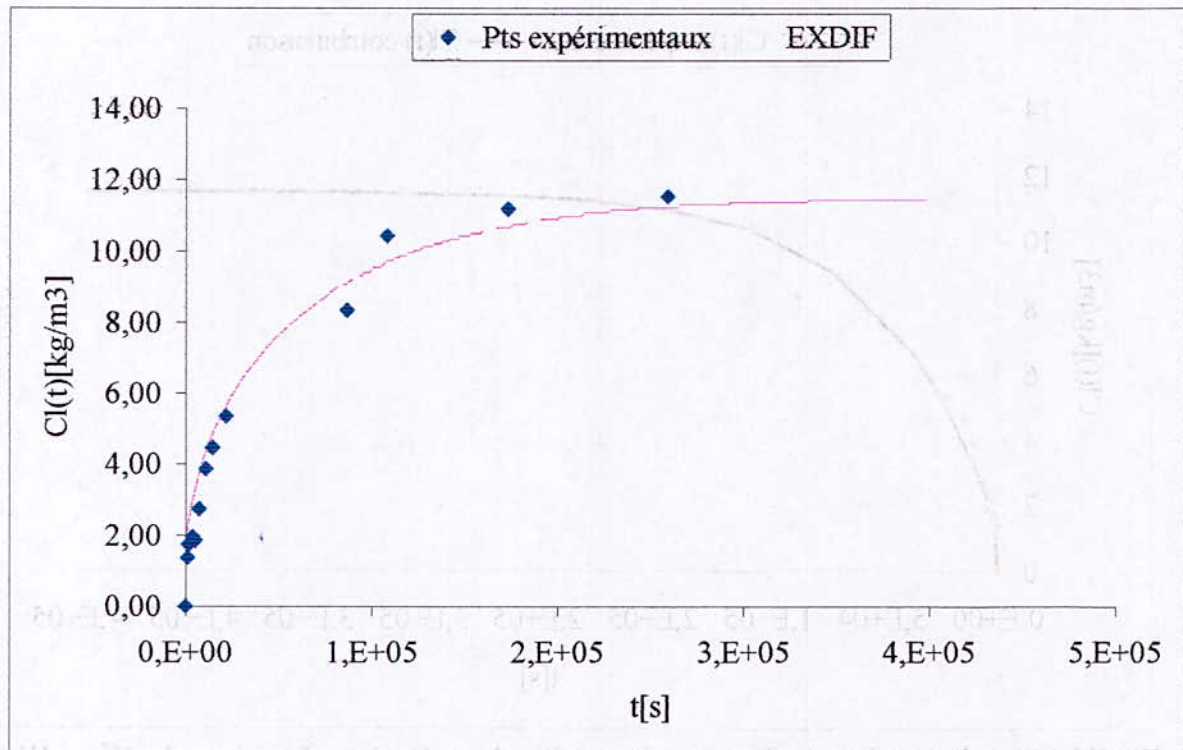


Fig.IV.5.Simulation par le logiciel EXDIF.

Lors de cette simulation, nous constatons que la concentration initiale en soluté de la phase liquide n'est pas nulle, ce qui ne reflète pas nos conditions opératoires, ceci est prévisible si l'on s'intéresse à la forme de l'équation III.15.bis utilisée, qui pour $t=0$ donne

$$\frac{C_l^D(t)}{C_l^D(\infty)} = \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 \pi^2} \right].$$

Néanmoins, les valeurs simulées par ce modèle se rapprochent plus

des points expérimentaux pour les temps courts que le premier modèle relatif au temps longs, ce qui à notre avis, est dû au fait que le logiciel utilise un algorithme de réajustement de variables pour minimiser l'écart.

IV.3.Détermination du coefficient de transfert de matière par le deuxième modèle

On va rappeler que notre deuxième modèle considère l'évolution de la concentration de la phase liquide en soluté en fonction du temps comme une fonction exponentielle :

$$C_l(t) = sC_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{K}{1-s}t\right) \right)$$

Dans cette expression la valeur s est calculée comme suit :

$$s = \frac{\text{masse de la phase solide}}{\text{masse de la phase solide} + \text{masse de la phase liquide}} = \frac{100g}{100g + 300\text{cm}^3 * 0,79g/\text{cm}^3}$$

$s = 0,296$.

La valeur du coefficient de transfert de matière K , a été déterminée graphiquement en représentant sur la figure IV.6., $\ln\left(1 - \frac{C_f(t)}{sC_0}\right)$ en fonction du temps :

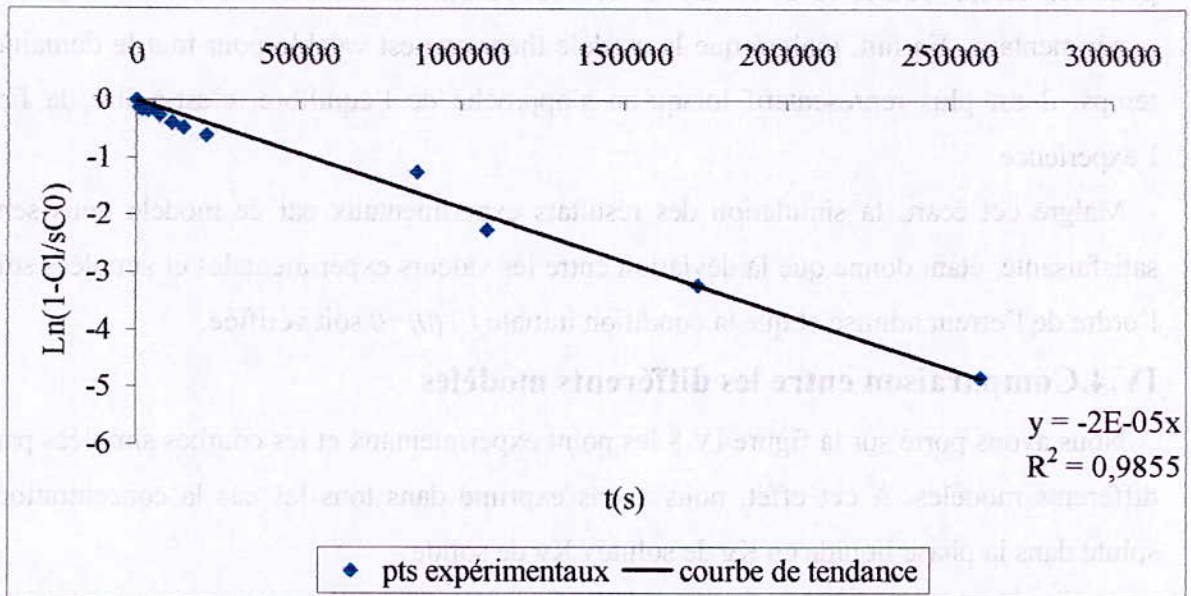


Fig.IV.6.Détermination du coefficient de transfert de matière.

La pente $-\frac{K}{1-s}$ de la droite passant par l'origine, nous donne la valeur de K par calcul

$$K = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

IV.3.1.Simulation de la cinétique d'extraction

La cinétique d'extraction simulée par le deuxième modèle est donnée sur la figure IV.7

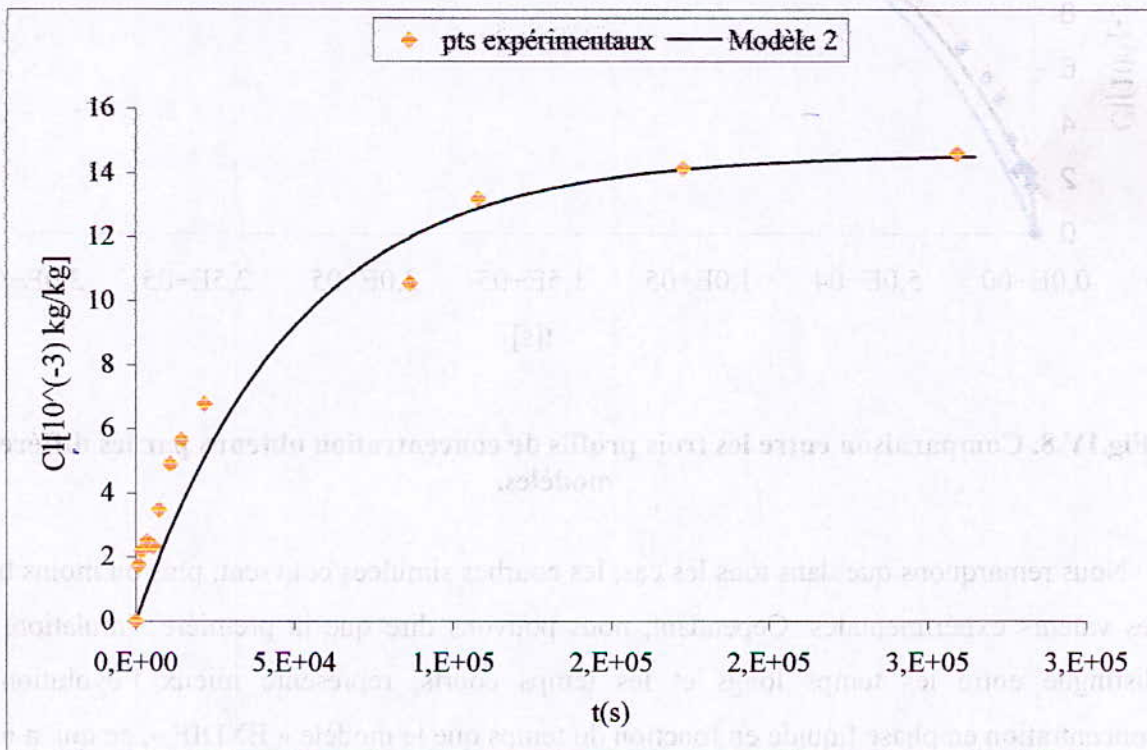


Fig.IV.7.Simulation des résultats par le modèle 2.

Nous observons sur la figure IV.7, que la courbe générée par notre deuxième modèle, couvre bien les points expérimentaux au voisinage des temps longs ($t > 7,5 \cdot 10^4$ s), par contre pour les temps courts ($t < 5 \cdot 10^4$ s) la courbe de simulation s'écarte un peu des points expérimentaux. En fait, malgré que le modèle théorique est valable pour tout le domaine du temps, il est plus représentatif lorsqu'on s'approche de l'équilibre, c'est-à-dire, la fin de l'expérience.

Malgré cet écart, la simulation des résultats expérimentaux par ce modèle nous semble satisfaisante, étant donné que la déviation entre les valeurs expérimentales et simulées soit de l'ordre de l'erreur admise et que la condition initiale $C_l(0) = 0$ soit vérifiée.

IV.4.Comparaison entre les différents modèles

Nous avons porté sur la figure IV.8 les point expérimentaux et les courbes simulées par les différents modèles. A cet effet, nous avons exprimé dans tous les cas la concentration du soluté dans la phase liquide en Kg de soluté / Kg de solide

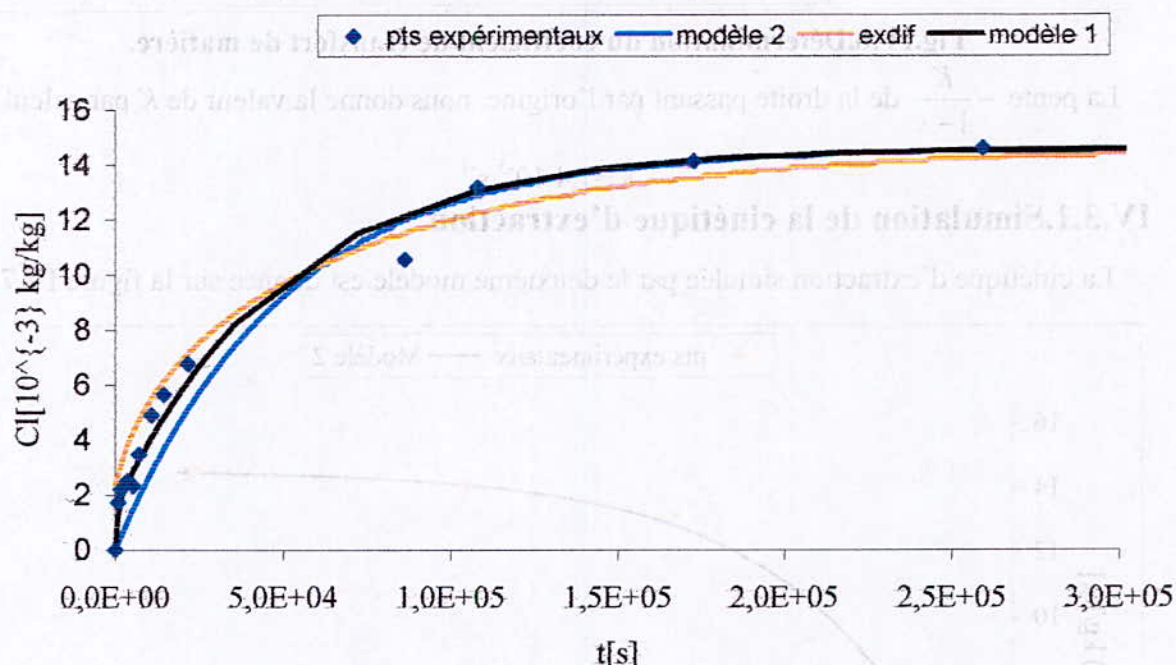


Fig.IV.8. Comparaison entre les trois profils de concentration obtenus par les différents modèles.

Nous remarquons que dans tous les cas, les courbes simulées couvrent, plus ou moins bien, les valeurs expérimentales. Cependant, nous pouvons dire que la première simulation, qui distingue entre les temps longs et les temps courts, représente mieux l'évolution de concentration en phase liquide en fonction du temps que le modèle « EXDIF », ce qui, à notre avis, est dû au fait que α n'est pas infini, alors que ce dernier le considère comme infini.

En ce qui concerne le deuxième modèle, malgré l'écart de son simulation des résultats expérimentaux, nous le considérons comme satisfaisant étant donné qu'il ne dévie pas de l'erreur admise en Génie chimique et qu'il satisfait les conditions opératoires (conditions aux limites).

Enfin, nous estimons que le 2^{ème} modèle présente l'avantage, par rapport aux deux autres, d'utiliser une seule équation pour tout le domaine de temps, il fait intervenir très peu de paramètres et que son équation différentielle est très facilement intégrable analytiquement et comme les autres, il nous donne accès à deux grandeurs importantes : le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion au temps longs.

En se basant sur la relation entre le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion établie préalablement, nous avons calculé ces deux grandeurs dans chacun des cas. Ces valeurs sont regroupées dans le tableaux IV.1 suivant :

Tableau IV.1. Coefficients de diffusion et de transfert trouvés par les différents modèles

	Coefficient de diffusion au temps court	Coefficient de diffusion au temps longs	Coefficient de transfert de matière
1 ^{er} Modèle	$D=2,98 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$D=4,69 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$K=1,40 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
2 ^{ème} Modèle	--	$D=4,66 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$K=1,40 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
EXDIF	$D=3,04 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$D=4,67 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$K=1,40 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Les valeurs de K pour le 1^{er} modèle et le modèle d'EXDIF sont calculées par la relation

$$D^\infty = \frac{KR^2}{q_1^2(1-s)}$$

établie dans le chapitre III § III.2.5 de même pour la valeur de D aux temps

longs du deuxième modèle

Il ressort de ce tableau, qu'au voisinage de l'équilibre tous les modèles conduisent à des valeurs comparables de coefficient de diffusion, de même pour les coefficients de transfert de matière en phase solide.

Concernant le coefficient de diffusion pour les temps courts, que se soit pour une valeur de α finie (1^{er} modèle) ou infinie (EXDIF), nous aboutissons pratiquement à la même valeur du coefficient de diffusion de l'ordre $3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

La différence entre les coefficients de diffusion temps courts et temps longs, nous laisse supposer que ces valeurs sont influencées par la concentration du soluté dans le solide.

Conclusion

L'étude entreprise a démontré que pour modéliser le processus d'extraction solide-liquide on aura recours à plusieurs modèles. Le choix entre un modèle ou un autre dépend énormément du domaine de temps dans le quel on effectue notre expérience.

Notre premier modèle se base sur les phénomènes de diffusion à l'échelle microscopique. La microscopie du phénomène est représentée par le coefficient de diffusion intrinsèque au système solide-liquide étudié. Donc, pour déterminer le coefficient de diffusion D , on a divisé la fonction décrivant la cinétique d'extraction en deux fonctions, l'une valable pour les temps courts, c'est-à-dire loin de l'équilibre, et l'autre valable pour les temps longs c'est-à-dire au voisinage de l'équilibre.

Diviser la cinétique d'extraction en fonction du temps implique une certaine discontinuité. La combinaison des deux fonctions donne des résultats satisfaisants dans le sens qu'ils simulaient parfaitement les points expérimentaux.

En ce qui concerne notre deuxième modèle, la modélisation était basée sur le même phénomène mais à l'échelle macroscopique. La macroscopie était apparente dans le coefficient de transfert de matière K , qui peut être calculé par bilan de matière global.

La fonction établie de forme exponentielle tend vers un palier au voisinage des temps longs.

On a constaté, lors de la simulation par ce modèle, qu'il ne couvre pas parfaitement les points expérimentaux au voisinage des temps courts, cependant l'écart reste faible (<10%).

Pour conclure, je voudrais attirer l'attention sur un phénomène qui se répétait dans nos résultats expérimentaux mais qu'on a négligé, c'est le phénomène des pseudo-paliers dans la cinétique d'extraction. Cette observation mérite d'être suivie de près car elle peut nous mener à des conclusions importantes.

ANNEXE

Tableau A.1. Solutions de $\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2}$

Fraction échangée	α	q_1	q_2	q_3	q_4	q_5	q_6
0	∞	3.1416	6.2832	9.4248	12.5664	15.7080	18.8496
0.1	9.0	3.241	6.3353	9.4599	12.5928	15.7292	18.8671
0.2	4.0	3.3485	6.3979	9.5029	12.6254	15.7554	18.8891
0.3	2.3333	3.465	6.4736	9.5567	12.6668	15.7888	18.9172
0.4	1.5	3.5909	6.5665	9.6255	12.7205	15.8326	18.9541
0.5	1.0	3.7264	6.6814	9.7156	12.7928	15.8924	19.0048
0.6	0.6667	3.8711	6.8246	9.8369	12.894	15.9779	19.0784
0.7	0.4286	4.0236	7.0019	10.0039	13.0424	16.1082	19.1932
0.8	0.25	4.1811	7.2169	10.2355	13.2689	16.3211	19.3898
0.9	0.1111	4.3395	7.4645	10.5437	13.6133	16.6831	19.7564
1	0	4.4934	7.7253	10.9041	14.0662	17.2208	20.3713

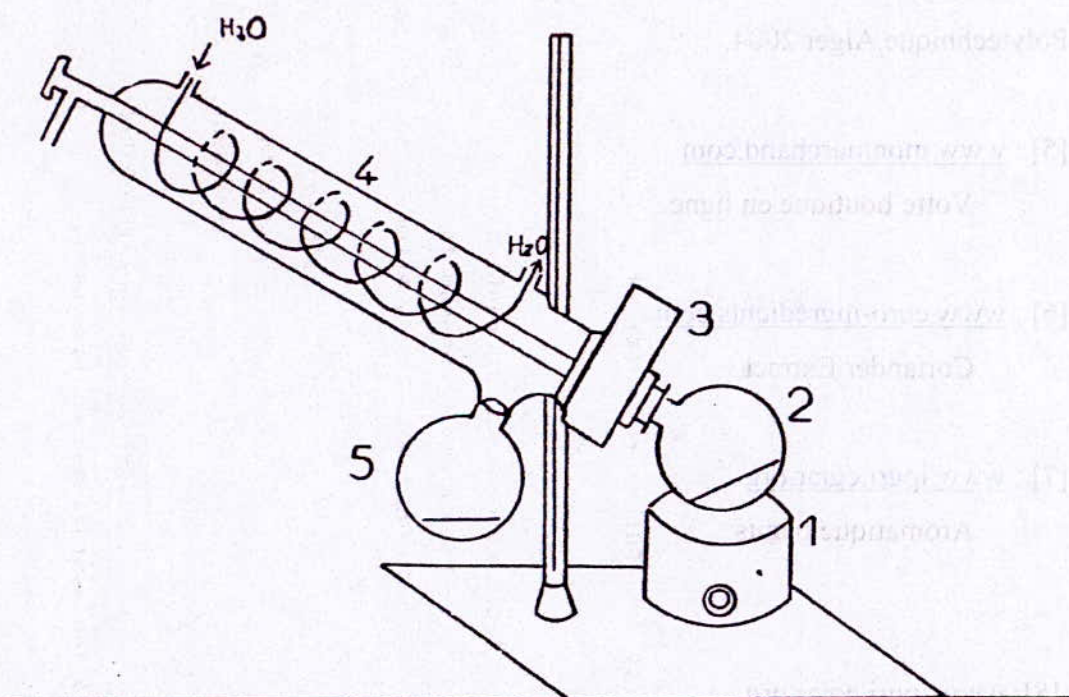


Fig.A.1.Evaporateur rotatif.

- 1 Bain D'huile
- 2 Ballon de la charge
- 3 Moteur
- 4 Réfrigérant
- 5 Ballon de recette

Bibliographie

[1] : www.saveurs.sympatico.ca

Saveurs du monde / la coriandre historique
Les édition Québec Amérique Inc(2001)

[2] : www2.ville.Montreal.qc.ca

Jardin botanique de Montréal, affichage de coriandre.

[3] : www.google.fr

A.Skiredj et H.Elattir

Transfert de technologie en agriculture

Institut agronomique et vétérinaire, Rabat, N°96 Septembre 2002

[4] : F.Kolai

Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol et le binaire éthanol-eau.

Projet de fin d'études, département de Génie chimique Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2004.

[5] : www.monmarchand.com

Votre boutique en ligne.

[6] : www.euro-ingrédients.com

Coriander Extract.

[7] : www.ipgri.cgiar.org

Aromatique plants

[8]: www.ipgri.cgiar.org

A.Diederichsen

Coriander

International Plant Genetic Resources Institut, Italy 1996

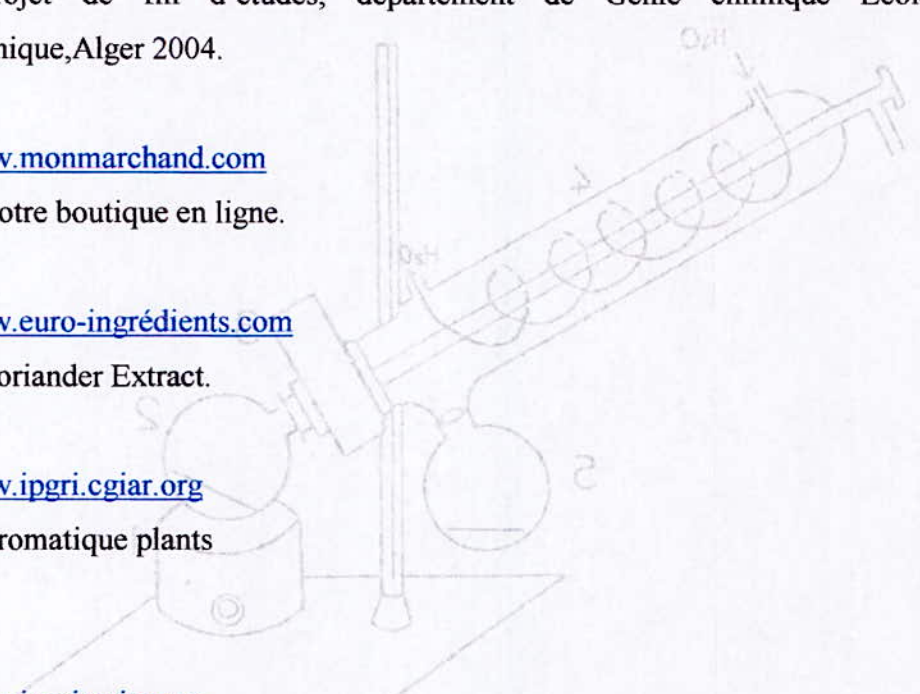


Fig.1.1. Appareil rotatif.

1 Bain D'eau
2 Ballon de la charge
3 Moteur
4 Réfrigérant
5 Ballon de collecte

[9]: H.Mamouni

Application des différents procédés d'extraction aux graines de coriandre

Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département Génie chimique 2002.

[10] : P.Mafarat et E.Beliard

« Génie Industriel Alimentaire », Tome 1

Ed Tech et doc ; Lavoisier, Paris (1992)

[11] : E. Gueorguiev

Technologie de la production des huiles essentielles

Editions de l'Institut Supérieur de Technologies Alimentaires, Plovdiv, 1988

[12] : R.Gelu

Les techniques d'extraction par fluides supercritiques appliquées à l'industrie aromatique , Revue de l'industrie agro-alimentaire, CAL/PFIZER, Vol 106, N°9, Paris Sept 1989, pp 766-767.

[13] : J.Leybros, P.Fermeaux, Extraction solide-liquide.

Technique de l'ingénieur, J2780, Paris, 1990, pp 7-8,4-20

[14] : S.Boustila,

Optimisation du procédé de récupération des acides gras du liège de Quercus Suber L., par dépolymérisation alcaline de la subrine

Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département Génie chimique 1995.

[15] : A.Sari-Bey

Modélisation de l'extraction au méthanol des graines de coriandre.

Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département Génie chimique, 1999.

[16] : M.M.Zaidi

Détermination du coefficient de diffusion lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol.

Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département Génie chimique, 2001

[17] : F.Amokrane

Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol.

Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département Génie chimique, 2002.

[18] : K.Bourenane

Contribution à l'étude cinétique de l'extraction des essences de graines de coriandre par le binaire éthanol-eau

Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département Génie chimique, 2004

[19] : Murry R.Spiegel

Théorie et application de la statistique (série schum)

Ed(Française) par Alain et Jean François, 1982

[20] : N.Beddek

Extraction de l'huile essentielle de coriandre par différents procédés

Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département Génie chimique, 1995

[21] : D.Defives,

Efficacité des opérations de Génie chimique.

Wiley, New York,1960

[22] : W.K.Lewis & Withman W.G

Industrial engineering chemical, 16,1924 pp 121

[23]: J.Crank

The mathematics of diffusion

1st Ed, Clarendon Press, Oxford,London 1956, pp 84-98