

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Mémoire de Magister présenté par

MEBROUK Kaissa

Ingénieur d'état en Génie des Procédés

Sous la direction de Monsieur E.H.Benyoussef

Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique

Modélisation de transfert de matière lors de l'extraction solide liquide

Soutenu publiquement le 08/07/2009 devant le jury composé de :

Mr C.E. Chitour	Professeur (E.N.S.P)	Président
Mme S. Charchari	Professeur (E.N.S.P)	Examinatrice
Mme R. Derriche	Professeur (E.N.S.P)	Examinatrice
Mme F. Mohellebi	Maitre de conférences (E.N.S.P)	Examinatrice
Mr E.H.Benyoussef	Professeur (E.N.S.P)	Rapporteur

Année Universitaire 2008 /2009

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE

Adresse: B.P 182 16 200 El-Harrach-Alger

Tel +213 21 52 53 01/03 Fax: +213 21 52 29 73

Site web: www.enp.edu.dz

ملخص

نقل المادة خلال عملية الاستخراج في النظام جسم صلب - سائل

يتناول هذا العمل في أول مرحلة التأكد من النظريات المقترحة في النماذج المستعملة لتنميط نقل المادة، نذكر منها: النمط المقترح من طرف Crank, Sovova, والنمط المقترح من Mafarat et E. Beliard.

حاولنا إيجاد بعض العوامل الأساسية لتنميط نقل المادة عند عملية استخراج زيت بذور الكسبرة، لهذا الغرض استعملنا طريقتين: الأولى اعتمدت على إيجاد التركيزات المتوقعة عند التوازن و ذلك باستعمال "الشبكات العصبونية الاصطناعية" و الثانية ارتكزت على إيجاد معامل التوازن.

وأخيرا قمنا بتطبيق هذه النماذج من أجل حساب معامل الانتشار و معامل نقل المادة.

الكلمات الأساسية: الاستخراج صلب - سائل، الكسبرة، نبتة المريمية، "الشبكات العصبونية الاصطناعية"، معامل التوازن و معامل الانتشار

Résumé

Modélisation de transfert de matière lors de l'extraction solide-liquide.

Le présent travail consiste en un premier temps à vérifier les hypothèses émises lors de l'établissement de certains modèles relatifs au transfert de matière à savoir ; les solutions mathématiques des équations différentielles rapportées par Crank, le modèle développé par Sovova faisant part de deux constantes de temps et le modèle, rapporté par P. Mafarat et E. Beliard, basé sur la détermination du coefficient de transfert de matière.

Nous avons, par la suite, déterminé le coefficient de partage lors de l'extraction solide liquide. Deux stratégies ont été adoptées. La première est basée sur la prédiction de la concentration à l'équilibre en utilisant les réseaux de neurones artificiels. La seconde a concerné la détermination expérimentale de ce coefficient pouvant être influencé par l'hydromodule.

Mots clés : extraction solide-liquide, *Coriander sativum* L., *Salvia officinalis* L., réseaux de neurones artificiels, coefficient de partage, coefficient de transfert de matière.

Abstract

Modelling of the mass transfer during extraction solid liquid.

This work consists on the first step in checking the assumptions adopted for establishment of some models relating the mass transfer such as; mathematical solutions of the differential equations reported by Crank, the model of Sovova using two time's constants and the model reported by P. Mafarat and E. Beliard based on the determination of the mass transfer coefficient.

After that, we have determined the partition coefficient during the solid liquid extraction. Two strategies have been used. The first one is based on the prediction of the equilibrium concentration by using the artificial neural networks. The second is concerned the experimental determination of the partition coefficient could be influenced by solvent to matrix ration.

Key words: solid-liquid extraction, *Coriander sativum* L., *Salvia officinalis* L., artificial neural networks, partition coefficient, mass transfer coefficient.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique d'Alger sous la direction de monsieur E.H. Benyoussef, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique.

Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée et de m'avoir orienté vers ce champ de recherche. Il m'est particulièrement agréable de lui adresser mes vifs remerciements pour son aide précieuse et sa disponibilité tout au long de ce travail et pour m'avoir fait profiter, à chaque fois que le besoin s'en est fait sentir, de ses grandes compétences et ses conseils pertinents.

Monsieur C.E.Chitour, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je suis également reconnaissante envers :

Madame S.Charchari, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique,

Madame R.Derriche, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique,

Madame F. Mouhellebi, maitre de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier mes amis(es) d'avoir supporté ma mauvaise humeur durant ces dernières années, pour leur soutien moral et leurs encouragements.

Dédicaces

*A mes précieux grands parents, que Dieu les préserve,
A mes chers parents qui m'ont tant donné,
A toute ma famille, oncles et tantes,
A mes adorables neveux,
A tous ceux qui me sont chers.*

En signe de reconnaissance et de profonde gratitude.

K.Mebrouk

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I. Extraction solide-liquide

I.1. L'extraction solide liquide.....	4
I.1.1.Introduction.....	4
I.1.2. Principe de l'extraction par solvant volatil des solides d'origine végétale.....	5
I.1.3. Facteurs influençant l'extraction solide liquide.....	5
I.1.3.1. Influence du solide et du soluté.....	5
I.1.3.2. Influence du solvant.....	6
I.1.3.3. Influence de la température.....	7
I.1.3.4. Influence de l'agitation du milieu.....	7
I.1.3.5. Influence du pH du milieu.....	7
I.1.3.6. Influence de l'hydromodule.....	7
I.2.Transfert de matière.....	8
I.2.1. Aspects théoriques sur le transfert de matière	8
I.2.2.Processus de transfert de matière.....	9
I.2.3. Transfert de matière à travers l'interface.....	10
I.2.3.1.Modèle du double film de Lewis et Whitman.....	11
I.2.3.2.Modèle de pénétration de Higbie.....	12
I.2.3.3. Modèle de renouvellement de surface de Danckwerts.....	12
I.2.4. Notions théoriques sur la diffusion.....	13
I. 2.5. Lois de Fick.....	15
Conclusion.....	17

Chapitre II. Modélisation de transfert de matière

II.1. Solutions analytiques des équations de transfert (Modèle rapporté par Crank).....	19
II.1.1. Diffusion dans une plaque plane	19
II.1.1.1. Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante.....	20
II.1.1.2. Concentration initiale uniforme et concentrations surfaciques différentes.....	20
II.1.1.3. Cas d'une plaque plane plongée dans une solution parfaitement agitée	21
II.1.1.4. Diffusion dans une plaque avec transfert de matière par convection à la surface.....	23
II.1.2. Diffusion dans un cylindre.....	23
II.1.2. Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante.....	23
II.1.2.2. Concentration surfacique variable.....	24
II.1.2.3. Diffusion dans un cylindre plongé dans une solution parfaitement agitée.....	24
II.1.2.4. Diffusion dans un cylindre avec transfert de matière par convection à la surface.....	25
II.1.3. Diffusion dans une sphère.....	26
II.1.3.1. Concentration surfacique constante et concentration initiale uniforme	26
II.1.3.2. Diffusion dans une sphère plongée dans une solution parfaitement agitée.....	26
II.1.3.3. Diffusion dans une sphère avec transfert de matière par convection à la surface.....	27
II.2. Modèle de Sovova.....	28
II.3. Modèle faisant intervenir le coefficient de transfert de matière (Modèle rapporté par P. Mafarat et E. Beliard).....	33
II.4. Travaux antérieurs.....	35
Conclusion	36

Chapitre III. Réseaux de neurones artificiels, principes et applications

III.1. Les réseaux de neurones artificiels.....	37
III.1.1 Principe général	38
III.1.2. Neurone formel artificiel.....	38
III.2. L'architecture des réseaux de neurones.....	39
III.2.1. Réseaux de neurones bouclés.....	39
III.2.2. les réseaux de neurones non bouclés.....	40
III.3. Construction d'un modèle.....	40

III.3.1 Construction de la base de données et choix des échantillons.....	41
III.3.2. Définition de la structure du réseau.....	41
III.3.3. Apprentissage.....	42
III.3.3.1. Apprentissage supervisé /non supervisé.....	42
III.3.3.2. Algorithmes d'apprentissage.....	43
III.3.4. Validation et test.....	45
III.4. Applications des réseaux de neurones dans les procédés chimiques.....	45
III.5. Modélisation de l'extraction solide liquide par les réseaux de neurones.....	46
III.5.1. Propriétés du réseau entraîné jusqu'à 160 min.....	48
III.5.2. Propriétés du réseau entraîné jusqu'à 180 min.....	48
Conclusion	53

Chapitre IV. Adaptation des différents modèles à l'extraction par solvant

IV. 1. Modélisation du transfert de matière	54
IV.1.1 Premier modèle (solutions analytiques proposées par Crank).....	54
IV.1.1 a. Signification des différents termes.....	54
IV.1.1.b. Infinité du paramètre α	57
IV.1.2. Deuxième modèle (modèle de Sovova).....	59
IV.1.3. Troisième modèle (modèle de P. Mafarat et E. Beliard)	59
Conclusion	61

Chapitre V. Etude cinétique de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol et application des différents modèles

V.1. Présentation du système solide liquide étudié.....	62
V.2. Démarche expérimentale.....	63
V.3. Simulations et discussions des résultats.....	64
V.3.1.Premier modèle (Solutions analytiques rapportées par Crank).....	65
V.3.2. Deuxième modèle (rapporté par Sovova).....	67

V.3.3. Troisième modèle (rapporté par P. Mafarat et E. Beliard).....	69
V.3.4. Réseaux de neurones	71
Conclusion	73

Chapitre VI. Equilibres solide-liquide

VI.1 Propriétés d'équilibre.....	74
VI.2. Détermination du coefficient de partage solide-liquide.....	75
VI.2.1. Définition du système solide utilisé	76
VI.2.2. Démarche expérimentale.....	76
VI.2.3. Etude de l'influence de l'hydromodule.....	78
VI.2.3. Méthode de détermination du coefficient de partage	79
Conclusion.....	84
Conclusion générale.....	85

Bibliographie

Annexes

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A	Aire d'échange de la phase solide (m^2)
B_i	Le nombre de Biot
C_j	Concentration du constituant j (moles/ m^3 ou g/m^3)
$C_l(t)$	Concentration du soluté dans la phase liquide (g/Kg)
$C_l(\infty)$	Concentration du soluté à un temps infini (g/Kg)
C_l^e	Concentration du soluté dans la phase liquide lorsque l'équilibre entre phase est établi. (g/Kg)
$C_0 = C_s(0)$	Concentration initiale du soluté (g/Kg)
$C_s(t)$	Concentration du soluté dans la phase solide (g/Kg)
D	Coefficient de diffusion (m^2/s)
D_{ij}	Coefficient de diffusion du soluté i dans le solvant j (cm^2/s)
d	Diamètre des molécules (mm)
e	Fraction des cellules cassées
E	Erreur quadratique moyenne (MSE)
f	Paramètre du modèle de Sovovà
F	Fonction d'activation
H	Taux d'humidité (%)
h	Hydromodule (l/kg)
h'	Paramètre du modèle de Sovova
J	La densité du flux de transfert de matière par diffusion ($moles/m^2s$)
J_0 et J_1	Fonctions de Bessel d'ordre zéro et d'ordre 1
K	Coefficient global de transfert de matière global ($s^{-1} m^{-2}$)
k	Coefficient de transfert de matière local (s^{-1})
k'	Coefficient de transfert de matière, Sovova ($m s^{-1}$)
k_w	Coefficient de partage entre les cellules cassées et le liquide
k_v	Coefficient de partage vapeur- liquide.
L	Longueur caractéristique de la phase où a lieu la diffusion

M	Masse de la matière végétale (g)
$M_l(t)$	Masse du soluté qui a migré vers la phase liquide (g)
$M_l(\infty)$	Masse du soluté qui diffuse après un temps infini dans la phase liquide (g)
$M_s(t)$	Masse du soluté retenue dans le solide (g)
$M_s(0)$	Masse du soluté initiale présente dans la phase solide (g)
m_0	Masse du soluté extraite (g)
\dot{m}	Débit massique de transfert du soluté (kg/kg s)
n	Nombre de particules dans l'extracteur
N	Masse de la matrice végétale (Kg)
P	Coefficient de partage entre la phase solide et la phase liquide
P_∞	Coefficient de partage entre la phase solide et la phase liquide dans une solution fortement diluée
p_1, p_2	Paramètres du modèle de Sovova
q_n	Solution de l'équation caractéristique
R	Rayon des particules solides (m)
R^2	Coefficient de corrélation
s	Rapport de la masse solide sur la masse totale
T	Température d'extraction (°C)
T_1, T_2	Constantes de temps (min)
t	Temps d'extraction (s)
t_e	Temps d'équilibre (s)
V_s	Volume de la phase solide (m ³)
V_l	Volume de la phase liquide (m ³)
v	Vitesse moyenne locale (m/s)
v_j	Vitesse absolue locale du constituant j (m/s)
w	vitesse d'agitation (tr/min)
W	Poids synaptiques
x	Entrée du réseau
x_b	Concentration massique en cellules cassées (g.kg ⁻¹)
x_v	Concentration massique dans la phase vapeur (g.kg ⁻¹)

x_w	Concentration massique en eau bouillante (g.kg ⁻¹)
y	Sortie du réseau
y_d	Sortie désirée
Z	Débit sans dimensions (modèle de Sovova)
α	Rapport des volumes de la solution et du solide si P=1
α'	Paramètre sans dimensions (modèle de Sovova)
β	Paramètre sans dimensions (modèle de Sovova)
β_n	Solution de l'équation caractéristique
λ	Libre parcours moyen des particules
λ'	Dimension caractéristique du noyau des particules (m)
ρ_l	Masse volumique du solvant (kg/m ³)
ρ_s	Masse de matière végétale par unité de volume de particules solide
τ_p	Tortuosité des pores
ε	Porosité du solide (degré du vide)
<i>RNA</i>	Réseau de neurones artificiels
<i>PMC</i>	Perceptrons multicouches
<i>CVM</i>	Cross Validation Method (méthode de validation croisée)

LISTE DES FIGURES

Figure I.1.	Elément de volume V.....	16
Figure.II.1.	Diffusion à travers une plaque dans une solution parfaitement agitée.....	21
Figure II.2.	Particule sphérique avec des cellules intactes dans le noyau entourées de cellules cassées.....	30
Figure II.3.	Appareillage de distillation utilisé.....	31
Figure .III.1.	Modèle de neurone biologique.....	38
Figure III.2.	Modèle non linéaire de neurone.....	39
Figure III.3.	Structure générale du perceptron multicouche PMC.....	40
Figure III.4.	Simulation des courbes cinétiques par le réseau entraîné à 160 min.....	48
Figure III.5.	Simulations des courbes cinétiques.....	49
Figure III.6.	Simulations des courbes cinétiques des expériences 11 et 12 respectivement.....	49
Figure III.7.	Principe de la validation croisée.....	50
Figure III.8.	Prédiction de la cinétique des expériences 6 et 7.....	51
Figure III.9.	Simulations des courbes cinétiques des expériences 9, 10, 11 et 12.....	51
Figure III.10.	Prédiction des concentrations à l'équilibre des extractions des essences de graines de coriandre par le méthanol.....	52
Figure IV.1.	Variation de $q_i \times \tan(q_i)$ en fonction de α	56
Figure IV.2.	Les différents termes T_i $i \neq 1$	57
Figure IV.3.	Rapport entre $\ln\left[1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)}\right]_{\alpha_{\text{inf}}}$ et $\ln\left[1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)}\right]_{\alpha_{\text{fin}}}$ en fonction de alpha.....	57
Figure IV.4.	Variation de l'hydromodule en fonction de alpha (P=1).....	58
Figure V.1.	Dispositif expérimental de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol.....	63
Figure V.2.	Evolution, en fonction du temps, de la concentration du soluté dans la phase liquide.....	64
Figure V.3.	Simulation de l'extraction, des essences de graines de coriandre à l'éthanol, par le premier modèle pour les temps courts ($R^2=0.9642$).....	65

Figure V.4.	Simulation de l'extraction, des essences de graines de coriandre à l'éthanol, par le premier modèle pour les temps longs.....	66
Figure V.5.	Simulation de l'extraction, des essences de graines de coriandre à l'éthanol, par le deuxième modèle ($R^2=0.9958$).....	67
Figure V.6.	Simulation de l'extraction, des essences de graines de coriandre à l'éthanol, par le deuxième modèle ($R^2= 0.8554$).....	69
Figure V.7.	Simulation de l'extraction des essences de graines de coriandre à l'éthanol, par le troisième modèle.....	70
Figure V.8.	Simulation, par réseau de neurones, de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol.....	72
Figure VI.1.	Variation de la quantité de l'essence de graine de coriandre extraite par l'éthanol en fonction de l'hydromodule.....	78
Figure VI.2.	Variation de la concentration en extrait de graine de coriandre dans la phase liquide C_l en fonction de l'hydromodule h	78
Figure VI.3.	Variation de la quantité des essences de <i>Salvia officinalis</i> L. extraites par l'éthanol en fonction de l'hydromodule.....	79
Figure VI.4.	Variation de la concentration en extrait de <i>Salvia officinalis</i> L. dans la phase liquide C_l en fonction de l'hydromodule h	80
Figure VI.5.	Variation de la concentration en extrait, de <i>Coriandrum Sativum</i> L. (a) et de <i>Salvia officinalis</i> L.(b), dans la phase liquide C_l en fonction de la concentration en extrait dans la phase solide C_s	80
Figure VI.6.	Approximations des variations $C_l = f(C_s)$ relatives aux extractions des essences de <i>Coriandrum Sativum</i> L. (a) et de <i>Salvia officinalis</i> L. (b).....	81
Figure VI.7.	Variation du coefficient de partage P en fonction de l'hydromodule h pour les extractions des essences de <i>Coriandrum Sativum</i> L. (a) et de <i>Salvia officinalis</i> L. (b).....	82
Figure VI.8.	Variation du coefficient de partage P pour les extractions des essences de <i>Coriandrum Sativum</i> L. (a) et de <i>Salvia officinalis</i> L. (b).....	83

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1. Conditions opératoires des expériences considérées.....	47
Tableau III.2. Valeurs du coefficient de partage.	52
Tableau V.I. Différents paramètres du deuxième modèle.....	67
Tableau V.2. Résultats de simulation par le deuxième modèle.....	68
Tableau V.3. Valeurs des coefficients de diffusion et de transfert de matière évaluées par les différents modèles.....	71
Tableau VI.1. Quantités de soluté extraites successivement à partir des graines de coriandre.....	77
Tableau VI.2. Quantités de soluté extraites successivement à partir des feuilles de sauge...	77

Introduction générale

L'extraction solide-liquide est une opération très ancienne utilisée pour la préparation de produits alimentaires, pharmaceutiques, teintures ou parfums où elle prend des dénominations différentes. De la percolation à l'infusion en passant par la macération, chaque terme évoque une mise en œuvre d'un procédé d'extraction, dont le solvant est généralement l'eau ou l'alcool.

Ce procédé étant basé sur des phénomènes de transfert de matière et sa mise en œuvre nécessite la résolution des problèmes délicats tels que la modélisation et la détermination de certains paramètres souvent inexistant dans les banques de données thermodynamiques.

Souvent, nous sommes confrontés à la complexité de la matière végétale telle qu'elle n'autorise que difficilement l'exploitation de corrélations ou de modèles établis pour des solides à configurations plus maîtrisées. La géométrie de ces particules n'est généralement pas uniforme et leur structure interne est loin d'être homogène. De ce fait, le modélisateur est contraint de considérer plusieurs hypothèses simplificatrices.

De nombreux modèles ont été proposés [1, 2, 3] avec des succès divers afin de décrire la diffusion du soluté du solide vers la masse fluide. Ces modèles sont basés sur des bilans de matière entre les deux phases et l'intégration des équations différentielles nécessite certaines hypothèses telles que la quasi-totalité de la résistance soit localisée en phase solide et une géométrie simple et homogène des particules solides.

Toutefois, ces hypothèses simplificatrices, difficiles à vérifier et souvent ne reflétant pas fidèlement l'expérience, peuvent conduire à des modèles mathématiques imprécis.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la modélisation de transfert de matière lors de l'extraction des essences de *Coriandrum Sativum* L. par l'éthanol, en se basant sur les différents modèles rapportés dans la littérature à savoir ; les solutions mathématiques des équations différentielles rapportées par *Crank*, le modèle développé par *Sovova* faisant part de deux constantes de temps et le modèle, rapporté par *P. Mafarat et E. Beliard*, basé sur la détermination du coefficient de transfert de matière.

Nous nous sommes proposé, dans une première partie, d'adapter ces modèles aux différentes conditions opératoires avant de les appliquer à une même série de résultats expérimentaux. Nous avons, par la suite, comparé les simulations pour pouvoir tirer d'éventuelles conclusions sur les valeurs des coefficients de diffusion et coefficients de transfert de matière.

Pour s'affranchir de toutes ces difficultés, des techniques non conventionnelles, relevant du domaine de l'intelligence artificielle (comme les réseaux de neurones) ont vu le jour. Leurs capacités à résoudre des problèmes complexes, difficiles à décrire sous forme analytique, font d'eux un outil de modélisation très puissant. Nous avons opté de vérifier l'applicabilité de cet outil neuronal, en essayant de modéliser le processus de transfert de matière solide-liquide dans le cas de l'extraction des essences des graines de coriandre par le méthanol.

Par ailleurs, l'écriture des modèles de transfert de matière nécessite la connaissance de la propriété de partage au niveau des interfaces où l'équilibre thermodynamique est localement atteint à tout instant. Nous nous sommes ainsi intéressés, dans une seconde partie de ce travail, à la détermination expérimentale du coefficient de partage pouvant être influencé par plusieurs paramètres entre autre l'hydromodule.

Enfin, cette étude a été menée dans le but de vérifier les hypothèses de certains modèles relatives à la valeur du coefficient de partage. Celle-ci est d'une importance capitale, car d'elle dépend la concentration à l'équilibre qui est l'une des conditions limites pour l'intégration des équations aux dérivées partielles traduisant le bilan de matière.

Ainsi, notre travail est organisé autour de six chapitres:

Dans un premier chapitre, consacré essentiellement à des rappels théoriques de l'extraction solide-liquide, nous avons présenté des généralités sur les différents modèles caractérisant le transfert de matière entre deux phases.

Dans le deuxième chapitre, nous avons résumé les différentes démarches méthodologiques de la modélisation du phénomène de transfert de matière. Quelques travaux modélisant l'extraction solide-liquide sont aussi exposés.

La description d'une nouvelle méthode de prédiction, basée sur les réseaux de neurone artificiels, fait l'objet d'un troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous avons essayé d'adapter les différents modèles à l'extraction par solvant volatil en précisant les différentes hypothèses.

Le cinquième chapitre, nous l'avons dédié à l'application des solutions développées dans ces modèles donnant accès aux paramètres caractérisant le phénomène de transfert de matière lors de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol.

Enfin, le dernier chapitre est réservé à la description de la démarche adoptée permettant de mettre en évidence l'influence de l'hydromodule sur le coefficient de partage.

En conclusion, nous présentons des perspectives pour la détermination des paramètres à l'équilibre.

Chapitre I. Extraction solide-liquide

Le bon fonctionnement de toute opération mettant en œuvre l'extraction solide-liquide dépend de la parfaite connaissance et maîtrise des phénomènes de transfert de matière qui ont lieu entre les deux phases. Le contrôle d'un tel procédé nécessite l'évaluation et l'identification des paramètres pouvant ainsi contribuer à l'établissement des lois les liant aux caractéristiques physico-chimiques des deux phases.

Souvent, nous sommes confrontés à la complexité de la matière végétale telle qu'elle n'autorise que difficilement l'exploitation de corrélations ou de modèles établis pour des solides à configurations plus maîtrisées. De ce fait, nous ne possédons pas encore une bonne maîtrise de tous les facteurs susceptibles d'influencer le phénomène de transfert.

La description précise du phénomène qui impliquerait une connaissance minutieuse des écoulements très complexes mis en jeu n'est pas envisageable. Nous sommes ainsi contraint de considérer certaines hypothèses telles que la quasi-totalité de la résistance soit localisée en phase solide et une géométrie simple et homogène des particules solides.

Un rappel bref sur le phénomène de transfert de matière fait l'objet de ce premier chapitre. Le principe de l'extraction par solvants volatils des solides d'origine végétale, des aspects théoriques sur le phénomène de transfert de matière entre phases ainsi que les différentes théories développées sont présentées.

I.1. L'extraction solide liquide

I.1.1. Introduction

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer, de dissoudre soit par immersion soit par percolation d'un liquide, un ou plusieurs composants (liquide ou solide) mélangés à un solide [4].

L'extraction est une opération de transfert de matière entre deux phases hétérogènes au sein d'un contacteur. En effet, il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène ou vitesse apparente, pour définir et dimensionner l'équipement d'extraction. Cette vitesse apparente résulte de quatre contributions ; les plus importantes sont la libération du soluté dans le solvant et le transfert de la solution enrichie dans tout l'environnement.

Il existe différents cas de libération de soluté. Celui-ci peut être sous forme solide, ce qui nécessite sa dissolution dans la phase liquide. Comme c'est un processus lent, pour qu'il soit total, il faudra attendre longtemps et disposer d'une quantité suffisante de solvant. Si le soluté est un liquide miscible au solvant, la libération sera plus rapide dans la mesure où le soluté est fixé sur les parois du solide interne. Si, par contre, le soluté est localisé dans des cellules végétales dont les parois sont peu perméables, la libération sera très lente. En effet, on se trouve en présence d'un phénomène de diffusion à travers une membrane qui peut s'apparenter à une dialyse ou osmose inverse. Le soluté peut être également lié chimiquement au solide, une réaction sera alors indispensable pour rompre les liaisons [4].

Le choix de la méthode d'extraction consiste à émettre des hypothèses sur les concentrations en soluté, les flux entrants et sortants, les débits des deux phases ainsi que les caractéristiques de la matrice végétale.

La complexité de la structure de la matière végétale a conduit à l'apparition d'une grande variété de technologies d'extraction. Dans le cas de l'extraction d'huiles essentielles, Luque de Castro et col [5] passent en revue un certain nombre de techniques faisant appel soit à des techniques d'activation (ultrasons, micro-ondes) soit à des solvants à l'état supercritique (comme le CO₂). Les conclusions sont nuancées selon les critères de sélectivités, de toxicité ou tout simplement de faisabilité. Ceci justifie en partie pourquoi les méthodes conventionnelles sont encore de nos jours bien répandues. En revanche, Da Costa et col [6] comparent la technique conventionnelle, celle à fluide supercritique et celle à fluide sous haute pression pour l'extraction de flavanones et de xanthonés à partir des écorces de racine d'oranger. Ils montrent que les extractions à fluide supercritique ou pressurisé sont similaires et ont un rendement supérieur à l'extraction conventionnelle tout en utilisant moins de solvant.

A travers cela nous mesurons bien toute la difficulté que l'ingénieur des procédés est amené à rencontrer lors de la conception d'une opération d'extraction, tant les interactions matière/solvant/appareillage sont complexes. Plusieurs techniques d'extraction sont utilisées mettant en œuvre des processus continus ou discontinus, avec une phase solide en lit fixe, mobile ou dispersé.

Nous nous sommes intéressés, dans notre étude, à l'extraction en charge dispersée. Ce type d'extraction permet de recueillir des données relatives à la cinétique d'extraction.

Nous Passons en revue le principe de cette opération et quelques unes des caractéristiques générales qui nous semblent importantes.

I.1.2. Principe de l'extraction par solvant volatil des solides d'origine végétale

La récupération des extraits végétaux par des solvants volatils consiste à épuiser la matière végétale en produits odorants par un solvant, puis éliminer les traces de ce dernier par évaporation. L'opération peut s'effectuer dans des extracteurs continus ou discontinus. Des travaux entrepris [7,8,9] ont montré que le procédé continu était plus efficace. Celui-ci permet le suivi de la cinétique d'extraction d'une part et d'autre part l'épuisement total de la matière végétale. Les extraits récupérés par cette technique sont obtenus dans des conditions moins agressives, ils restituent plus fidèlement l'odeur des plantes et la conservent plus longtemps grâce aux antioxydants et aux fixateurs naturels.

I.1.3. Facteurs influençant l'extraction solide liquide

Les phénomènes de transfert de soluté dans le solide, en l'occurrence la matière végétale, sont affectés par plusieurs facteurs caractérisant la matière solide, le solvant ainsi que par les conditions opératoires [10].

I.1.3.1. Influence du solide et du soluté

Le solide a une double influence sur le transfert de matière de par sa taille et sa structure. La taille du substrat joue un rôle déterminant dans ce procédé qui est contrôlé par le transfert interne. Pour les cellules intactes, le mouvement des molécules est ralenti par la présence des parois cellulaires, ainsi leurs constituants distilleront dans l'ordre de leur solubilité. Le phénomène prédominant, dans ce cas là, est l'osmose. La majorité des constituants n'arrive à la surface qu'après un long temps de diffusion. Cette étape gouvernera donc la vitesse d'extraction.

Par ailleurs, lorsque la matière végétale est finement broyée, l'entraînement de l'extrait se fait exclusivement par diffusion libre. Le processus de distillation des constituants, selon l'ordre de

leurs volatilités, est accéléré et la durée totale d'extraction peut ainsi être considérablement réduite. De ce fait, il est généralement admis que le transfert de matière est favorisé lorsque la surface d'échange entre le solvant et le végétal est grande. Dans le cas de l'extraction solide liquide, la division, voir le broyage du solide, est d'usage.

Cependant, il est indispensable de localiser les dépôts d'essences avant d'envisager un traitement de la matière végétale. Ce dernier est recommandé pour l'extraction dont les sites sont endogènes. Contrairement pour les végétaux à dépôts exogènes, un découpage très fin ou un broyage, sont à éviter car ils provoquent une destruction de la cuticule et une perte d'essence.

La description de la matière végétale par des outils classiques du génie chimique n'est pas toujours aisée. Mis à part la taille, nous pouvons toutefois définir et mesurer la porosité, la tortuosité ainsi que la surface spécifique d'échange. Le soluté à extraire influence la diffusion de par sa structure moléculaire, sa taille, sa localisation, sa répartition et ses liaisons dans la matière végétale avec d'autres composés. Les substances localisées à l'intérieur des cellules, se présentent sous forme libre alors que celles qui participent à la structure sont liées à d'autres composés. Leurs concentrations sont affectées par les conditions climatiques de croissance, les conditions de récoltes, l'état de maturité et le conditionnement, c'est pourquoi elles varient beaucoup d'un lot à l'autre et au sein d'un même lot.

I.1.3.2. Influence du solvant

Si l'extraction par solvant est le procédé le plus utilisé, il n'en demeure pas moins que le choix du solvant approprié est souvent délicat vu les critères auxquels il doit répondre.

Comme dans le cas du soluté, la taille des molécules de solvant exerce une influence sur la diffusion. Il est également question de sélectivité, afin d'extraire le maximum de soluté. Le choix d'un solvant à faible viscosité et de masse volumique peu élevée est recommandé pour faciliter la diffusion dans le solvant, l'agitation et la séparation mécanique [4].

Le choix du solvant se fait selon plusieurs critères [11] :

- la solubilité des composants spécifiques dans le solvant,
- la régénération du solvant si celui-ci doit être réemployé. Il ne doit pas former d'azéotrope avec un des composés qu'il solubilise et sa chaleur latente doit être faible,
- la tension interfaciale et la viscosité, car le solvant doit correctement mouiller la matrice solide,
- idéalement il doit être non toxique, stable, non réactif, non inflammable, inoffensif pour l'environnement et peu coûteux.

Le choix est souvent restreint aux solvants qui sont plus maîtrisés ; les alcools (éthanol et méthanol), les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés.

Une grande partie des solvants utilisés actuellement dans le domaine extractif ne peuvent répondre idéalement aux critères exigés, mis à part le dioxyde de carbone qui présente, dans les conditions dites critiques ou supercritiques, un pouvoir de dissolution accru vis-à-vis des huiles essentielles [12].

I.1.2.3. Influence de la température

Deux principaux facteurs peuvent évoluer dans le même sens que la température ; la solubilité et la diffusivité. L'accroissement de la solubilité est dû à la diminution des forces intermoléculaires.

Par ailleurs, le coefficient de diffusion pour les gaz et les liquides augmente avec la température. Pour les solides, son augmentation est attribuée à une modification de la structure cristalline d'une part et la libération de l'huile adsorbée sur les parois des poches sécrétrices de l'autre part. Toutefois, la limitation de la température est déterminée par des considérations d'actions de chaleur ou encore l'extraction de composés non désirés [13].

I.1.3.4. Influence de l'agitation du milieu

L'agitation du milieu permet le maintien des particules solides en suspension dans le solvant, assure la diminution de la résistance au transfert par effet de la turbulence ce qui se traduit par un rétrécissement de la couche limite [4].

I.1.3.5. Influence du pH du milieu

La valeur du pH intervient sur la dissolution des composés solubles ainsi que sur la solubilisation des fractions hydrolysables. Il est généralement mis à profil pour apporter à l'extraction une certaine sélectivité [3]. Plusieurs travaux ont déjà établi l'influence du pH de la solution sur la composition de l'huile essentielle. Des transformations chimiques ont été mises en évidence pour les pH fortement acide. Ces travaux ont laissé supposer une transformation chimique des composés sous l'action des protons H^+ [4].

I.1.3.6. Influence de l'hydromodule

L'hydromodule, h [m^3/g], est défini par le rapport du volume de solvant et la masse de solide à extraire. Ce rapport crée un gradient de concentration du soluté dans les deux phases favorisant ainsi la diffusion vers la phase liquide. Cependant, il est recommandé de ne pas dépasser une valeur limite au delà de laquelle l'influence devient peu significative vu que la diffusion du soluté n'est plus freinée par un gradient insuffisant de concentration entre phases [4].

I.2. Transfert de matière

I.2.1. Aspects théoriques sur le transfert de matière

Le transfert de matière désigne le passage de toute espèce moléculaire d'une phase à une autre tendant à amener le système à l'équilibre thermodynamique. Si, par conséquent, un constituant prend naissance ou disparaît localement dans le mélange, il se produira un transfert de ce constituant de la partie la plus concentrée vers la partie la moins concentrée [14].

Cette émission ou disparition d'un constituant peut être due, soit à un phénomène physique du type dissolution, soit à une réaction chimique. Et, dans l'un ou l'autre cas, il est important de connaître la vitesse à laquelle s'effectue le transfert correspondant.

Cette vitesse est mesurée par le débit massique ou le débit molaire. Elle est donc définie par la quantité de matière échangée par unité de temps.

Le flux de transfert de matière est exprimé par la relation suivante :

$$N_j = C_j v_j \quad (\text{I.1})$$

tel que : N_j est le flux de transfert de matière (moles/m²s) ;

v_j la vitesse absolue locale du constituant j (m/s).

Le transfert de matière peut s'effectuer par diffusion, par transport ou par la combinaison des deux phénomènes. La diffusion moléculaire est un processus lent qui s'applique à une molécule migrant dans un milieu immobile (solide) ou dans un fluide s'écoulant en régime laminaire perpendiculairement à la direction de la diffusion. Par ailleurs, le transport est un processus rapide dans lequel la molécule est entraînée dans un courant fluide en régime turbulent.

Le flux de transfert de matière d'un constituant j est la somme des deux flux ;

$$\vec{N}_j = \vec{j}_j + \vec{T}_j \quad (\text{I.2})$$

\vec{j}_j et \vec{T}_j sont respectivement les flux de transfert de matière par diffusion et transport (mole/m²s).

I.2.2. Processus de transfert de matière.

Le transfert de matière lors d'une extraction solide fluide est souvent complexe car diffusion, convection ou réaction chimiques peuvent avoir lieu simultanément. Ce phénomène peut être caractérisé par une vitesse globale gouvernée par la succession de trois étapes élémentaires décrites par Angelidis [15];

- La dissolution du soluté au sein des particules de solvant ; cette étape est généralement très rapide par rapport à la durée de l'extraction elle-même. La vitesse de transfert dépend de la vitesse de diffusion surfacique ou par capillarité. Toutefois, elle peut être influencée par l'agitation du milieu.
- La diffusion du soluté de l'intérieur des pores vers la surface extérieure des particules solides ; c'est l'étape déterminant la cinétique du phénomène. Dans le cas typique de l'extraction des graines de nature lipidique, le cheminement du soluté à travers les parois des cellules peut être très lent pour diverses raisons, en l'occurrence, la tortuosité et la porosité.

Selon le diamètre des pores nous pouvons distinguer entre :

- i. Diffusion convective* : les pores sont assez larges (de l'ordre du micromètre).
 - ii. Diffusion libre* : la dimension des capillaires (macro pores) n'empêche pas la diffusion moléculaire dans les pores.
 - iii. Diffusion empêchée* : la dimension des molécules se rapproche de celle des capillaires, cette opération est généralement lente.
- Le passage du soluté vers la masse restante de solvant ; cette étape peut être considérée comme une simple opération de mélange. Elle est influencée par la vitesse d'écoulement du solvant qui est suffisamment faible pour contrôler le processus de transfert de matière, une bonne agitation du fluide s'avère nécessaire [4].

Des recherches menées ces dernières années par Spiro et Call [16] sur l'extraction de la concrète de romarin ont permis de constater que la cinétique de l'extraction suit une loi de premier ordre dont la constante de vitesse dépend de la nature du solvant utilisé. De plus, l'extraction de 1,8 cinéole et cinq autres constituants de l'huile se fait en une ou deux étapes.

Lors de l'extraction solide liquide, les particules solides constituent la phase interne, alors que le liquide est considéré comme phase externe, la matière est alors le siège de deux types de transfert :

- transfert externe ; en régime permanent, le soluté est entouré d'une couche laminaire immobile, plus ou moins épaisse qu'il doit franchir pour accéder à la surface externe du solide. Ce film laminaire ou film limite oppose donc une résistance au passage des molécules et provoque une diminution de concentration, qui est la force motrice de la diffusion. Si la phase fluide est agitée, le transfert de matière a lieu par transport.
- transfert interne ; il s'effectue de l'interface au centre géométrique du solide (ou en sens inverse). Il obéit alors à la loi de Fick.

Nous pouvons ainsi dire que le flux de matière est confronté à deux obstacles ; l'un externe correspondant à la couche limite de la phase fluide, l'autre interne pouvant être une couche limite pour un fluide, ou l'épaisseur du produit pour un solide. Ces oppositions au transfert définissent ainsi, les résistances diffusionnelles interne et externe.

Le nombre de Biot (B_i) est introduit pour pouvoir comparer l'importance relative de ces deux résistances diffusionnelles. Si l est la dimension caractéristique de la phase interne (solide), le nombre de Biot désigne le rapport des deux résistances au transfert [7].

Il est exprimé par la relation suivante :

$$B_i = \frac{Kl}{PD} \quad (I.3)$$

I.2.3. Transfert de matière à travers l'interface.

Plusieurs modèles ont été proposés pour émettre une loi phénoménologique du transfert et relier le coefficient de transfert aux caractéristiques physico-chimiques des phases en présence et aux conditions hydrodynamiques de leur écoulement. Ces modèles s'appuient sur des hypothèses différentes selon que le transfert ait lieu accompagné ou non d'une réaction chimique [4].

Parmi ces modèles de transfert, nous pouvons citer :

- La théorie du double film (1924) ;
- La théorie de pénétration (1935) ;
- La théorie de pénétration avec renouvellement de la surface (1951) ;

Toutes ces théories, citées ci-dessus, supposent une résistance à l'interface nulle et admettent qu'un équilibre thermodynamique est atteint quasi instantanément en absence de réactions chimiques interfaciales.

I.2.3.1. Modèle du double film de Lewis et Whitman

Ce modèle est basé sur l'existence d'un film stagnant adjacent à l'interface et toute la résistance au transfert de matière est localisée dans ce film. Au voisinage de l'interface, l'écoulement est laminaire et la diminution de sa vitesse est alors due aux forces de frottement des particules solides avec le fluide.

Dans la phase liquide, au-delà de ce film, la composition est maintenue constante par la turbulence. Ce modèle considère que le soluté est transféré vers le liquide uniquement par diffusion moléculaire à travers le film. A l'interface, il n'y a aucune résistance et les concentrations du soluté en phase solide et en phase liquide sont en équilibre. Celui-ci sera d'autant plus élevé que la différence de densité entre les deux phases est persistante.

En tenant compte de ces hypothèses, l'équation décrivant le transfert de matière d'un constituant A est :

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{I.4})$$

Pour ces conditions aux limites du côté liquide, $\begin{cases} x = 0, C_A = C_{Ai} \\ x = \delta_l, C_A = C_{A0} \end{cases}$

Dans le cas d'une interface plane, ce modèle permet d'écrire l'expression suivante:

$$N = \frac{D_{Al}}{\delta_l} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad (\text{I.5})$$

Si le coefficient de diffusion est supposé constant durant tout le processus d'extraction, alors :

$$N = \frac{D}{\delta} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad (\text{I.6})$$

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (\text{I.7})$$

D et k désignent respectivement le coefficient de diffusion du soluté dans la phase solide et le coefficient de transfert de matière local.

L'épaisseur δ dépend de la géométrie, des propriétés physiques et de l'agitation des phases. Elle est le résultat des conditions hydrodynamiques de mise en contact des deux phases.

I.2.3.2. Modèle de pénétration de Higbie

Dans le modèle de Higbie, l'interface est renouvelée de manière aléatoire par des éléments en provenance de l'intérieur du liquide. La surface de séparation est tapissée d'éléments de fluide ayant le même temps de séjour à l'interface. Ces éléments au contact du solide viennent séjourner à la surface du liquide pendant un temps très court (identique), ils se chargent et se déchargent par diffusion moléculaire en régime transitoire.

La concentration à l'interface est une concentration d'équilibre, et la répétition de ces régimes transitoires se traduit par un régime permanent.

Le modèle de Higbie conduit ainsi à l'expression du flux de transfert de matière suivante :

$$N = 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad (\text{I.8})$$

$$k = 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{I.9})$$

Le coefficient de transfert ainsi exprimé représente la valeur moyenne de la conductance du transfert de matière entre l'instant initial et l'instant t. Cette conductance dépend du temps de contact qui prend en compte les propriétés hydrodynamiques du système.

I.2.3.3. Modèle de renouvellement de surface de Danckwerts

Danckwerts a repris la théorie de Higbie et propose un modèle basé sur le renouvellement de la surface. L'interface est constituée d'une mosaïque d'éléments dont le temps d'exposition n'est pas constant. Il suppose que la probabilité de remplacement d'un élément de surface participant à l'échange est indépendante de la durée de son séjour à l'interface. L'expression du flux de matière transféré est donnée par la relation :

$$N = \sqrt{Ds'} (C_{Ai} - C_{A0}) \quad (\text{I.10})$$

$$K = \sqrt{Ds'} \quad (\text{I.11})$$

Où s' [s^{-1}] désigne la fréquence de remplacement ou renouvellement des éléments de la surface.

En se basant sur l'idée de Danckwerts concernant la distribution de temps de séjour, Toor et Marchello admettent que si la durée de vie des éléments est relativement grande, le régime permanent aura le temps de s'établir. Ainsi, les jeunes éléments obéiraient à la théorie de pénétration alors que ceux ayant un temps de séjour relativement long répondraient le mieux à la théorie du double film.

Bien que les théories transitoires de Higbie et de Danckwerts soient les plus proches de la réalité, le problème clef de ces modèles est la prédiction de l'échelle de temps. La vieille théorie du double film reste alors la plus utilisée car son intérêt principal réside dans sa simplicité.

I.2.4. Notions théoriques sur la diffusion.

La diffusion désigne la migration d'un constituant d'un mélange dans un autre séparé du premier par une interface. C'est un phénomène de transport passif très courant dans la nature. Il est généralement engendré par l'apparition d'un gradient de potentiel chimique que la diffusion tend à faire disparaître.

I.2.4.1. Mécanismes de diffusion

Selon la nature du soluté et du solide, nous pouvons distinguer entre :

I.2.4.1.1. Mécanisme diffusionnel

C'est le transfert simultané du soluté, d'une solution concentrée vers une solution plus diluée, et du solvant en sens inverse et ceux à travers une membrane. Ce processus est le cas typique correspondant à l'extraction des graines oléagineuses, où le soluté est localisé dans des cellules végétales très peu perméable.

I.2.4.1.2. Mécanisme capillaire

Certains processus d'extraction solide liquide sont apparentés à l'hydrodynamique des phénomènes capillaires, comme l'extraction de l'huile des flocons de soja.

I.2.4.2. Diffusion dans les solides poreux [14]

Dans un solide poreux, le soluté peut être extrait par pénétration du liquide à l'intérieur des pores. Par conséquent, sa porosité et sa perméabilité augmentent, ce qui peut éventuellement conduire à la destruction complète de la matrice solide.

De nombreux cas d'extraction solide-liquide sont associés à la diffusion poreuse, nous pouvons ainsi distinguer entre la diffusion ordinaire, la diffusion surfacique et la diffusion de Knudsen.

La diffusion dans les solides poreux d'origine végétale est affectée par la taille et la forme des pores. Dans le cas de dépôts exogènes, elle se manifeste rapidement par mouvement moléculaire sur la surface. Elle est alors appelée *diffusion surfacique*.

Quand la dimension des pores est relativement grande par rapport au libre parcours moyen ($d/\lambda \geq 20$) et quand la concentration moléculaire est élevée, le nombre de chocs entre

molécules est très supérieur au nombre de chocs molécule- paroi. Ainsi, la diffusion est de type **moléculaire** et le coefficient de diffusion du soluté i dans le solvant j peut être calculé à l'aide de la relation de Wilke et Chang qui utilise des corrélations en phase liquide.

$$D_{ij} = \frac{7,4 \cdot 10^{-2} \cdot (\psi_j)^{1/2} \cdot T}{\eta_j \cdot V_i} \quad (\text{I.12})$$

D_{ij} : Coefficient de diffusion du soluté i dans le solvant j en cm^2/s ,

T : Température absolue ($^\circ\text{K}$),

η_j : Viscosité du solvant en cP,

V_i : Volume molaire du soluté pris à son point d'ébullition,

ψ_j : Facteur d'association du solvant. Il est égal à 1 pour les solvants non polaires tels que le benzène et l'éthyle éther.

Généralement, la structure des solides poreux est hétérogène, mais elle est souvent considérée comme un milieu pseudo homogène. Nous pouvons ainsi définir le coefficient de diffusion apparent D_a comme suit :

$$D_a = \frac{\varepsilon D_{ij}}{\tau_p} \quad (\text{I.13})$$

ε : Porosité du solide (degré du vide)

τ_p : Tortuosité des pores. C'est un facteur correctif introduit pour compenser l'irrégularité de la forme des pores.

Comme les pores du solide ne sont pas droits et ne débouchent pas perpendiculairement à la surface, la valeur du flux serait celle calculée à partir des équations de diffusion multipliée par le facteur ε/τ_p .

Outres les deux processus développés ci-dessus, la diffusion peut être de type **Knudsen**. Celle-ci a eu lieu lorsque le libre parcours moyen est important comparé au diamètre du pore ($d/\lambda \leq 0,2$). De ce fait, les collisions des molécules contre les parois du pore deviennent prépondérantes. Le coefficient de diffusion peut alors s'exprimer par l'équation suivante :

$$D = 1,49 \cdot 10^2 \left(\frac{\varepsilon \cdot \rho}{S} \right) \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (\text{I.14})$$

M_i : Masse molaire du soluté ;

ρ : Masse volumique du solide ;

S : Surface spécifique du solide.

La notion de vitesse de transfert de matière dans un solide est difficilement accessible car il est impossible de définir l'allure des cheminements à travers lesquels s'effectue ce transfert. C'est pourquoi des différences au sujet de la validité des lois de Fick pour la diffusion dans les tissus végétaux non homogènes ou pour les conditions aux limites, apparaissent lors de la résolution des différentes équations.

I. 2.5. Lois de Fick [17]

La diffusion moléculaire souvent régie par les deux lois de Fick. La première exprime en régime permanent l'évolution d'un ensemble hétérogène d'atomes mal répartis dans l'espace vers un état d'équilibre plus stable. Elle énonce que **le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration**. Les idées de bases de cette loi ont d'abord concerné les liquides avant d'être généralisées pour les gaz et les solides. Ainsi, à température et pression constantes, la densité de flux de transfert s'exprime comme suit ;

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{I.15})$$

J : Densité de flux de transfert ($\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ou bien $\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

C : Concentration de l'espèce diffusante (g.m^{-3} ou mole.m^{-3}).

Le coefficient de diffusion D exprime le rapport du flux de transfert des particules diffusantes, perpendiculairement à une unité de surface, et le gradient de concentration.

Généralement, la première loi s'écrit :

$$J = -D \cdot g\vec{rad}(C) \quad (\text{I.16})$$

En régime transitoire, la seconde loi de Fick exprime la variation de la concentration C en fonction du temps. Cette loi découle de l'équation de conservation de matière.

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

$$N_i = J_i + T_i \quad (\text{I.17})$$

$$N_i = -D \text{grad}(C_i) + C_i v \quad (\text{I.18})$$

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 ci-dessous :

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n C_i v_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \quad (\text{I.19})$$

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

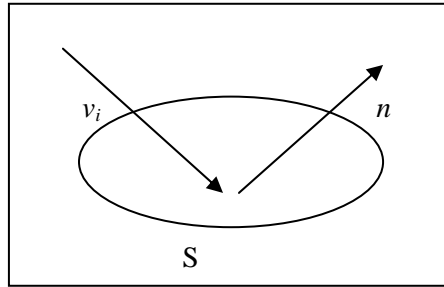


Figure I.1. Élément de volume V.

Le bilan de matière s'écrit comme suit :

$$E_n - S_o \pm R_e = A_c \quad (\text{I.20})$$

E_n : flux entrant ; S_o : flux sortant ; R_e : (+) régénération, (-) disparition ; A_c : accumulation.

Nous avons par ailleurs, $E_n - S_o = \int_s n(C_i v_i) dS$ (I.21)

En absence de réaction chimique ($R_e=0$) $A_c = \int_v \frac{\partial C_i}{\partial t} dV$ (I.22)

L'équation du bilan devient :

$$\int_s n(C_i v_i) dS = \int_v \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad (\text{I.23})$$

En appliquant le théorème de Green Ostrogradsky, nous pouvons remplacer l'intégrale de surface par une intégrale de volume et cette dernière équation peut s'écrire comme suit :

$$\int_v \text{div}(C_i v_i) dV = \int_v \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad (\text{I.24})$$

Ou encore : $-\text{div}N_i = \frac{\partial C_i}{\partial t}$ (I.25)

Dans le cas où le déplacement de i est dû à la diffusion seule, la deuxième loi de Fick s'écrit :

$$-\text{div}(\text{grad}C_i) = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (\text{I.26})$$

Cette équation possède des solutions analytiques différentes décrivant le profil de concentration C en fonction de la position et de l'instant t et permettant de remonter au coefficient de diffusion D dans les situations expérimentales appropriées. Cette expression dépend non seulement des conditions initiales et des conditions aux limites mais aussi de la forme géométrique du solide¹.

Conclusion

Nous avons rappelé, dans ce chapitre, le principe de l'extraction solide liquide et décrit le phénomène de transfert de matière entre phases. Nous avons ensuite présenté brièvement les différentes théories modélisant ce transfert dans la région interfaciale.

Nous avons montré que cette opération exige une étude préliminaire de la matière végétale. Celle-ci, peut mettre en évidence la nécessité de prendre en compte l'un ou l'autre des facteurs, passés en revue, pouvant influencer l'extraction. Ainsi le modèle mathématique utilisé sera mieux adapté au comportement du solide et l'erreur engendrée sur la détermination du coefficient de diffusion sera moindre.

¹ Développé dans le deuxième chapitre.

Chapitre II. Modélisation du transfert de matière solide-liquide

La modélisation est un processus technique qui permet de représenter un objet, une situation ou un évènement. C'est aussi un art par lequel le modélisateur exprime sa vision de la réalité. En ce sens, c'est une démarche constructive et la même réalité, perçue par deux modélisateurs différents, souvent ne débouchera pas sur le même modèle.

Il est impératif de préciser l'objectif que l'on se propose d'atteindre avant d'établir un modèle. En effet, celui-ci peut apporter des réponses variées : apporter la connaissance et la compréhension de mécanismes de manière quantitative, valider des hypothèses, prédire un comportement, aider au dimensionnement d'un système ou encore aider à la mesure de propriétés. Dans notre cas, les modèles sont phénoménologiques et les sorties sont des concentrations au cours du temps dans la phase liquide.

Une fois la question posée, il faut chercher quels sont les moyens disponibles et pertinents pour y répondre. Il faut définir le système à étudier, préciser les hypothèses et mécanismes qui seront mis en avant, définir les variables du modèle et enfin écrire les équations du comportement du système à partir de lois fondamentales telles que la conservation de la masse, le premier principe de la thermodynamique, les équilibres entre phases et les lois de transfert [18].

Cette modélisation, une fois établie, doit permettre de reproduire avec une bonne approximation les observations réalisées et prédire certains comportements du système.

Nous présentons dans ce qui suit, les différents modèles relatifs au transfert de matière décrivant l'évolution de la concentration en extrait, en fonction du temps, dans des conditions opératoires bien déterminées, en particulier ; le modèle représentant les différentes solutions analytiques rapportées par Crank, le deuxième modèle considérant deux constantes de temps développé par Sovova et le modèle, tiré du livre agroalimentaire, rapporté par *P. Mafarat et E. Beliard*, basé sur la détermination du coefficient de transfert de matière.

II.1. Solutions analytiques des équations de transfert (Modèle de Crank)

Ce premier modèle est basé sur le mécanisme de transfert de matière d'une phase solide vers une solution parfaitement agitée ou inversement. Partant de la deuxième équation de Fick, Crank [1] c'est proposé de résoudre le système d'équations développé pour différentes conditions initiales et conditions aux limites.

Plusieurs solutions ont été rapportées dans la bibliographie [1,19] selon le sens de transfert et le domaine du temps. Ces solutions dépendent non seulement des conditions initiales et des conditions aux limites mais aussi de la forme géométrique du solide.

Pour pouvoir appliquer ce modèle, nous sommes souvent amenés à considérer plusieurs hypothèses à savoir :

1. les particules sont homogènes et peuvent être assimilées à trois formes possibles (plaque plane, cylindrique ou sphérique) ;
2. l'extrait est considéré comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes ;
3. le coefficient de diffusion est constant au cours de l'expérience. La concentration du soluté dans le solide ne dépend que de la position et du temps ;
4. à l'interface, l'équilibre thermodynamique est atteint quasi-instantanément ;
5. le solvant est suffisamment agité pour que la résistance au transfert dans la phase liquide soit négligeable. La concentration du soluté en phase liquide ne dépend que du temps ;
6. absence de réaction chimique.

II.1.1. Diffusion dans une plaque plane

Pour une plaque plane dont la diffusion est unidirectionnelle et en absence de réaction chimique, l'équation de continuité s'écrit comme suit :

$$D_j \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \right) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

C_j étant la concentration de l'espèce diffusante j .

Selon les conditions initiales et les conditions aux limites, plusieurs solutions ont été proposées.

II.1.1.1. Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante.

Nous pouvons rencontrer ce cas particulier lors d'une sorption et désorption par membrane. La plaque de dimension $-l < x < +l$ est initialement maintenue à une concentration moyenne $C_s(x,0) = C_0$ et la concentration à la surface reste constante.

La solution proposée par Crank est la suivante :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[-D(2n+1)^2 \pi^2 / 4l^2 \right] \cos \left[(2n+1)\pi x / 2l \right] \quad (\text{II.2})$$

M_t étant la quantité de matière qui a diffusé à l'instant t et M_∞ la quantité de matière qui diffuse après un temps infini.

La solution s'écrit alors :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp \left[-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2 \right] \quad (\text{II.3})$$

Pour les temps courts, la solution correspondante est :

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf} \frac{(2n+1)l - x}{2\sqrt{Dt}} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erf} \frac{(2n+1)l + x}{2\sqrt{Dt}} \quad (\text{II.4})$$

Et

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{0.5} \left\{ \pi^{-\frac{1}{2}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierf} \frac{nl}{\sqrt{Dt}} \right\} \quad (\text{II.5})$$

Les solutions de ces équations pour toutes valeurs de D, l, t et x peuvent être obtenues à partir des graphiques ou des valeurs tabulées.

II.1.1.2. Concentration initiale uniforme et concentrations surfaciques différentes

C'est le cas d'un écoulement à travers une membrane. Les deux surfaces de la membrane sont respectivement maintenues à des concentrations constantes C_1 et C_2 . Tandis que la plaque est initialement à une concentration moyenne C_0 .

$$C = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp(-Dn^2 \pi^2 t / l^2) + \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} \exp \left[-D(2n+1)^2 \pi^2 t / l^2 \right] \quad (\text{II.6})$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-D(2n+1)^2 \pi^2 t / l^2 \right] \quad (\text{II.7})$$

Dans ce cas :

$$M_\infty = l \left(\frac{C_1 + C_2}{2} - C_2 \right) \quad \text{et} \quad M_\infty = M_t + lC_0$$

Le flux de diffusion est exprimé comme suit :

$$Q_t = D(C_2 - C_1) \frac{t}{l} + \frac{2l}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n^2} \left[1 - \exp(-Dn^2 \pi^2 t / l^2) \right] + \frac{4C_0 l}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \left[1 - \exp(-D(2m+1)^2 \pi^2 t / l^2) \right] \quad (\text{II.8})$$

Souvent, C_0 et C_1 sont considérés nulles, la solution s'écrit alors:

$$\frac{Q_t}{lC_2} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2 t/l^2) \quad (\text{II.9})$$

A l'infini :

$$Q_t = Q_{\infty} = \frac{DC_2}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (\text{II.10})$$

II.1.1.3 .Cas d'une plaque plane plongée dans une solution parfaitement agitée

Dans ce cas, nous supposons que la plaque plane d'épaisseur $2l$ est placée dans une solution de volume V occupant l'espace $-l-a \leq x \leq -l$ et $l \leq x \leq l+a$.

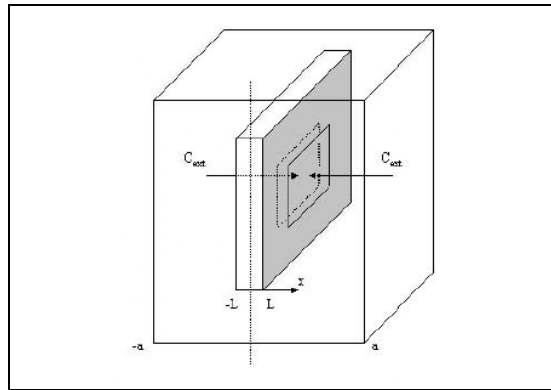


Figure.II.1. Diffusion à travers une plaque dans une solution parfaitement agitée.

Initialement la concentration de soluté dans la solution est uniforme et égale à $C(0)=C_0$ et la plaque est exempte de soluté.

Le problème consiste à résoudre l'équation :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{II.11})$$

La condition initiale s'exprime comme suit :

$$t=0 \quad -l < x < +l \quad C_s(x,0)=0$$

Comme condition aux limites, nous considérons l'égalité des débits massique du soluté passant de la solution vers la phase solide.

Le débit du soluté entrant dans la plaque par les surfaces $\pm l$ est exprimé par: $\pm D \frac{\partial C}{\partial x}$

Le débit de soluté quittant le liquide exprimé en masse de soluté par unité de masse de matière

végétale et par unité de temps s'écrit : $\frac{a}{P} \frac{\partial C}{\partial t}$

Avec : $C_s(t, x) = PC_l(t)$

P étant le coefficient de partage entre les deux phases solide et liquide lorsque l'équilibre est atteint.

Nous obtenons finalement l'équation suivante :

$$\frac{M_s(t)}{M_s(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha}{1 + \alpha + \alpha^2 q_n^2} \exp(-Dq_n^2 t / l^2) \quad (\text{II.12})$$

$$q_n \text{ étant les solutions de l'équation : } \quad \tan q_n = -\alpha q_n \quad (\text{II.13})$$

α est le rapport de la quantité transférée à l'équilibre et la quantité qui existe dans l'une des deux phases.

$$\text{Si } P \neq 1, \quad \alpha = \frac{a}{2Pl} \quad (\text{II.14})$$

Faisons un bilan qui nous permet d'écrire

$$C_0 a = 2lC_s(\infty) + aC_l(\infty) = 2lC_s(\infty) + \frac{aC_s(\infty)}{P} = 2lC_s(\infty) \left[1 + \frac{a}{2Pl} \right] = 2lC_s(\infty)(1 + \alpha)$$

$$M_s(\infty) = 2lC_s(\infty)$$

$$\text{D'où} \quad \frac{M_s(\infty)}{aC_0} = \frac{1}{1 + \alpha} \quad (\text{II.15})$$

- Pour la diffusion du solide vers le liquide et pour les conditions suivantes :

$$\begin{cases} D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} & -l < x < +l & t > 0 \\ C_s(x, t) = C_s(0) & & t = 0 \\ \frac{a}{P} \frac{\partial C}{\partial t} = \pm D \frac{\partial C}{\partial x} & x = \pm l & t > 0 \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

La solution de ce système se présente sous la forme :

$$\frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1 + \alpha)}{1 + \alpha + \alpha^2 q_n^2} \exp(-Dq_n^2 t / l^2) \frac{\cos(xq_n / l)}{\cos q_n} \quad (\text{II.17})$$

Un bilan de matière nous permet d'écrire :

$$M_s(t=0) = M_s(\infty) + M_l(\infty)$$

$$C_s(t=0)V_s = C_s(\infty)V_s + C_l(\infty)V$$

$$C_0 2l = C_s(\infty)2l + C_l(\infty)a = C_l(\infty)2lP + C_l(\infty)a = C_l(\infty)a \left[1 + \frac{2lP}{a} \right]$$

La quantité qui a diffusé à travers la plaque $-l < x < +l$ s'écrit comme suit

$$M_l(\infty) = aC_l(\infty) = \frac{2lC_0}{\left[1 + \frac{2lP}{a}\right]} = \frac{2lC_0}{1 + 1/\alpha} \quad (\text{II.18})$$

La fraction émise dans la solution est :

$$\frac{M_l(\infty)}{2lC_0} = \frac{1}{1 + 1/\alpha} \quad (\text{II.19})$$

II.1.1.4. Diffusion dans une plaque avec transfert de matière par convection à la surface

La condition d'évaporation à la surface d'une plaque initialement maintenue à une concentration moyenne uniforme C_0 peut s'écrire :

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} = K(C_s - C_l) \quad (\text{II.20})$$

C_s : la concentration de la substance solide à la surface de la plaque

C_l : la concentration du soluté dans la phase liquide qui les entourent.

Initialement, si la plaque est maintenue à une concentration moyenne uniforme $C_s(0) = C_0$, la solution peut s'écrire :

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L \cos(\beta_n x / L)}{(\beta_n^2 + L^2 + L) \cos \beta_n} \exp - \beta_n^2 D t / L^2 \quad (\text{II.21})$$

Avec : β_n est la solution de $\beta \tan \beta = L$ et $L = lK / D$ (II.22)

II.1.2. Diffusion dans un cylindre

En coordonnées cylindriques $C = f(r, t)$ et en absence de réaction chimique, l'équation de continuité peut s'écrire :

$$D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{II.23})$$

Dans ce qui suit, nous continuons de développer quelques exemples de solutions de transfert de matière présentées par Crank.

II.1.2.1. Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante

Pour un cylindre de rayon R initialement à une concentration $C(t,r)=f(r)$ et une concentration surfacique constante C_i

La solution proposée est de la forme :

$$C = C_i \left\{ 1 - \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n} \frac{J_0(r\alpha_n)}{J_1(R\alpha_n)} \exp(-D\alpha_n^2 t) \right\} \quad (\text{II.24})$$

Si $f(r) = C_1 = C_s(0)$ alors :

$$\frac{C - C_s(0)}{C_i - C_0} = 1 - \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\exp(-Dtq_n^2) \frac{J_0(rq_n)}{q_n J_1(Rq_n)} \right] \quad (\text{II.25})$$

$$\text{Les valeurs } q_n \text{ sont les racines de l'équation : } J_0(Rq_n) = 0 \quad (\text{II.26})$$

J_0 et J_1 sont respectivement les fonctions de *Bessel* d'ordre 0 et d'ordre 1.

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{R^2 q_n^2} \exp(-Dq_n^2 t) \quad (\text{II.27})$$

Pour les temps courts, la solution est la suivante :

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = \frac{4}{\pi^2} \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{Dt}{R^2} - \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^{\frac{3}{2}} \dots \quad (\text{II.28})$$

Cette solution peut s'exprimer encore en fonction de paramètres adimensionnels r/R et Dt/R^2 .

II.1.2.2. Concentration surfacique variable

Dans le cas où la concentration initiale est nulle alors que la surface est maintenue à une concentration $\phi(t)$, la solution est de la forme :

$$C = \frac{2D}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\exp(-Dtq_n^2) \frac{q_n J_0(rq_n)}{J_1(Rq_n)} \right] \int_0^t \exp(Dq_n^2 \lambda \phi(\lambda)) \partial \lambda \quad (\text{II.29})$$

Nous pouvons distinguer entre :

◆ $\phi(t) = C_0 (1 - \exp(-\beta t))$ (II.30)

La solution proposée par Crank est :

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{J_0(\beta r^2 / D)}{J_1(\beta r^2 / D)} \exp(-\beta t) + \frac{2\beta}{RD} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(rq_n)}{q_n J_1(Rq_n)} \frac{\exp(-Dtq_n^2)}{(q_n^2 - \beta / D)} \quad (\text{II.31})$$

◆ $\phi(t) = ct$, la solution est :

$$C = c \left(t - \frac{R^2 - r^2}{4D} \right) + \frac{2c}{RD} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(rq_n)}{q_n^3 J_1(Rq_n)} \exp(-Dtq_n^2) \quad (\text{II.32})$$

La quantité de matière qui a diffusé est exprimée par :

$$M_l(t) = \pi c R^2 t - \frac{\pi c R^4}{8D} + \frac{4\pi c}{D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-Dtq_n^2)}{(q_n^4)} \quad (\text{II.33})$$

II.1.2.3. Diffusion dans un cylindre plongé dans une solution parfaitement agitée

Un cylindre occupant un espace $r < R$ est initialement à une concentration uniforme $C_s(0)$ en soluté. Il est placé dans une solution agitée de concentration C_0 .

◆ Si le cylindre est initialement exempt de soluté $C_s(0)=0$, la solution correspondante est :

$$\frac{M_s(t)}{M_s(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-Dq_n^2 t / R^2) \quad (\text{II.34})$$

◆ Si le liquide est initialement exempt en soluté $C_0=0$, la solution correspondante est :

$$\frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-Dq_n^2 t / R^2) \frac{J_0(q_n r / R)}{J_0(q_n)} \quad (\text{II.35})$$

Pour $r = R$ cette dernière équation devient

$$\frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-Dq_n^2 t / R^2) \quad (\text{II.36})$$

Les valeurs de q_n vérifient la condition :

$$\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0 \quad (\text{II.37})$$

Et $\alpha = \frac{V_l}{PV_s} = \frac{V}{P\pi R^2} = \frac{M_l}{PM_s}$

Bilan de matière :

$$M_s(t=0) = M_s(\infty) + M_l(\infty)$$

$$C_s(0)\pi R^2 = C_s(\infty)\pi R^2 + C_l(\infty)V$$

$$C_s(0)\pi R^2 = C_l(\infty)P\pi R^2 + C_l(\infty)V = C_l(\infty)V \left[1 + \frac{P\pi R^2}{V} \right] = C_l(\infty)V [1 + 1/\alpha]$$

La fraction échangée après un temps infini est :

$$\frac{M_l(\infty)}{\pi R^2 C_s(0)} = \frac{1}{1 + 1/\alpha} \quad (\text{II.38})$$

II.1.2.4. Diffusion dans un cylindre avec transfert de matière par convection à la surface

Pour un cylindre initialement à une concentration uniforme $C_s(0)$ soumis à la condition suivante ;

$$-D \frac{\partial C}{\partial r} = K[C_s(t) - C_l(t)] \quad (\text{II.39})$$

$C_l(t)$ est la concentration à l'équilibre.

La solution est de la forme :

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2)} \exp(-D\beta_n^2 t / R^2) \quad (\text{II.40})$$

Les valeurs de β_n vérifient l'équation :

$$\begin{cases} \beta J_1(\beta) - LJ_0(\beta) = 0 \\ L = RK / D \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

II.1.3. Diffusion dans une sphère

En coordonnées sphériques r, θ et φ et en absence de réaction chimique, l'équation de continuité s'écrit

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right) \quad (\text{II.42})$$

Si nous supposons que la diffusion est purement radiale, la seconde équation de Fick devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{II.43})$$

En considérant le coefficient de diffusion D constant, cette équation s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{II.44})$$

Pour résoudre cette équation, il convient de faire le changement de variable $u = r.C$

Ainsi,
$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (\text{II.45})$$

III.1.3.1. Concentration surfacique constante et concentration initiale uniforme

Soit une sphère de volume $V_s = 4\pi R^3 / 3$ initialement à la concentration $C_s(0)$ et dont la concentration surfacique est maintenue constante à C_0 . La solution est de la forme :

$$\frac{C_s(r,t) - C_s(0)}{C_0 - C_s(0)} = 1 + \frac{2R}{r\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp(-Dn^2\pi^2 t / R^2) \quad (\text{II.46})$$

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2 t / R^2) \quad (\text{II.47})$$

Pour les temps courts, la solution s'écrit sous la forme :

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 6 \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{nR}{\sqrt{Dt}} \right] - 3 \frac{Dt}{R^2} \quad (\text{II.48})$$

II.1.3.2. Diffusion dans une sphère plongée dans une solution parfaitement agitée

Nous supposons que la sphère, occupant l'espace $r < R$, est plongée dans une solution de volume V et dont la concentration initiale en soluté est C_0 .

- ◆ Si la sphère est initialement exempte de soluté, selon Crank, la solution correspondante pour les temps longs exprimée en fonction de la masse totale de soluté dans la sphère à l'instant t rapportée à la même masse après un temps infini est de la forme suivante :

$$\frac{M_s(t)}{M_s(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{a^2}\right) \quad (\text{II.49})$$

Les valeurs de q_n vérifient l'équation caractéristique suivante ;

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (\text{II.50})$$

$$M_l(t=0) = M_s(\infty) + M_l(\infty)$$

$$C_0 V = C_s(\infty) V_s + C_l(\infty) V$$

$$C_0 V = C_s(\infty) V_s + C_s(\infty) V / P = C_s(\infty) V_s [1 + V / P V_s] = C_s(\infty) V_s [1 + \alpha]$$

D'où
$$\frac{M_s(\infty)}{C_0 V} = \frac{1}{1 + \alpha} \quad (\text{II.51})$$

- ◆ Si, par ailleurs, la solution est initialement à une concentration $C_0=0$, nous obtenons l'expression suivante ;

$$\frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6(1+\alpha)}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{R^2}\right) \quad (\text{II.52})$$

Avec
$$\alpha = \frac{3V_l}{4P\pi R^3} = \frac{M_l}{PM_s}$$

En établissant un bilan de matière, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} C_s(0)V_s &= C_s(\infty)V_s + C_l(\infty)V \\ C_s(0)V_s &= C_l(\infty)PV_s + C_l(\infty)V = C_l(\infty)V[1 + PV_s/V] \end{aligned}$$

$$\frac{M_l(\infty)}{C_s(0)V_s} = \frac{1}{1+1/\alpha} \quad (\text{II.53})$$

II.1.3.3. Diffusion dans une sphère avec transfert de matière par convection à la surface

Pour une sphère initialement à une concentration uniforme $C_s(0)$ considérant la condition suivante ;

$$-D \frac{\partial C}{\partial r} = K[C_s(t) - C_l(t)] \quad \text{pour } r=R \quad (\text{II.54})$$

La solution proposée est de la forme :

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L(L-1))} \exp(-D\beta_n^2 t / R^2) \quad (\text{II.55})$$

Les valeurs de β_n vérifient l'équation :

$$\begin{aligned} \beta_n \cot(\beta_n) + L - 1 &= 0 \\ L &= RK / D \end{aligned} \quad (\text{II.56})$$

II.2. Modèle de Sovova

II.2.1. Introduction

Sovova et ses collaborateurs ont proposé des modèles mathématiques distinguant entre le corps dissout des cellules cassées et celui des cellules intactes. Ils ont considéré qu'une partie du soluté serait localisée dans des cellules à parois intactes et une autre fraction située dans des cellules à parois cassées.

De plus le soluté dissout dans les cellules cassées, généralement déposé sur des poils épidermiques fragiles, est beaucoup plus accessible et facilement libéré que dans les cellules intactes [2].

II.2.2. Les hypothèses du modèle

Afin de décrire le transfert de matière, lors du processus de l'hydrodistillation, plusieurs hypothèses simplificatrices ont été émises à savoir ;

- l'huile essentielle est un pseudo-composant, ces propriétés sont constantes tout au long du processus ;
- les particules ont la même taille, une forme identique contenant initialement la même quantité en soluté ;
- initialement, une fraction e d'huile essentielle est retenue dans des cellules à parois cassées facilement accessible et une fraction $1-e$ dans des cellules à parois intactes ;
- l'eau bouillante avec les particules solides et les bulles de vapeur est supposée comme un lit fluidisé parfaitement mélangé ;
- la résistance de transfert de matière est supposée négligeable dans les cellules de la matière végétale et l'équilibre est établi instantanément entre les phases ;

$$x_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (\text{II.57})$$

- la concentration initiale dans le noyau constitué de particules intactes est égale à la concentration dans les particules non traitées ;

$$x_i(t=0) = x_u \quad (\text{II.58})$$

- x_s est la concentration en huile essentielle allant du décanteur dans l'extracteur. Le rendement en huile essentielle s'écrit ainsi,

$$Y = \frac{Q}{N} \int_0^t (x_v - x_s) dt \quad (\text{II.59})$$

x_b (en g.kg⁻¹): la concentration massique en cellules cassées ;

x_v (en g.kg⁻¹): la concentration massique dans la phase vapeur ;

x_w (en g.kg⁻¹): la concentration massique en eau bouillante ;

k_w : le coefficient de partage entre les cellules cassées et le liquide ;

k_v : le coefficient de partage vapeur- liquide.

II.2.3. Vitesse de transfert de matière

Comme l'équilibre entre les régions des cellules cassées et l'eau bouillante et la phase vapeur est établie quasi instantanément. Le flux de transfert provenant des cellules intactes est :

$$-\{\text{volume de noyau}\} n \rho_s \frac{dx_i}{dt} = k \{\text{surface de noyau}\} n \rho_s (x_i - x_v) \quad (\text{II.60})$$

n est le nombre de particules dans l'extracteur ;

ρ_s est la masse de matière végétale par unité de volume de particules solide ;

k est le coefficient de transfert de matière.

La dimension caractéristique du noyau λ' est définie par le rapport du volume du noyau sur sa surface, ainsi l'équation précédente devient :

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k}{\lambda'}(x_i - x_v) \quad (\text{II.61})$$

II.2.4.Particules

Lors de cette étude deux types de particules ont été considérés, des particules ayant un noyau constitué de cellules intactes et d'autres cellules ayant une structure cassée près de la surface.

Pour les particules ayant des parois cassées (figure II.2), nous pouvons écrire ce bilan massique.

Pour $t = 0$.

$$eN(x_u - x_b) = N_w x_w \quad (\text{II.62})$$

L'eau et la vapeur sont supposées en équilibre. Ainsi, tenant compte de l'équation (II.57), les conditions initiales sont les suivantes ;

pour $t = 0$

$$x_i = x_u \quad x_b = \frac{e}{e + \gamma k_w} x_u, \quad x_w = \frac{k_w e}{e + \gamma k_w} x_u, \quad x_v = \frac{k_v k_w e}{e + \gamma k_w} x_u \quad (\text{II.63})$$

La particule est de forme sphérique de diamètre a et son noyau est de diamètre 2δ .

Le volume du noyau étant $\frac{4}{3}\pi(\delta^3) = (1-e)\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$

Nous aboutissons à la relation entre la dimension de la particule et celle du noyau :

$$\delta = (1-e)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{d}{2}\right) \quad (\text{II.64})$$

La surface du noyau est $\{\pi(1-e)^{\frac{2}{3}} d^2\}$ et la dimension caractéristique du noyau λ' est

$$\lambda' = \frac{d}{6}(1-e)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.65})$$

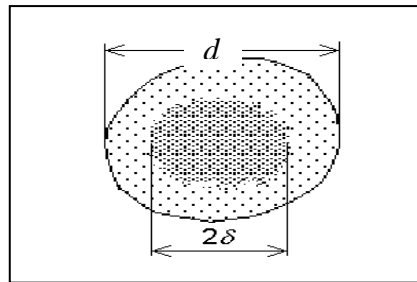


Figure II.2. Particule sphérique avec des cellules intactes dans le noyau entourées de cellules cassées.

II.2.5. L'extraction à partir des particules homogènes

Le bilan de matière pour l'huile essentielle dans l'extracteur (figure II.3) est :

$$(1-e)N \frac{dx_i}{dt} + eN \frac{dx_b}{dt} + N_w \frac{dx_w}{dt} + Q(x_v - x_s) = 0 \quad (\text{II.66})$$

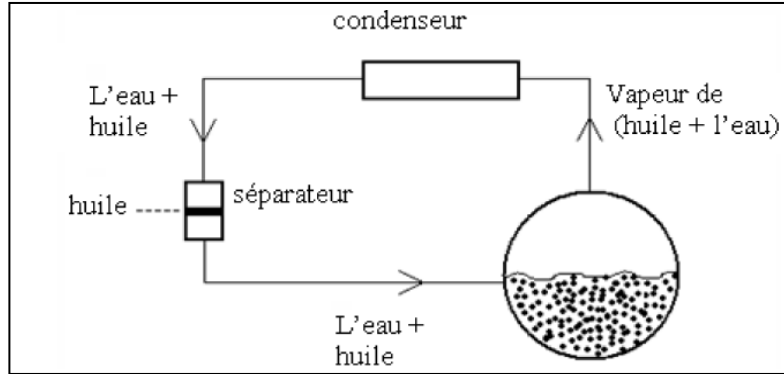


Figure II.3. Appareillage de distillation utilisé.

En remplaçant x_b et x_w par leurs expressions, nous aurons

$$(1-e)N \frac{dx_i}{dt} + \left(\frac{eN}{k_v k_w} + \frac{N_w}{k_v} \right) \frac{dx_v}{dt} + Q(x_v - x_s) = 0 \quad (\text{II.67})$$

Nous introduisant les termes adimensionnels suivants

$$\alpha' = \gamma k_w + e, \beta' = \frac{x_s}{k_v k_w x_u}, Z = \frac{Q k_v k_w \lambda'}{N k \alpha'}, \tau = \frac{k}{\lambda'} t \quad \text{et } \gamma = N_w / N$$

Avec:

N (en kg) : la masse de la matrice végétale;

Q (en kg.s^{-1}): débit de vapeur;

γ : le rapport de l'eau et de la matrice végétale.

Après simplification, nous aurons :

$$\frac{dx_i}{d\tau} + x_i - \frac{x_v}{k_v k_w} = 0 \quad (\text{II.68})$$

L'équation (II.67) devient

$$(1-e)N \left(\frac{x_v}{k_v k_w} - x_i \right) + \left(\frac{eN}{k_v k_w} + \frac{N_w}{k_v} \right) \frac{dx_v}{d\tau} + \frac{Q\lambda}{k} (x_v - x_s) = 0 \quad (\text{II.69})$$

$$-(1-e)N x_i + \left(\frac{eN}{k_v k_w} + \frac{N_w}{k_v} \right) \frac{dx_v}{d\tau} + \left(\frac{Q\lambda}{k} + (1-e) \frac{N}{k_v k_w} \right) x_v = \frac{Q\lambda}{k} x_s \quad (\text{II.70})$$

Multiplions cette dernière expression par $\frac{k_v k_w}{N\alpha'}$

$$-k_v k_w \frac{1-e}{\alpha'} + \frac{dx_v}{d\tau} + \left(\frac{1-e}{\alpha'} + Z \right) x_v = Zx_s \quad (\text{II.71})$$

L'application de la transformée de Laplace sur l'équation (II.68) permet d'avoir :

$$qx_i + x_u + x_i - \frac{x_v}{k_v k_w} = 0 \Rightarrow x_i = \frac{1}{1+q} \left(x_u + \frac{x_v}{k_v k_w} \right)$$

Et sur l'équation (II.71)

$$-k_v k_w \frac{1-e}{\alpha'} x_i + qx_v - \frac{k_v k_w e}{\alpha'} x_u + \left(\frac{1-e}{\alpha'} + Z \right) x_v = \frac{Z}{q} x_s \quad (\text{II.72})$$

En remplaçant l'expression de x_i dans l'équation (II.72), nous obtenons :

$$-k_v k_w \frac{1-e}{\alpha'} \left(\frac{1}{1+q} \left(x_u + \frac{x_s}{k_v k_w} \right) \right) + qx_v - \frac{k_v k_w e}{\alpha'} x_u + \left(\frac{1-e}{\alpha'} + Z \right) x_v = \frac{Z}{q} x_s \quad (\text{II.73})$$

L'arrangement de cette dernière équation permet d'écrire

$$\left[q^2 + \left(1 + \frac{1-e}{\alpha'} + Z \right) q + Z \right] \frac{x_v}{k_v k_w} - \frac{1}{\alpha'} (1+eq)x_u + = \frac{Zx_s}{qk_v k_w} + \frac{Zx_s}{k_v k_w} \quad (\text{II.74})$$

On pose $h' = 1 + \frac{1-e}{\alpha'} + Z$

L'équation (II.74) devient

$$\left[q^2 + h'q + Z \right] \frac{x_v}{k_v k_w} - \frac{1}{\alpha'} (1+eq)x_u + = \frac{Zx_s}{qk_v k_w} + \frac{Zx_s}{k_v k_w} \quad (\text{II.75})$$

$$(q + p_1)(q + p_2) \frac{x_v}{k_v k_w} = \frac{eq}{\alpha'} x_u + \frac{1}{\alpha'} x_u + \frac{Zx_s}{qk_v k_w} + \frac{Zx_s}{k_v k_w} \quad (\text{II.76})$$

Avec

$$p_1 = \frac{1}{2} \left(h' + \sqrt{h'^2 - 4Z} \right) \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{1}{2} \left(h' + \sqrt{h'^2 + 4Z} \right)$$

$$\frac{x_v}{k_v k_w} = \left[\frac{q}{(q + p_1)(q + p_2)} \right] \frac{e}{\alpha'} x_u + \left[\frac{x_u}{\alpha'} + \frac{Zx_s}{k_v k_w} \right] \left[\frac{1}{(q + p_1)(q + p_2)} \right] + \frac{Zx_s}{k_v k_w} \left[\frac{1}{q(q + p_1)(q + p_2)} \right] \quad (\text{II.77})$$

En appliquant la transformée inverse sur cette équation et après quelques transformations, nous pouvons écrire que :

$$\frac{x_v}{k_v k_w x_u} = \beta' + \frac{1}{2\alpha'} \left[1 - \alpha' \beta' - B \exp(-p_1 Z) + e - \alpha' \beta' + B \exp(-p_2 Z) \right] \quad (\text{II.78})$$

Avec

$$B = \frac{2(1 + \alpha' \beta' Z) - h'(e + \alpha' \beta')}{\sqrt{h'^2 - 4Z}} \quad (\text{II.79})$$

En remplaçant l'expression $x_v - \beta' k_v k_w x_v$ dans l'équation (II.59), nous obtenons finalement la formule générale suivante ;

$$Y = Y_\infty \left[1 - f \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - (1-f) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right], \quad T_2 > T_1 \quad (\text{II.80})$$

Avec

$$Y_\infty = [1 - \beta'(\gamma k_w + 1)]x_u, \quad f = \frac{Z}{2p_1} \frac{e - \alpha' \beta' - B}{1 - \beta'(1 - \gamma k_w + 1)}, \quad T_1 = \frac{\lambda'}{kp_1}, \quad T_2 = \frac{\lambda'}{kp_2}.$$

Ce modèle a bien mis en évidence la différence entre le corps dissout des cellules à parois cassées et des cellules à parois intactes. Cependant, ces performances sont obtenues au prix de certains inconvénients à compter ;

Le modèle ne fait en aucun cas allusion à la diffusion dans les solides pendant les temps courts. De plus, s'il existait une zone superficielle où l'huile pouvait être localisée dans des cellules cassées, cela signifierait des évaporations sélectives et une composition différente entre l'huile émanant des cellules intactes et celle provenant des cellules cassées. C'est pourquoi l'hypothèse considérant l'huile essentielle comme soluté unique avec des propriétés physique constante ne serait plus acceptable. De ce fait, l'outil analytique reste incontournable, il permettra de vérifier la composition des essences extraites.

II.3. Modèle faisant intervenir le coefficient de transfert de matière (rapporté par P. Mafarat et E. Beliard)

Ce modèle considère que le phénomène de transfert de matière s'effectue par convection dans la phase liquide régie par les mouvements d'agitation [3]. Il a été développé en considérant les hypothèses simplificatrices suivantes :

- le processus régit est la 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 ;
- la phase solide est suffisamment divisée pour que l'on puisse négliger les gradients internes de concentrations en soluté.

En établissant un bilan de matière, nous pouvons écrire que :

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = -kA(C_s(t) - C_l(t)) \quad (\text{II.81})$$

Tels que

\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 de transfert de matière. (s⁻¹m⁻²)

Si nous considérons que le volume de la phase solide est maintenu constant, alors que la concentration de celle-ci en soluté varie proportionnellement avec sa masse, nous pouvons ainsi écrire ;

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -k A [C_s(t) - C_l(t)] \quad (\text{II.82})$$

En pratique, il est impossible de déterminer séparément les constantes k et A . il est ainsi recommandé de les rassembler en une seule constante $K = k A$

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -K [C_s(t) - C_l(t)] \quad (\text{II.83})$$

Nous définissons M par la masse totale de la suspension et s par la fraction massique du solide dans le mélange.

$$sMC_s(0) = sMC_s(t) + (1-s)MC_l(t) \quad (\text{II.84})$$

$$C_l(t) = \frac{sC_s(0) - sC_s(t)}{(1-s)} \quad (\text{II.85})$$

$$\begin{aligned} dC_s(t) &= -K [C_s(t) - C_l(t)] dt = -K \left[C_s(t) - \frac{s}{1-s} (C_s(0) - C_s(t)) \right] dt \\ &= \frac{-K}{(1-s)} [C_s(t) - sC_s(0)] dt \end{aligned}$$

Après intégration, nous obtenons :

$$C_s(t) = sC_s(0) + (1-s)C_s(0) \exp \frac{-K}{1-s} t \quad (\text{II.86})$$

En remplaçant $C_s(t)$ dans l'équation (II.85), nous obtenons ;

$$C_l(t) = sC_s(0) \left[1 - \exp\left(\frac{-K}{1-s}t\right) \right] = C_l(\infty) [1 - \exp(-\lambda t)] \quad (\text{II.87})$$

Où $C_l(\infty) = sC_s(0)$ et $\lambda = \frac{K}{1-s}$

Ce dernier modèle, utilisant une seule équation pour tout le domaine du temps, ne fait intervenir que peu de paramètres. L'équation différentielle est facilement intégrable donnant ainsi accès au coefficient de transfert de matière.

II.4. Travaux antérieurs

Différentes tentatives de modélisation de transfert de matière lors d'une extraction solide liquide ont été proposées. Nous résumons, dans ce qui suit, les travaux qui ont été entrepris au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique.

E.H. Benyoussef, 1999 [20]: a étudié le développement des procédés d'extraction des essences de coriandre et mis en évidence l'influence du facteur de forme sur l'extraction solide fluide en essayant d'appliquer le modèle aux graines de *Nigella sativa L.*

E.H. Benyoussef et coll, 2001 [21]: ont traité la modélisation de l'extraction de l'huile de graines de coriandre par hydrodistillation. Ils ont montré que le soluté n'est pas extrait que par effet de diffusion, mais qu'il y avait un phénomène de réaction chimique entre le soluté et le solvant. C'est pourquoi, deux modèles ont été proposés ; un premier modèle diffusionnel et un second modèle cinétique où la libération du soluté et sa diffusion sont toutes deux prises en compte. Les résultats ont montrés une très bonne simulation du modèle cinétique, cela ne peut que conforter l'hypothèse faisant état d'une réaction chimique accompagnant l'hydrodistillation des graines de coriandre.

S.Y. Bouzid, 2002 [22]: a procédé à la détermination du coefficient de diffusion lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol, en utilisant la fonction standard pour la résolution des équations différentielles.

F. Amokrane, 2002 [23]: s'est intéressée à la mise en modèle de la cinétique de transfert de matière lors de l'extraction par le méthanol des essences des graines de coriandre de différents taux d'humidité à l'aide de deux fonctions cinétiques et standard.

Le coefficient de diffusion déterminé par la fonction standard pour des graines de taux d'humidité naturel s'est avéré nettement inférieur à ceux obtenus avec des graines humidifiées.

Par ailleurs, il a été constaté que l'ajout d'eau modifie la structure du solide et que cette modification est indépendante de la quantité d'eau absorbée par les graines.

Bourenane, 2004 [24]: a mené ces recherches sur la cinétique de l'extraction des essences de graines de coriandre par le binaire éthanol- eau à différentes concentrations. Il a pu prouver que, plus la teneur en eau dans le binaire augmente, plus élevée est la concentration du soluté dans la phase liquide. La contribution de l'éthanol sur cette concentration a été trouvée significative pour des compositions du binaire allant de 90% à 98,5% en éthanol, et négligeable pour des compositions en éthanol, allant de 0 à 75% dans le binaire.

E.Benyoussef et coll, 2005 [25]: ont développé deux modèles différents permettant de simuler la cinétique d'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol. L'utilisation du logiciel Exdif et la solution analytique proposée par Crank a permis d'obtenir des coefficients de diffusion comparables. On ne saurait passer n'en plus sous silence l'approximation faite sur la valeur infinie de α ($\alpha \geq 9$) sans affecter ni la valeur du coefficient de diffusion ni la simulation de la cinétique.

A.Asselah, 2008[26]: elle a vérifié les hypothèses émises lors de la modélisation du transfert de matière à savoir ; la négligence des différents termes de la série de l'équation de Crank, l'infinité du paramètre α et l'unicité du coefficient de partage.

Conclusion

Les différents modèles, développés dans ce chapitre, décrivant le transfert de matière solide-liquide, reposent sur des hypothèses simplificatrices qui ne reflètent pas fidèlement l'expérience. Ces hypothèses peuvent être source d'erreur conduisant ainsi à des modèles mathématiques imprécis.

Pour s'affranchir de toutes ces difficultés, des techniques non conventionnelles, relevant du domaine de l'intelligence artificielle (comme les réseaux de neurones) sont utilisés pour résoudre des problèmes complexes. Nous allons présenter succinctement, dans le troisième chapitre, le principe de cette nouvelle technique et l'intérêt majeur qui nous a incités à entreprendre cette démarche.

Chapitre III. Réseaux de neurones artificiels, principes et applications

Dans cette partie, nous décrivons le développement d'un modèle neuronal permettant d'approcher au mieux les cinétiques d'extraction des essences végétales en fonction des différentes combinaisons de conditions opératoires.

Nous nous sommes proposé de vérifier l'applicabilité de cet outil neuronal, en essayant de simuler le processus de transfert de matière solide-liquide dans le cas de l'extraction des essences des graines de coriandre par le méthanol. L'objectif est de prévoir à partir du début d'une cinétique d'extraction, la concentration à l'équilibre permettant d'évaluer le coefficient de partage et éventuellement le coefficient de diffusion et le coefficient de transfert de matière.

Ainsi, nous rappelons dans la première partie le principe des réseaux de neurones et nous précisons le type du réseau sélectionné. Nous développons la méthode adoptée pour la construction du réseau optimal. Ce dernier est exploité, dans la seconde partie, pour répondre à l'objectif fixé.

III.1. Les réseaux de neurones artificiels

Les réseaux de neurones artificiels ont été introduits en 1943 par W.S McCulloch et W.Pitts [27]. C'est un concept mathématique, dit neuromimétique, qui s'inspire du mode d'analyse et de transmission de données dans les cellules neurobiologiques pour permettre la résolution de problèmes complexes [28]. L'essor réel de cette technologie date des années 1980 [29].

Nous donnons, dans la suite de cette introduction, un bref aperçu des propriétés élémentaires de neurophysiologie qui permettent de relier neurones réels et neurones formels.

III.1.1 Principe général

III.1.1.a. Neurone biologique, une origine... biologique !

Le cerveau humain est constitué d'environ 10^{11} cellules nerveuses appelées neurones. Ces cellules par lesquelles transitent des informations sous forme d'impulsions électriques, sont liées entre elles par des liaisons synaptiques. Un neurone est constitué principalement d'un corps cellulaire entouré de dendrites, et d'un fin prolongement appelé axone, qui se termine par de multiples ramifications (Figure.III.1). Un neurone reçoit des informations de plusieurs milliers d'autres neurones, par ses dendrites, au niveau des liaisons synaptiques. Lorsque la somme des impulsions électriques dépasse un certain seuil, il se produit une brusque dépolarisation du corps cellulaire qui est transmise le long de l'axone jusqu'à d'autres neurones. Au niveau d'une synapse, le message électrique n'est pas directement transmis d'un neurone excitateur à un neurone cible, mais il est transmis par l'intermédiaire de substances chimiques appelées neurotransmetteurs. Une synapse peut être excitatrice ou inhibitrice. L'amplitude de la polarisation engendrée constitue aussi une caractéristique propre à chaque liaison synaptique. Les caractéristiques des synapses sont modifiées au cours du processus d'apprentissage [30].

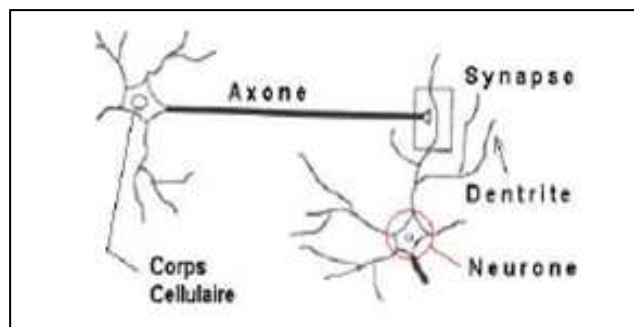


Figure .III.1. Modèle de neurone biologique.

III.1.2. Neurone formel artificiel

Du point de vue structural, un réseau de neurones est composé d'un certain nombre d'unités de traitement simples appelées *neurones formels ou artificiels*. Ces derniers, s'inspirant du principe de fonctionnement de neurone biologique, sont connectés entre eux de façon à reproduire la réponse correspondant aux entrées reçues par le réseau [31].

Chaque neurone additionne ses entrées, préalablement multipliées par les poids associés, et génère la sortie correspondante à travers une fonction non-linéaire appelée fonction d'activation.

Nous pouvons ainsi définir la sortie y du neurone par :

$$y = f(\varphi) = F(U_m + \theta) \quad (\text{III.1})$$

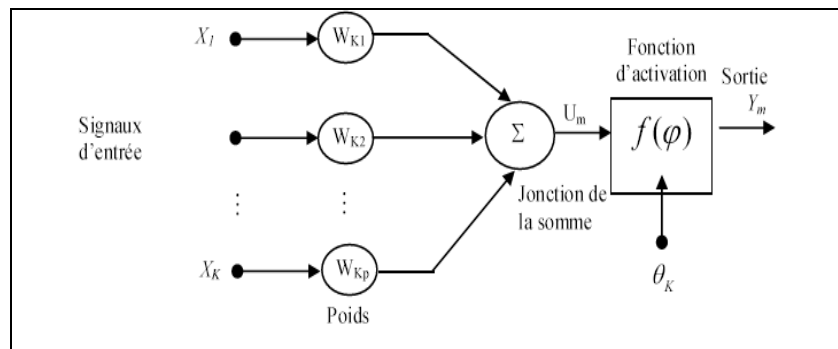


Figure III.2. Modèle non linéaire de neurone.

Le choix d'une fonction d'activation se révèle être un élément constitutif important des réseaux de neurones. Certaines de ces fonctions sont linéaires, exponentielles, à seuil ou gaussiennes. La plus répandue est la fonction de transfert sigmoïde.

III.1.3. L'architecture des réseaux de neurones

Nous entendons par architecture ou topologie d'un réseau de neurones artificiels, la manière selon laquelle les neurones sont organisés.

D'une manière générale, l'architecture des réseaux de neurones artificiels peut aller d'une connectivité totale à une connectivité locale. Pour faciliter leur utilisation, des structures régulières sont souvent recommandées.

Deux classes d'architectures de réseaux de neurones peuvent être distinguées ; les réseaux de neurones bouclés et les réseaux de neurones non bouclés.

III.1.3.1. Réseaux de neurones bouclés

Ils constituent un système dynamique à temps discret, régi par une (ou plusieurs) équations aux différences non linéaires, résultant de la composition des fonctions réalisées par chacun des neurones et des retards associés à chacune des connexions. C'est des réseaux récurrents, contenant des raccordements de rétroaction dont certaines sorties sont ramenées aux entrées. Ces connexions sont le plus souvent locales [32]. Cette structure de réseaux est souvent utilisée pour effectuer des tâches de modélisation de systèmes dynamiques, de commande de processus, ou de filtrage.

III.1.3.2. les réseaux de neurones non bouclés

Cette classe se distingue par l'absence de toute boucle de rétroaction de la sortie vers l'entrée, d'où l'appellation « *feed-forward* ». Ces réseaux sont des objets statiques, utilisés principalement pour effectuer des tâches d'approximation de fonctions non linéaires, classification non linéaire et de modélisation de processus non linéaires [33].

Dans le cadre de cette étude, le réseau non bouclé est donc le mieux adapté. Et compte tenu des données disponibles, nous avons retenu le modèle classique « Perceptron Multicouches PMC ». Nous exposons dans ce qui suit les différentes propriétés de ce réseau.

III.1.3.2.1. Perceptron Multicouches

Ce type de réseaux se caractérise par la présence de trois types de couches. Les couches cachées s'interposent entre l'entrée du réseau et sa sortie. Leur rôle est d'effectuer un prétraitement des signaux d'entrées, reçus par la couche d'entrée en provenance du milieu extérieur, et de transmettre les résultats correspondants à la couche de sortie où sera déterminée la réponse finale du réseau avant qu'elle soit transmise au milieu extérieur.

La figure III.3 illustre la structure de ce type de réseau :

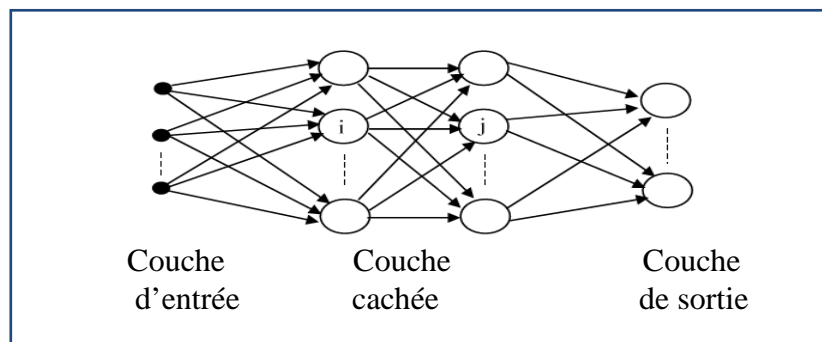


Figure III.3. Structure générale du perceptron multicouche PMC.

III.1.4. Construction d'un modèle

La construction d'un modèle implique dans un premier temps le choix des échantillons des données d'apprentissage, de test et de validation. Le choix du type de réseau intervient dans un second temps. Les quatre grandes étapes à suivre pour établir et concevoir un réseau de neurones sont ainsi détaillées.

III.1.4.1 Construction de la base de données et choix des échantillons

Le processus d'élaboration d'un réseau de neurones commence par la construction d'une base de données. Il faut donc déterminer les grandeurs qui ont une influence significative sur le phénomène que l'on cherche à modéliser. Cette étape est cruciale et aide à déterminer le type de réseau le plus approprié.

La façon dont se présente l'échantillon conditionne le type de réseau, le nombre de cellules d'entrée et de sortie et la façon dont il faudra mener l'apprentissage, le test et encore la validation. Ces données doivent constituer deux bases, une pour effectuer l'apprentissage et l'autre pour tester le réseau obtenu et déterminer ses performances.

Notons qu'il n'y pas de règle pour déterminer ce partage d'une manière quantitative, néanmoins chaque base doit satisfaire aux contraintes de représentativité de chaque classe de données et doit généralement refléter la distribution réelle.

III.1.4.2. Définition de la structure du réseau

La détermination de la structure optimale est restée pendant longtemps un problème ouvert. Néanmoins, il existe actuellement diverses méthodes empiriques mettant en jeu des tests statistiques pour une large gamme de réseaux.

Comme nous l'avons mentionné, nous avons retenu le Perceptron Multicouches comme base de modèle. Nous structurons ce réseau en précisant le nombre de couches et de neurones cachés permettant d'effectuer la tâche désirée.

III.1.4.2.1. Nombre de couches cachées

Il a été démontré qu'un Perceptron Multicouches avec une seule couche cachée pourvue d'un nombre suffisant de neurones, peut approximer n'importe quelle fonction avec la précision souhaitée [34].

III.1.4.2.2. Nombre de neurones cachés

Un nombre important de neurones cachés permet de mieux converger aux données présentées mais diminue la capacité de généralisation du réseau. Il faut alors trouver le nombre adéquat nécessaire pour obtenir une approximation satisfaisante

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, des résultats théoriques permettant de prévoir le nombre de neurones cachés nécessaires pour obtenir une performance spécifiée du modèle. Suivant les cas, nous aurons à utiliser différentes méthodes d'optimisation de ce dernier. Celles-ci découlent de deux concepts ; commencer avec un petit nombre et augmenter ou bien l'inverse.

Une couche cachée trop petite produit de mauvaises performances à la fois en apprentissage et en généralisation. Par contre, une couche cachée trop grande permet au réseau de bien apprendre sa base de données, en améliorant son apprentissage aux dépens de ses performances de généralisation [31].

III.1.4.3. Apprentissage

Pour tirer pleinement profit des performances de ces nouvelles structures, elles doivent être accompagnées de commandes d'apprentissage lui imposant un comportement souhaité face à une source d'information. Ainsi plusieurs algorithmes ont été développés permettant d'ajuster les valeurs des poids dans la structure. Cet ajustement intervient lors de l'alimentation du réseau par des exemples entrée/sortie issus d'une base de données reliant les paramètres du problème aux réponses désirées.

Les règles d'apprentissage peuvent être regroupées en deux catégories: les règles d'apprentissage supervisé et non supervisé.

III.1.4.3.1. Apprentissage supervisé /non supervisé

Dans le cas d'un apprentissage supervisé, des couples (entrées/ sorties désirées) sont présentées au réseau de neurones. La modification des poids s'effectue progressivement jusqu'à ce que l'écart E entre les sorties et les résultats désirés soient minimisés.

$$E = \frac{1}{2} (y_d - y)^2 \quad (\text{III.2})$$

Où y_d est la sortie désirée et y est la sortie calculée par le réseau.

Ce type d'apprentissage est essentiellement utilisé pour l'identification d'un modèle d'un processus physique.

Une technique similaire appelée apprentissage renforcée, peut être utilisée. Celle-ci accorde au réseau plutôt un grade qui est une mesure du degré de performance après quelques itérations. Les algorithmes utilisant la procédure d'apprentissage renforcé sont principalement utilisés dans le domaine des systèmes de contrôle.

Par ailleurs, lors d'un apprentissage non supervisé le réseau est laissé libre de converger vers un état final. L'apprentissage consiste à détecter les similarités et les différences dans l'ensemble d'apprentissage. Les poids et les sorties du réseau convergent, en théorie, vers les représentations qui capturent les régularités statistiques des données [31].

III.1.4.3.2. Algorithmes d'apprentissage

Plusieurs algorithmes itératifs peuvent être mis en œuvre. Nous citons l'algorithme de rétro propagation et la méthode de Levenbrge-Maquardt dont les principes sont exposés brièvement, dans ce qui suit.

III.1.4.3.2.1. Rétro-propagation de l'erreur

La technique de rétro propagation du gradient (Backpropagation) repose sur une fonction de coût (l'erreur entre les valeurs d'entrée et celles de la sortie) que l'on doit minimiser au cours d'une session d'apprentissage. Nous pouvons décrire les étapes de cette technique comme suit :

1. initialisation des poids à des valeurs aléatoires ;
2. lecture d'un premier exemple dans la base d'apprentissage ;
3. calcul de la valeur de la sortie y ainsi que l'écart E.
4. calcul du gradient de l'erreur et des taux de réadaptation des poids entres couches

$$\Delta W_{ij} = \alpha'' \delta_{w_i} f(x_i(t)) \quad (\text{III.3})$$

α'' est le taux d'apprentissage.

δ_{w_i} est le taux de réadaptation partielle des poids, il est défini comme suit :

Pour les neurones de la couche de sortie $\delta_{w_{is}} = (y_{di} - y_i)$ (III.4)

Pour les neurones des autres couches $\delta_{w_i} = \sum \delta_{w_{si}} W_{ij}$ (III.5)

5. réadaptation des poids $w_{ij}(t+1) = w_{ij}(t) + \alpha'' \cdot \Delta w_{ij}(t)$ (III.6)

6. répéter les étapes de 1 à 5, autant de fois que nécessaire jusqu'à convergence vers le seuil d'erreur fixé.

Le taux d'apprentissage joue un rôle important dans la régulation de la vitesse de convergence. Selon la valeur de ce paramètre, généralement prise entre 0.1 et 0.7, des variantes des RNA multicouches à retro-propagation peuvent être utilisées pour améliorer cet algorithme [31]. L'une des méthodes utilisées consiste à rajouter dans l'équation de mise à jour des poids un terme de moment (ou inertie) [36].

L'équation d'adaptation des poids devient :

$$w_{ij}(t+1) = w_{ij}(t) + \alpha'' \cdot \Delta w_{ij}(t) + \alpha''_m \cdot \Delta w_{ij}(t-1) \quad (\text{III.7})$$

Ce terme appelé Momentum : $\alpha''_m \cdot \Delta w_{ij}(t-1)$

Une autre méthode destinée à améliorer la vitesse de convergence de l'algorithme de retro-propagation consiste à changer la valeur du taux d'apprentissage en fonction de l'erreur E calculée à chaque itération [36].

III.1.4.3.2.2. Méthode de Levenberg-Marquardt

Cet algorithme nécessite la connaissance des valeurs de la fonction objective à minimiser et du vecteur des dérivées premières au point solution courant. Le vecteur des dérivées est évalué analytiquement. Les étapes à suivre lors de l'application de cette méthode à chaque itération sont les suivantes :

1. Initialiser le vecteur de poids synaptiques W_0 .
2. Calculer l'erreur quadratique E_k après le passage de tous les exemples d'apprentissage.
3. Calculer la matrice jacobienne F du problème considéré par rapport au vecteur des poids pour la $l^{\text{ème}}$ couche par

$$F_i^l = \sum_{p=1}^K \sum_{i=1}^{n_i} (y_{di}^p - y_i^{(L)}) \left[-\frac{\partial y_i^p}{\partial w_i^l} \right] \quad (\text{III.8})$$

F_i^l sont les vecteurs des dérivées de l'erreur à la sortie du réseau par rapport aux poids W_i^l pour $l=1-L$;

L est le nombre de couches cachées ;

n_l le nombre de neurones dans la dernière couche ;

K représente le nombre d'exemples d'entraînement.

y_{di}^p et $y_i^{(L)}$ sont respectivement la sortie désirée du $i^{\text{ème}}$ neurone pour le $p^{\text{ème}}$ exemple et la sortie calculée du $i^{\text{ème}}$ neurone à la dernière couche cachée (L).

Nous définissons F la matrice rassemblant les vecteurs F_i^l comme le jacobien de l'erreur par rapport aux vecteurs poids et F^T sa matrice transposée.

4. Calculer la matrice Hessienne H à l'aide de l'équation $H = FF^T + \lambda'' \cdot \Omega \quad (0 < \lambda < 1)$

5. Déterminer ΔW en résolvant le système linéaire $H \Delta W = -F$

Avec : λ'' est un coefficient positif ;

Le choix de la matrice Ω doit être approprié. Utiliser une matrice diagonale dont les éléments sont égaux aux éléments diagonaux de la matrice FF^T donne de bons résultats.

III.1.4.4. Validation et test

Une fois le réseau de neurones développé, des tests s'imposent afin de vérifier la qualité des prévisions du modèle neuronal. Cette dernière étape doit permettre à la fois d'apprécier les performances du système neuronal et de détecter les données qui perturbent le système. Une validation rigoureuse du modèle développé se traduit par une proportion importante de prédictions exactes sur l'ensemble de la validation. Si les performances du réseau ne sont pas satisfaisantes, il faudra, soit modifier l'architecture du réseau, soit modifier la base d'apprentissage.

III.2. Applications des réseaux de neurones dans les procédés chimiques

Depuis quelques années, les réseaux de neurones ont connu un très grand essor dans divers domaines des sciences de l'ingénieur ; celui du génie des procédés n'a pas échappé à cette règle. Plusieurs travaux ont été menés sur la modélisation utilisant ainsi les réseaux de neurones.

D.R. Parisi et coll, 2001 [37] ont montré que la méthodologie proposée pourrait être appliquée pour tout réacteur hétérogène gaz-solide avec un système complexe de réactions et avec tout autre modèle utilisé pour l'estimation du taux global de la réaction à l'extérieur du solide (catalytique ou réactif).

E.J. Molga, 2003 [38] a élaboré une méthode universelle pour créer une famille de modèles neuronaux, utile pour tout type de réacteurs et de système de réactions chimiques. Les méthodes proposées de modélisations ainsi que l'analyse comparative des résultats obtenus ont été illustrées avec les données issues de l'hydrogénation catalytique complexe du 2,4-dinitrotoluène dans un réacteur agité multiphasique.

L.Simon et coll , 2006 [39] a développé un modèle neuronal hybride pour modéliser l'évolution d'une réaction industrielle triphasique dans un réacteur batch et la transposer de l'échelle pilote à l'échelle industrielle. Il a validé ce modèle avec des résultats expérimentaux obtenus à l'échelle pilote.

M.Y. Ammar, 2007 [40] a développé un réseau neuronal pour la modélisation de la réaction d'estérification du méthanol par l'acide acétique à partir de données obtenues en mode batch isotherme. L'objectif était d'élaborer un modèle permettant la simulation de la réaction de façon à déterminer le type de réacteur à utiliser et à optimiser les conditions opératoires par rapport aux contraintes technologiques de l'appareil choisi.

Les réseaux de neurones ont été appliqués dans le Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département du Génie Chimique à l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique dès 2002 pour la prédiction des propriétés physiques des hydrocarbures purs à partir de la température d'ébullition et de la densité [41]. Une extension de cette étude aux mélanges de corps purs et des fractions pétrolières a été effectuée par K. Mezioud [42]. Une autre estimation de ces propriétés, mais cette fois ci à partir de la structure des composés, a été effectuée par A. Hachemaoui [43], ainsi qu'une panoplie de travaux allant dans le même domaine.

En 2008 [44], S. Kedouss et I. Haoui, ont utilisé cette nouvelle approche pour la simulation et la modélisation de transfert de matière solide liquide dans le but de définir les paramètres nécessaires à la détermination des coefficients de diffusion et de transfert de matière respectifs.

Nous avons introduit, dans cette première partie, les définitions essentielles relatives aux réseaux de neurones. Nous avons mis l'accent sur l'utilisation de ces réseaux comme outils de modélisation par apprentissage. Ces derniers permettent d'ajuster des phénomènes physiques difficiles à modéliser par une approche classique.

Comme toute méthode qui s'appuie sur des techniques statistiques, l'utilisation de réseaux de neurones nécessite que l'on dispose de données suffisamment nombreuses et représentatives.

III.3. Modélisation de l'extraction solide-liquide par les réseaux de neurones

Nous présentons une approche efficace pour la configuration optimale d'un réseau de neurones multicouches avec rétro-propagation du gradient, particulièrement adaptée à la prédiction d'une cinétique d'extraction solide liquide.

La base de données a été générée à partir des travaux entrepris par Bouzid [22] et Amokrane [23] portant sur l'influence des conditions opératoires (température, hydromodule, granulométrie et taux d'humidité) sur la cinétique de l'extraction de l'essence des graines de coriandre algériennes. Nous résumons dans le tableau ci-dessous, les combinaisons des conditions opératoires utilisées lors des extractions menées (*voir annexe II*).

Tableau III.1. Conditions opératoires des expériences considérées.

Expérience	Conditions opératoires			
	d (mm)	T (°C)	h (m ³ /g)	H (%)
1	3,25	25	3	7
2	2,25	25	3	7
3	1,85	25	3	7
4	3,65	20	3	14,27
5	3,65	20	3	27,9
6	3,65	20	3	7
7	3,65	20	4,17	7
8	3,65	20	3	29,9
9	1,25	25	3	7
10	3,675	25	3	7
11	2,285	25	3	7
12	3,65	20	3	17,21

Nous avons adopté le modèle classique du *PMC* à trois couches. Chacune d'elle contient respectivement ;

- Cinq neurones d'entrée qui correspondent aux facteurs ayant une influence sur la cinétique d'extraction ;
- Un neurone de sortie déterminant la concentration de l'extrait à chaque instant t avec une fonction d'activation linéaire ;
- Des neurones cachés dont la fonction d'activation *logsig*. Le nombre de neurones cachés a été optimisé empiriquement durant la phase d'apprentissage utilisant l'algorithme de Levenberge- Marquardt.

L'approche utilisée consiste à admettre que la cinétique d'extraction peut être caractérisée par une seule fonction exponentielle sur tout le domaine du temps [44].

Nous avons essayé de mettre au point deux réseaux distincts. Le premier a été entraîné jusqu'à 160 min, le second, par contre, a été entraîné jusqu'à 180 min. L'objectif étant de minimiser l'erreur quadratique moyenne (MSE) générée lors de l'apprentissage.

III.5.1. Propriétés du réseau entraîné jusqu'à 160 min

Les essais préliminaires ont montré que la structure la plus stable est composée de sept neurones en couche cachée. Chaque configuration élaborée a été lancée avec 150 itérations. Pour cette application l'erreur est de 0,034 (voir annexe III).

Une fois l'apprentissage accompli, le réseau établi a été testé pour évaluer sa capacité de généralisation. Comme base de validation, nous avons choisi de tester les couples entrée-sortie des expériences `2,10` pour la prédiction des concentrations dans l'intervalle [165-240] min.

Les résultats obtenus montrent que les valeurs prédites sont très proches des valeurs expérimentales, l'écart maximal est de 0.63 (figure III.4).

Cela nous permet d'avancer que la validation était rigoureuse vu que ce modèle se traduit par une proportion importante de prédictions exactes données sur l'ensemble de validation.

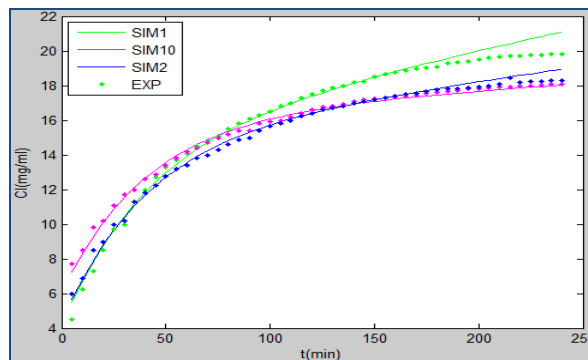


Figure III.4. Simulation des courbes cinétiques par le réseau entraîné à 160 min.

Nous avons appliqué ce modèle neuronal à d'autres couples entrées-sorties (essai N°1) pour lesquelles un large écart a été enregistré. Nous pouvons ainsi dire que la capacité de généralisation du réseau établi est plutôt limitée. Ce qui nous a amené à revoir l'architecture, le nombre et la qualité des données d'apprentissage pouvant avoir une large influence sur l'exactitude des prédictions obtenues.

Nous avons essayé d'apporter des éléments de réponse à cette question en élargissant la base d'apprentissage. Nous avons, cette fois ci, entraîné le réseau jusqu'à 180min.

III.5.2. Propriétés du réseau entraîné jusqu'à 180 min

En adoptant la même démarche, nous avons retenu la structure comportant six neurones cachés. En analysant les résultats de la simulation, nous pouvons dire que le réseau établi, au delà de bien reproduire les résultats sur lesquels il a été entraîné, a pu prédire correctement les concentrations dans l'intervalle [185-240min]. L'écart moyen entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées varie entre 0.21 pour la première expérience et 0.74 pour la dixième.

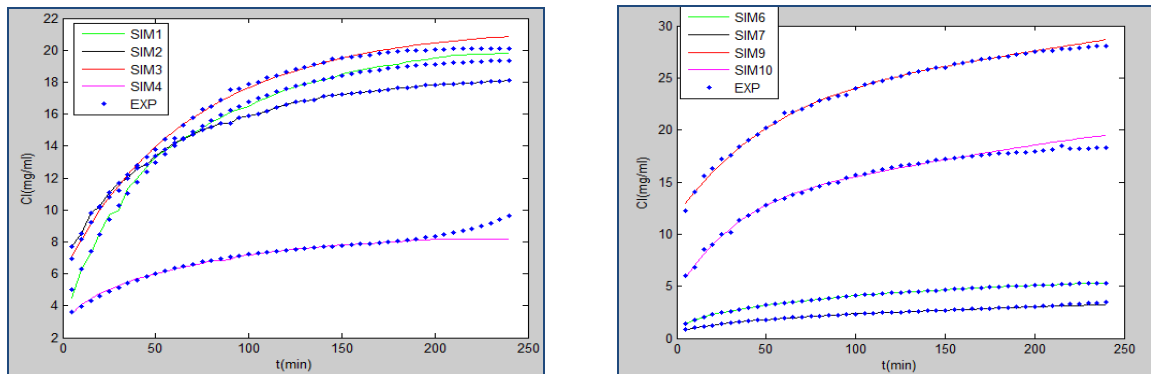


Figure III.5. Simulations des courbes cinétiques.

Pour l'expérience **12**, le réseau a donné une bonne simulation vu que l'écart entre les valeurs expérimentales et celles prédites tend à rester constant ce qui donnera, éventuellement, une bonne simulation lorsqu'on s'approchera de l'équilibre. Ce qui n'est pas valable pour l'expérience **11**, nous enregistrons un écart supérieur à deux.

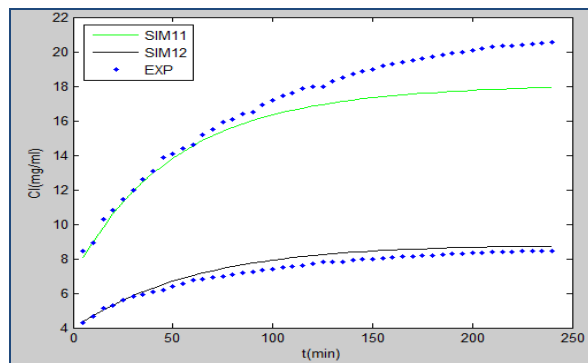


Figure III.6. Simulations des courbes cinétiques des expériences 11 et 12 respectivement.

Bien que nous ayons utilisé un coût d'apprentissage minimal, cela ne garantit pas que les réseaux établis soient les mieux adaptés au processus que nous voulons modéliser. L'erreur quadratique est très faible sur les exemples de la base d'apprentissage mais le modèle est sujet à de larges fluctuations ce qui génère de grandes erreurs sur la base de test.

Nous pouvons ainsi avancer que nous sommes confrontés à un phénomène de surajustement. Les modèles présentés ne prédisent pas correctement les mesures inconnues. L'objectif est donc

de trouver un compromis entre la qualité de l'apprentissage et la capacité de généralisation. Un compromis connu également sous le nom de dilemme biais-variance (de Geman et al. [45]). Pour y parvenir, nous avons eu recours à la *méthode de validation croisée (CVM)* [30].

Que ce que la validation croisée ?

La validation croisée est une méthode d'évaluation de l'erreur de généralisation d'un modèle d'apprentissage. Le principe est une extension de la validation simple qui consiste à estimer l'erreur sur une seconde base d'exemples différente de la base d'apprentissage (base de test).

La validation croisée de type leave-v-out (ou K-fold cross-validation) consiste à diviser une base d'exemples en K bases disjointes de tailles identiques et à évaluer l'erreur de généralisation en considérant toutes les combinaisons possibles du choix de la base de validations.

Pour une combinaison donnée, nous pouvons choisir une base de validation, et utiliser les K-1 autres sous bases pour l'apprentissage (voir figure III.7). Nous sommes donc amenés à effectuer K réplifications de l'apprentissage et estimés l'erreur de généralisation par la moyenne des erreurs sur leurs bases.

La validation croisée limite la dépendance de la méthode de la simple validation au choix de la base de validation en effectuant une moyenne sur K bases différentes. La méthode demande toutefois l'apprentissage de K modèles différents, ce qui peut être relativement coûteux lorsque K est trop grand. À l'inverse, si K est petit, alors le nombre d'éléments de cet ensemble devient grand ce qui peut être rédhibitoire lorsque l'on dispose de peu d'exemples.

Le choix des sous ensembles et de leurs constituants est donc un compromis entre le temps de calcul et la quantité de données disponible pour l'apprentissage.

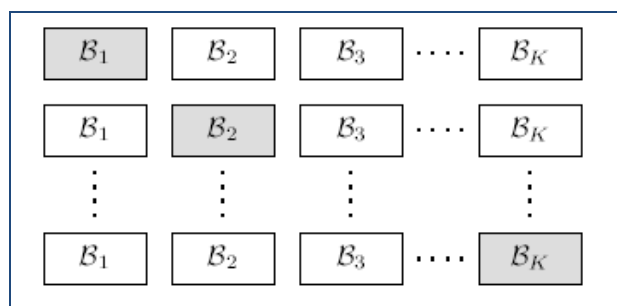


Figure III.7. Principe de la validation croisée.

Nous avons appliqué cette méthode en divisant l'ensemble des observations en trois sous-ensembles disjoints. Nous avons, par la suite, effectué les étapes de calcul suivantes ;

1. construire une base d'apprentissage par l'union des deux sous-ensembles
2. tester le réseau sur l'ensemble de validation constituée par le sous-ensemble des observations restantes ;
3. La valeur de sortie est la moyenne des trois réponses données par chacun des réseaux.

Dans cette optique, trois réseaux ont été mis en oeuvre comportant respectivement 6,5 et 4 neurones dans les couches cachées.

Nous avons testé cette méthode en essayant d'approcher les concentrations des deux expériences 6 et 7 (figure III.8).

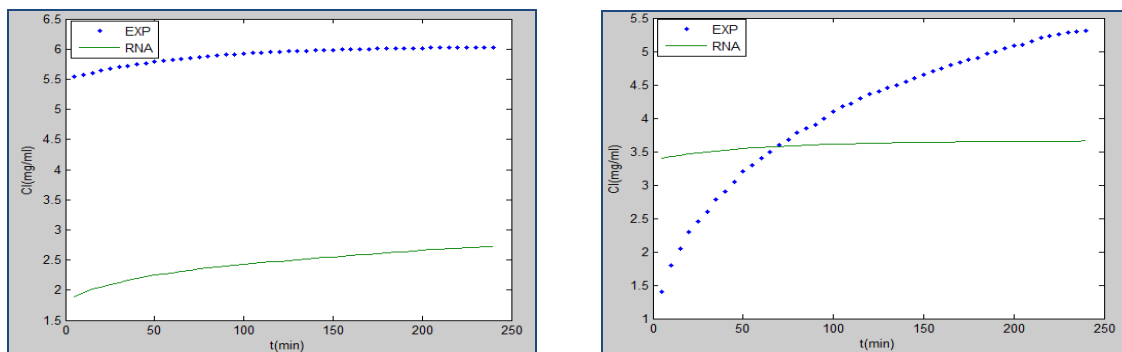


Figure III.8. Prédiction de la cinétique des expériences 6 et 7.

Nous remarquons que l'écart est trop important entre les résultats expérimentaux et ceux prédits. Celui-ci est dû essentiellement à la complexité du modèle qui donne des courbes cinétiques relativement espacées ce qui rend leurs sommations insignifiantes. Il s'ajoute à cela le temps de calcul inhérent qu'exige la manipulation de plusieurs réseaux.

Nous pouvons ainsi conclure que le réseau optimal est celui entraîné jusqu'à 180 min.

Ayant ce résultat, nous avons pensé à soumettre le réseau à une contrainte en introduisant (dans la base d'apprentissage) les concentrations atteintes pas loin de l'équilibre. En procédant ainsi, nous avons remarqué une légère amélioration quant à la prédiction des valeurs inconnues.

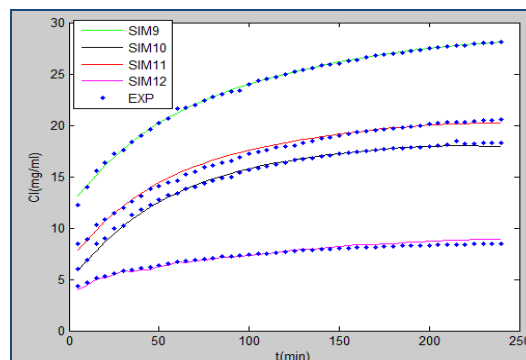


Figure III.9. Simulations des courbes cinétiques des expériences 9, 10, 11 et 12.

Au vu de ces améliorations, nous avons cette fois-ci introduit dans la base d'apprentissage, les concentrations à l'équilibre calculées à l'instant t_e en utilisant les fonctions standards établies pour la modélisation du transfert de matière [22, 23].

Nous avons considéré le temps d'équilibre t_e l'instant au bout duquel l'évolution de la concentration n'est plus significative. Le taux de signification a été limité à 1%.

Pour valider cette nouvelle démarche, nous avons tenté de prédire les concentrations à l'infini et l'instant correspondant des deux dernières extractions (11 et 12 respectivement).

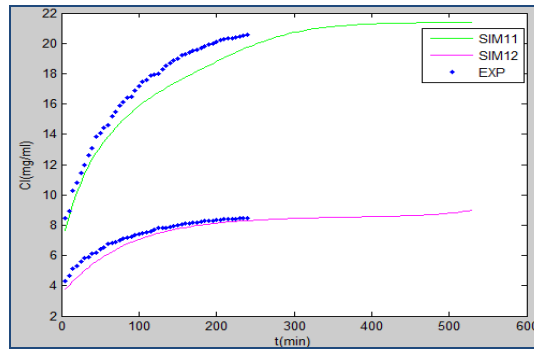


Figure III.10. Prédiction des concentrations à l'équilibre des extractions des essences de graines de coriandre par le méthanol.

Pour ces deux derniers essais, un programme écrit sous Matlab, nous a permis d'estimer que l'équilibre est établi lorsque nous atteignons respectivement ;

$$(C_l^e, t_e)_{11} = (21.2910 \text{ mg / ml}, 405 \text{ min})$$

$$(C_l^e, t_e)_{12} = (8.4143 \text{ mg / ml}, 285 \text{ min})$$

Après avoir déterminé les concentrations à l'infini, nous avons calculé le coefficient de partage entre les deux phases en utilisant l'équation, ci-dessous, obtenue à partir d'un bilan de matière:

$$P = \left[\frac{C_s(0)}{C_l(\infty)} - \frac{1-s}{s} \right] \quad \text{(III.8)}$$

Tableau III.2. Valeurs du coefficient de partage.

Expérience	$C_s(0)$ (10^3 kg/kg)	$C_l(\infty)$ (g/kg)	$C_l(\infty)$ Prédites (g/kg)	Erreur $\frac{ C_l(\infty) - C(\infty)_{\text{prédite}} }{C_l(\infty)}$	P	P Prédits	Erreur $\frac{ P - P_{\text{prédit}} }{P}$
11	107	27.092	26.9165	0.65%	1.5756	1.60	1.58%
12	42.54	10.69	10.637	0.49%	1.6036	1.62	1.02%

Les résultats obtenus montrent un faible écart entre les coefficients de partage calculés avec les valeurs expérimentales et celles prédites.

Conclusion

Nous avons décrit, dans la première partie de ce chapitre, le principe de la modélisation avec les réseaux de neurones. Nous avons, par la suite, élaboré un modèle neuronal pratique permettant de bien estimer l'évolution de l'extraction des essences de graines de coriandre par le méthanol et de prédire la concentration à l'équilibre.

Cette performance est obtenue en incluant, dans la base d'apprentissage, la concentration d'équilibre ainsi que l'instant au bout duquel cette dernière est atteinte.

De plus, nous avons calculé le coefficient de partage solide liquide. Les résultats obtenus sont encourageants dès lors que l'erreur commise ne dépasse pas les 10%.

Ainsi, la performance de cet outil neuronal est directement liée à la nature des données dont nous disposons. Ces dernières doivent représenter au mieux le phénomène à modéliser.

Chapitre IV. Adaptation des différents modèles à l'extraction par solvant

Les différents modèles, rapportés dans le deuxième chapitre, sont basés sur des bilans de matière entre les deux phases. L'intégration des équations différentielles nécessitent d'émettre des hypothèses simplificatrices, souvent difficiles à vérifier, telles que la quasi-totalité de la résistance soit localisée en phase solide et une géométrie simple et homogène des particules solides et ce malgré la complexité de la structure du substrat végétal.

Nous nous sommes proposé, dans cette partie, de vérifier certaines hypothèses émises lors de l'établissement des différents modèles. L'objectif est de mieux les adapter aux conditions de l'extraction des graines de coriandre par l'éthanol.

IV. 1. Modélisation du transfert de matière

IV.1.1 Premier modèle (solutions analytiques proposées par Crank)

IV.1.1 a. Signification des différents termes

Nous pouvons constater que les relations (II.17, II.36, II.52) décrivant l'évolution de la quantité extraite sont présentées sous forme d'une série de termes infinis. La détermination du coefficient de diffusion à partir de ces dernières reste une tâche difficile. Pour y parvenir, l'expérimentateur est généralement amené à développer ces propres programmes de calcul.

Nous étions tentés au début de nos travaux de simplifier l'expression des différentes solutions rapportées par Crank [1] en essayant de trouver une corrélation mathématique reliant les différents termes de ces solutions. Nous avons commencé par calculer les couples de valeurs (q_i, α) vérifiant les équations périodiques caractérisant les solutions (II.13, II.37, II.50) en développant un programme de résolution, sous Matlab, basé sur une simple méthode de

dichotomie.

Partant de l'équation (II.50), dans le cas de particules de forme sphérique, nous nous sommes proposés de trouver une relation entre les différentes valeurs de q_i .

Pour deux termes successifs, nous avons ;

$$\tan q_1 = \frac{3q_1}{3 + \alpha q_1^2} \quad \text{et} \quad \tan q_2 = \frac{3q_2}{3 + \alpha q_2^2}$$

Nous pouvons tirer l'expression du facteur d'équilibre α

$$\alpha = \frac{3}{q_1 \tan q_1} - \frac{3}{q_1^2} = \frac{3}{q_2 \tan q_2} - \frac{3}{q_2^2} \tag{IV.1}$$

$$\ln \left[\frac{1}{q_1 \tan q_1} - \frac{1}{q_1^2} \right] = \ln \left[\frac{1}{q_2 \tan q_2} - \frac{1}{q_2^2} \right] \tag{IV.2}$$

$$\ln \left[\frac{1}{q_1} \left(\frac{1}{\tan q_1} - \frac{1}{q_1} \right) \right] = \ln \left[\frac{1}{q_2} \left(\frac{1}{\tan q_2} - \frac{1}{q_2} \right) \right] \tag{IV.3}$$

$$\ln \left(\frac{1}{q_1} \right) + \ln \left(\frac{1}{\tan q_1} - \frac{1}{q_1} \right) = \ln \left(\frac{1}{q_2} \right) + \ln \left(\frac{1}{\tan q_2} - \frac{1}{q_2} \right) \tag{IV.4}$$

$$- \ln(q_1) + \ln(q_1 - \tan q_1) - \ln(q_1 \tan q_1) = - \ln(q_2) + \ln(q_2 - \tan q_2) - \ln(q_2 \tan q_2) \tag{IV.5}$$

$$- 2 \ln(q_1) + \ln(q_1 - \tan q_1) - \ln(\tan q_1) = - 2 \ln(q_2) + \ln(q_2 - \tan q_2) - \ln(\tan q_2) \tag{IV.6}$$

$$- 2 \ln q_1 + \ln \left(\frac{q_1}{\tan q_1} - 1 \right) = - 2 \ln q_2 + \ln \left(\frac{q_2}{\tan q_2} - 1 \right) \tag{IV.7}$$

Nous avons $\frac{q_1}{\tan q_1} \gg 1$. Cette inégalité permet d'écrire ;

$$- 2 \ln q_1 + \ln \left(\frac{q_1}{\tan q_1} \right) = - 2 \ln q_2 + \ln \left(\frac{q_2}{\tan q_2} \right) \tag{IV.8}$$

$$- \ln q_1 + \ln(\tan q_1) = - \ln q_2 + \ln(\tan q_2) \tag{IV.9}$$

$$\text{D'où} \quad q_1 \times \tan q_1 = q_2 \times \tan q_2 \tag{IV.10}$$

Les différentes valeurs de q_i peuvent être caractérisées par le rapport exprimé par ;

$$q_i \times \tan(q_i) = q_1 \times \tan(q_1) = c^{ste} \quad \text{pour } i \neq 1 \tag{IV.11}$$

Nous pouvons constater (figure IV.1) que cette relation n'est vérifiée qu'à partir des valeurs de α supérieures à 4 avec une erreur qui n'excède pas les 5%.

Cette constance nous permet de prédire sur la signification des différents termes des solutions (II.17, II.36, II.52). Nous préconisons ainsi l'existence d'une corrélation entre les termes de ces solutions.

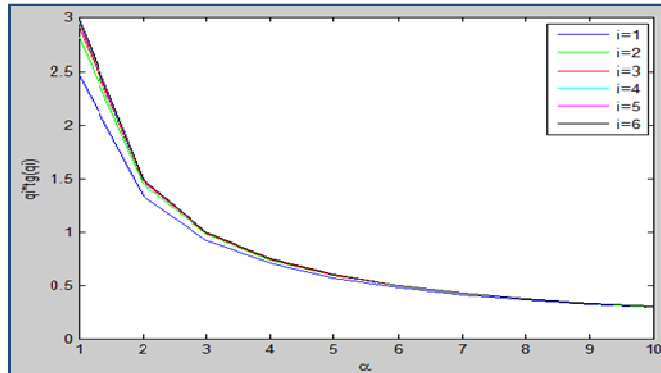


Figure IV.1. Variation de $q_i \times \tan(q_i)$ en fonction de α .

Par la suite, nous avons cherché à déterminer le rapport entre les différents termes des solutions et pour illustrer les calculs effectués, nous avons pris l'exemple des particules de forme sphérique étant donné que c'est la géométrie qui représente le mieux le substrat végétal (graines de coriandre), objet de notre application.

$$1 - \frac{M_i(t)}{M_i(\infty)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{1 + \alpha + \alpha^2 q_n^2} \exp(-Dq_n^2 t / R^2) = \sum_{n=1}^{\infty} T_i$$

$$T_i = A_i \exp(-Dtq_i^2 / R^2) \quad \text{avec} \quad A_i = \frac{6\alpha(\alpha+1)}{1 + \alpha + \alpha^2 q_i^2}$$

Pour deux termes successifs, nous pouvons écrire :

$$T_i = A_i \exp(-Dtq_i^2 / R^2) \quad T_{i+1} = A_{i+1} \exp(-Dtq_{i+1}^2 / R^2)$$

$$\text{Ln} \frac{T_i}{A_i} = -\frac{Dtq_i^2}{R^2} \quad \text{et} \quad \text{Ln} \frac{T_{i+1}}{A_{i+1}} = -\frac{Dtq_{i+1}^2}{R^2}$$

$$\text{Ln} T_{i+1} = \text{Ln} A_{i+1} + \left(\frac{q_{i+1}}{q_i}\right)^2 \text{Ln} \left(\frac{T_i}{A_i}\right)$$

Cette expression peut être transformée sous la forme affine $\frac{\text{Ln}(T_{i+1} / A_{i+1})}{\text{Ln}(T_i / A_i)} = \left(\frac{q_{i+1}}{q_i}\right)^2$

Pour évaluer l'écart entre le premier terme et les autres termes de la série (II.52) [26], nous avons considéré le premier terme T_1 égal à l'unité.

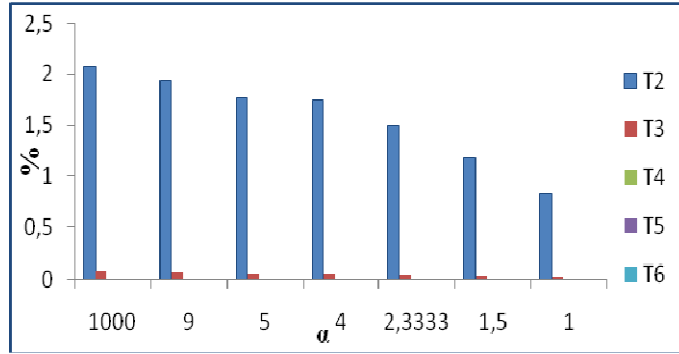


Figure IV.2. Les différents termes T_i $i \neq 1$.

Nous avons porté sur la figure IV.2 les différents termes T_i en fonction de α . Les résultats obtenus montrent que des valeurs alpha infinies permettent de réduire la série à son premier terme avec une erreur ne dépassant pas 2%.

VI.1.1.b. Infinité du paramètre α

La solution 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 pur, est de la forme :

$$\frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{R^2}\right) \quad (\text{IV.12})$$

Partant de l'hypothèse développée dans IV.1.1.a (en considérant que le premier terme des équations II.52 et IV.12) et en comparant les deux termes respectifs $\ln\left[1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)}\right]_{\alpha \text{ inf ini}}$ et $\ln\left[1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)}\right]_{\alpha \text{ fini}}$, nous pouvons montrer (figure IV.3) que pour $\alpha \geq 5$, ce paramètre est considéré infini tout en admettant une erreur de 10%.

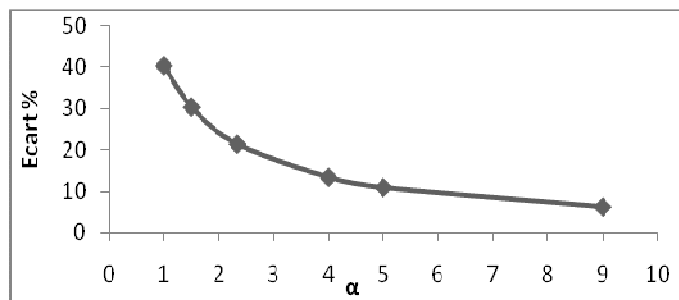


Figure IV.3. Rapport entre $\ln\left[1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)}\right]_{\alpha \text{ inf ini}}$ et $\ln\left[1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)}\right]_{\alpha \text{ fini}}$ en fonction de alpha.

$$\alpha = \frac{M_l(\infty)}{M_s(\infty)} = \frac{M_l C_l(\infty)}{M_s C_s(\infty)} = \frac{M_l}{M_s P} \quad (\text{IV.13})$$

Si $P=1$, nous pouvons écrire que : $\alpha = 1 - s / s$ (IV.14)

$$h = \frac{V_l}{M_s} = \frac{M_l}{M_s} \frac{1}{\rho_l} = \frac{1}{\rho_l} \alpha \quad (\text{IV.15})$$

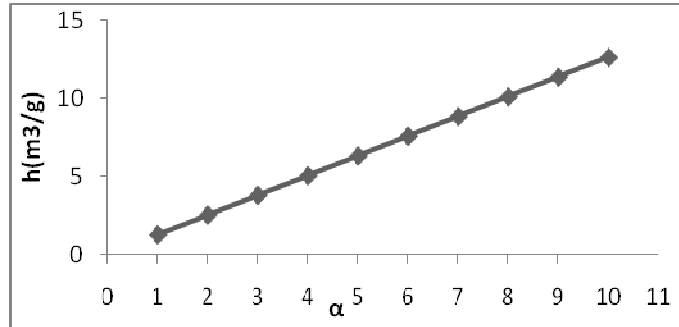


Figure IV.4. Variation de l'hydromodule en fonction de alpha (P=1).

La valeur limite à partir de laquelle nous pouvons considérer α infinie correspond à un hydromodule supérieur à 5 l/kg. Toutes fois, rappelons que ces valeurs ne sont retenues que pour un coefficient de partage égal à l'unité.

Pour les temps courts, bien loin de l'équilibre, Crank [1] propose l'utilisation de l'équation (II.48) suivante :

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

En négligeant le deuxième terme du second membre devant sa racine et l'apport de la série, l'équation précédente s'écrit donc :

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 6 \left(\frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{IV.16})$$

Plusieurs travaux ont montré [25] que ce premier modèle représente bien l'évolution de la concentration en phase liquide en fonction du temps. Malgré cela, diviser la cinétique en deux domaines impliquerait une certaine discontinuité.

IV.1.2. Deuxième modèle (modèle de Sovova)

Pour appliquer ce modèle, nous considérons qu'initialement, une fraction e du soluté est localisée dans des cellules à parois cassées, facilement accessible et une fraction $1-e$ dans des cellules à parois intactes ;

De plus, nous avons eu recours aux hypothèses simplificatrices [21] suivantes :

1. Les particules solides sont assimilées à des sphères de distance radiale caractéristique R , et reste constante durant l'extraction ;
2. La concentration initiale en soluté $C_s(0) = C(0)$;
3. La masse volumique du solide reste constante durant toute l'opération d'extraction ;
4. La température est constante ;
5. L'extrait est considéré comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes [46] ;
6. A l'interface l'équilibre thermodynamique est atteint quasi-instantanément ;
7. En prenant en considération la symétrie du problème, la concentration du soluté ne dépend que de la variable spatiale (r) et du temps (t) [46].

La solution proposée est de la forme :

$$C_l(t) = C_l(\infty) \left[1 - f \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - (1-f) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right] \quad (\text{IV.17})$$

Avec : $C_l(\infty)$ est la valeur asymptotique exprimé par $C_s(\infty) = PC_l(\infty)$;

$$f \text{ paramètre du modèle défini par } f = \frac{Z}{2p_1} \left(e - \frac{2-h'e}{\sqrt{h'^2-4Z}} \right) \quad (\text{IV.18})$$

T_1 et T_2 sont les deux constantes de temps (min).

h' , Z , p_1 : paramètres du modèle.

IV.1.3. Troisième modèle (modèle rapporté par P. Mafarat et E. Beliard) [3]

Ce dernier modèle a été développé en considérant l'unicité du coefficient de partage (§ II.3). Notre approche consiste à généraliser son application dans le cas où ce coefficient est différent de l'unité. Hormis la valeur de ce coefficient, nous avons considéré les autres hypothèses inchangées.

En établissant un bilan de matière, nous pouvons écrire que :

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = -kA(C_s(t) - PC_l(t)) \quad (IV.19)$$

Si l'on considère que le volume de la phase solide est maintenu constant, alors que la concentration de celle-ci en soluté varie proportionnellement avec sa masse, nous pouvons ainsi écrire ;

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -\dot{k} A(C_s(t) - PC_l(t)) \quad (IV.20)$$

En pratique, il est impossible de déterminer séparément les constantes k et A . il est ainsi recommandé de les rassembler en une seule constante $K = \dot{k} A$

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -K[C_s(t) - PC_l(t)] \quad (IV.21)$$

En faisant un bilan de matière, nous pouvons écrire:

$$sMC_s(0) = sMC_s(t) + (1-s)MC_l(t) \quad (IV.22)$$

M: la masse totale de la suspension, s : la fraction massique du solide dans le mélange.

$$C_l(t) = \frac{sC_s(0) - sC_s(t)}{(1-s)} \quad (IV.23)$$

$$\begin{aligned} dC_s(t) &= -K[C_s(t) - PC_l(t)]dt = -K\left[C_s(t) - P\frac{s}{1-s}(C_s(0) - C_s(t))\right]dt \\ &= \frac{-K}{(1-s)}\left[\left((1-s) + Ps\right)C_s(t) - PsC_s(0)\right]dt = \frac{-K}{(1-s)}[XC_s(t) - Y]dt \end{aligned}$$

Avec $X = ((1-s) + Ps)$ et $Y = PsC_s(0)$

Après intégration, nous obtenons :

$$C_s(t) = C_s(0)\left[\frac{Ps}{(1-s) + Ps}\right] + \left[\frac{(1-s)C_s(0)}{(1-s) + Ps}\right]\exp\frac{-XK}{1-s}t \quad (IV.24)$$

$$C_l(t) = \frac{sC_s(0)}{(1-s) + Ps}\left[1 - \exp\frac{-XK}{1-s}t\right] = C_l(\infty)[1 - \exp-\lambda t] \quad (IV.25)$$

Où $C_l(\infty) = \frac{sC_s(0)}{(1-s) + Ps}$ et $\lambda = K\left(1 + \frac{Ps}{1-s}\right)$

Conclusion

Il en ressort, du travail que nous avons mené, que la solution analytique, proposée par Crank, peut être réduite à son premier terme et le facteur d'équilibre peut être considéré infini pour une valeur supérieure à cinq, tout en admettant une erreur inférieure à 10% .

Par ailleurs, nous avons essayé d'adapter les hypothèses émises lors de l'établissement des deux derniers modèles aux conditions relatives à l'extraction par solvant volatil. Nous avons ainsi montré que la solution rapportée par P. Mafarat et E. Beliard peut aussi être généralisée dans le cas où le coefficient de partage est différent de l'unité.

Chapitre V. Etude cinétique de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol et application des différents modèles

L'objectif fondamental de cette partie est l'étude cinétique de l'extraction des essences de graines de coriandre par solvant volatil (éthanol). La démarche de modélisation a ici été mise en œuvre pour aider à l'exploitation proprement dite des mesures de concentration dans la phase liquide au cours du temps. Ce qui permettra d'évaluer les paramètres des différents modèles et de tirer d'éventuelles conclusions sur les valeurs des coefficients de diffusion et coefficients de transfert de matière.

V.1. Présentation du système solide liquide étudié

La phase solide est constituée de graines de coriandre entières achetées sur le marché local. En se référant aux travaux antérieurs [23,24], nous avons choisi de prendre des graines avec un taux d'humidité naturel de 7%. Ces particules sont assimilées à des sphères de diamètre moyen de 3.65mm.

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

Température d'ébullition $T_e=78,5^\circ\text{C}$;

Densité $d_{20}^{20} = 0,791$

Indice de réfraction $\eta_D^{20} = 1,3611$

Le choix de ce solvant est basé sur sa capacité de dissolution des constituants de la phase solide et de pénétration à l'intérieur des cellules à parois cellulodiques et à caractère hydrophile.

V.2. Démarche expérimentale

Afin de disposer d'informations cinétiques sur l'extraction par solvant, nous avons suivi, pendant six heures, l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide en fonction de la durée de contact solvant-matière végétale, au moyen du dispositif expérimental schématisé sur la figure (V.1). Cet appareillage est constitué d'un ballon à deux cols qui repose sur une plaque d'agitation magnétique et surmonté d'un réfrigérant à reflux

L'extraction en charge dispersée a été réalisée à l'échelle laboratoire sur un échantillon de graines de coriandre de 90 grammes avec un hydromodule $h=3l/kg$ sous agitation $w = 500tr/min$. Pour une extraction à température constante, le système est relié à un milieu thermostaté à $T=25\text{ }^{\circ}C$.

Des prélèvements séquentiels de la phase liquide sont effectués à des intervalles réguliers de temps. Les volumes prélevés ont été pris suffisamment petits pour éviter une variation importante de l'hydromodule. Ils sont par la suite traités par simple évaporation dans un dessiccateur afin qu'ils soient exempts de solvant.

Pour les mêmes conditions de température et d'hydromodule, nous étions tentés de déterminer la concentration à l'équilibre. Nous avons ainsi laissé l'extraction un temps suffisamment long. Une fois le temps écoulé, nous avons évalué la concentration en soluté dans la phase liquide. Celle-ci a été estimée à $C_l^e = 24.08g/kg$.

1. Ballon
2. Bain thermostaté
3. Agitation magnétique
4. Barreau magnétique
5. Réfrigérant

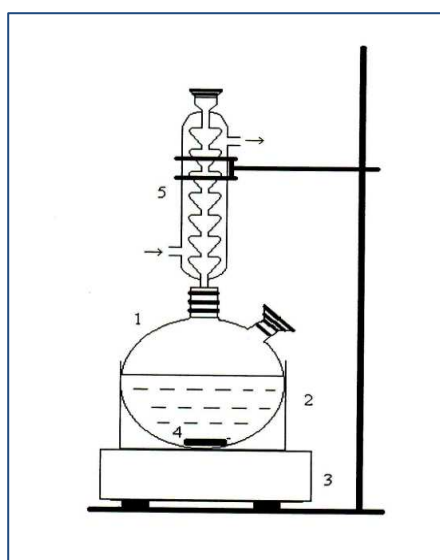


Figure V.1. Dispositif expérimental de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol.

L'évolution de la concentration en extrait dans la phase liquide en (g/kg), en fonction du temps, est représentée sur la figure V.2.

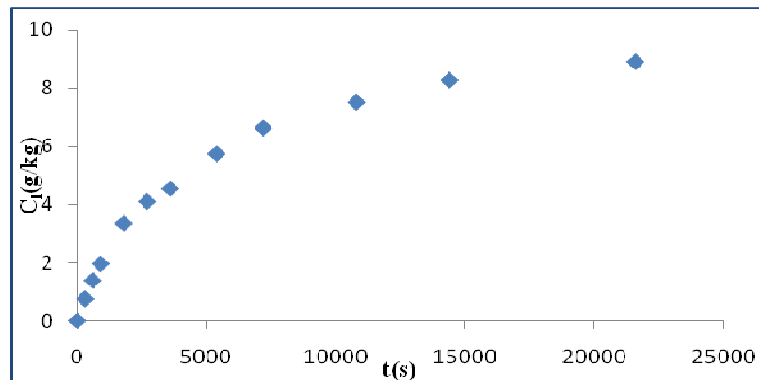


Figure V.2. Evolution, en fonction du temps, de la concentration du soluté dans la phase liquide.

Nous pouvons constater que la concentration en soluté, évaluée au bout de six heures d'extraction est nettement inférieure à la concentration d'équilibre. Ainsi, la matière végétale n'a pas été totalement épuisée par le solvant. De plus la courbe n'est pas caractérisée par une tendance asymptotique prononcée. Ces résultats nous permettent d'avancer que l'équilibre du système est loin d'être atteint étant donné que la durée d'extraction, fixée à six heures, s'avère être insuffisante.

Néanmoins, cette courbe pourrait faire apparaître un pseudo palier au voisinage de six heures d'extraction. Celui-ci correspondrait probablement à deux cinétiques distinctes. La validation de cette hypothèse revient à mener l'extraction jusqu'à atteindre une vitesse de transfert nulle; voire négligeable.

V.3. Simulations et discussions des résultats

Une fois que nous avons déterminé la courbe cinétique de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol, nous avons appliqué, aux résultats obtenus, les solutions analytiques des équations de bilan de transfert de matière, détaillées dans les chapitres précédents, et calculé leurs différents paramètres. Puis, nous avons mené une étude comparative permettant de déterminer le modèle qui décrit le mieux le phénomène de transfert de matière dans les conditions considérées.

V.3.1. Premier modèle (Solutions analytiques rapportées par Crank)

Deux solutions rapportés par Crank, l'une valable pour les temps courts et l'autre pour les temps longs, ont été appliquées.

- **Temps courts**

Nous remarquons que l'équation (IV.16) simule bien les points expérimentaux, ce qui nous laisse avancer que l'équilibre n'est pas encore atteint et que nous sommes toujours dans le domaine des temps courts.

La simulation par cette dernière équation, représentée sur la figure V.3, permet d'avoir un coefficient de diffusion $D= 2.41 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

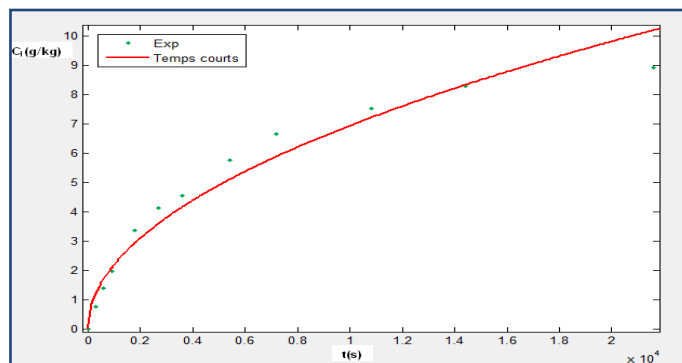


Figure V.3. Simulation de l'extraction, des essences de graines de coriandre à l'éthanol, le premier modèle pour les temps courts ($R^2=0.9642$).

- **Temps longs**

Nous avons porté sur la figure ci-dessous les résultats de simulation de l'extraction par le premier modèle valable dans le domaine des temps longs.

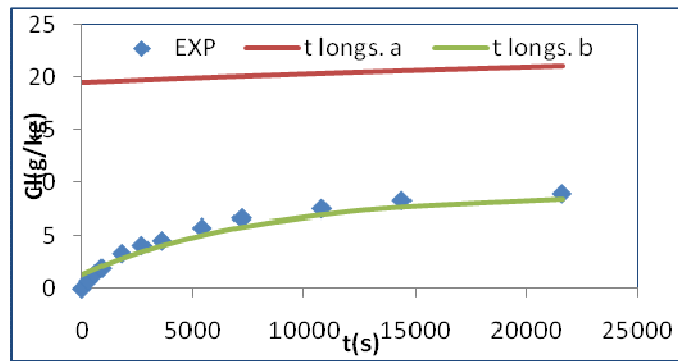


Figure V.4. Simulation de l'extraction, des essences de graines de coriandre à l'éthanol, par le premier modèle pour les temps longs.

En analysant ces résultats, nous constatons, sur la figure V.4.a, que l'écart entre les points expérimentaux et ceux simulés est trop important. Ce qui peut réaffirmer que nous sommes bien dans le domaine des temps courts et la durée de six heures nous semble insuffisante pour établir l'équilibre du système.

Dans ce cas, nous ne pouvons modéliser l'extraction que pour les temps courts. Nous avons opté alors pour une autre solution en considérant cette fois-ci $C_i(\infty) = 8.91 \text{ g/kg}$.

Nous remarquons que le modèle donne une bonne simulation (figure V.4.b) excepté la condition initiale qui n'est pas vérifiée. Le coefficient de diffusion est de $3.52 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

Cette comparaison est purement quantitative, car les deux façons de procéder (considérer $C_i(\infty) < C_i^e$ et $C_i(\infty) = C_i^e$) concernent nécessairement l'extraction de composés appartenant à des familles différentes.

Ces résultats nous laissent supposer une différence de composition des entités extraites à des instants différents.

Nous préconisons d'envisager une analyse des extraits obtenus à chaque prélèvement. Celle-ci permettra d'apporter des éléments de réponse quant à l'hypothèse considérant l'extrait comme soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes.

V.3.2. Deuxième modèle (rapporté par Sovova)

La simulation par ce modèle, moyennant l'outil *Matlab*, permet de déterminer les paramètres suivants :

Tableau V.1. Différents paramètres du deuxième modèle

$C_i(\infty)$ (g/kg)	$1-f$	T_1 (min)	T_2 (min)
8.846	0.9329	0.1059	88.86

Nous remarquons que T_2 est nettement supérieure devant T_1 , ce qui laisse supposer que l'apport de la première constante de temps est peu significatif.

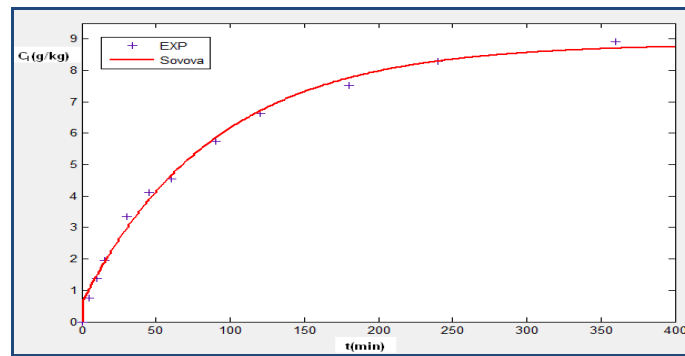


Figure V.5. Simulation de l'extraction, des essences de graines de coriandre à l'éthanol, par le deuxième modèle ($R^2=0.9958$).

Pour pouvoir déterminer la fraction des cellules cassées, nous avons limité le domaine de variation de $(1-e)/\alpha'$ entre 0 et 1 [2].

Ainsi, nous étions amenés à résoudre le système suivant :

$$\begin{cases} p_1 p_2 = Z \\ p_1 + p_2 = h' \\ \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_2}{T_1} \\ h' = 1 + \frac{1-e}{\alpha'} + Z \end{cases} \quad (\text{V.1})$$

Tout en considérant [2],

$$\lambda' = \frac{d}{6} (1-e)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{V.2})$$

$$k' = \lambda' / T_1 p_1 \quad (\text{V.3})$$

$$D = 0.6\lambda'k' \quad (V.4)$$

Nous avons trouvé les résultats portés dans le tableau ci-dessous

Tableau V.2. Résultats de simulation par le deuxième modèle.

h'	p ₁	p ₂	h'	Z	e	λ'(m)	k'(m/s)	D(m ² /s)
1+Z	837	1	838	837	0.0023	6.078 10 ⁻⁴	1.1410 ⁻⁸	4.6810 ⁻¹²
2+Z	835.65	0.99	835.65	833.65	0.0023	6.078 10 ⁻⁴	1.1410 ⁻⁸	4.6810 ⁻¹²

Nous pouvons constater que la valeur de $C_l(\infty)$ considérée par le modèle est inférieure à celle enregistrée à l'équilibre. Ce qui peut justifier les valeurs du coefficient de diffusion.

Par ailleurs, la fraction des cellules cassées est inférieure à la limite trouvée par Sovova [2] (0.092) ce qui nous permet de négliger leur influence.

Ainsi, s'agissant des graines de coriandre, l'huile essentielle ne se trouve pas localiser dans des sites facilement accessibles mais plutôt dans des dépôts endogènes [47].

Par ailleurs, si le soluté était localisé dans des sites différemment accessibles, cela signifierait l'existence de cinétiques différentes qui se traduirait par l'apparition de pseudo palier. Ce dernier ne pourrait être attribuer directement à l'extraction à partir de sites différemment accessibles sans une analyse préalable des extraits car il pourrait être le résultat de l'extraction de composés avec des propriétés diffusionnelles très différentes, ce qui remettrait en cause l'hypothèse relative au fait de considérer l'extrait comme composé unique.

En tenant compte que du terme relatif aux cellules intactes, nous avons essayé de simuler (figure V.6, $R^2 = 0.8554$) la même cinétique d'extraction en considérant la concentration à l'équilibre ($C_l(\infty) = C_l^e = 24.08\text{g/kg}$), nous avons ainsi trouvé ;

$$1 - f = 0.9267 \text{ et } T_2 = 691.6 \text{ min}$$

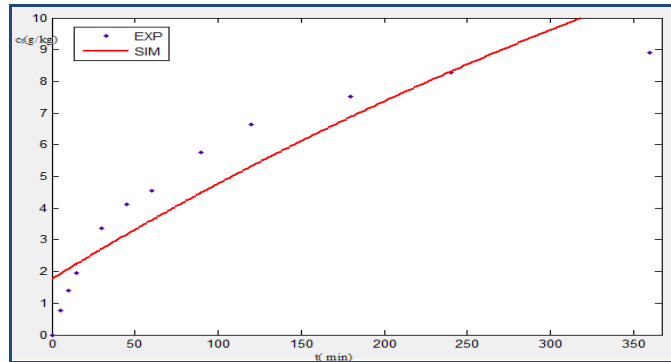


Figure V.6. Simulation de l'extraction, des essences de graines de coriandre à l'éthanol, par le deuxième modèle ($R^2= 0.8554$).

Le modèle de Sovova, réduit à son premier terme, peut être comparé au premier modèle développé pour les temps longs. Par analogie, nous avons eu accès au coefficient de diffusion qui est estimé à $6.79 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

V.3.3. Troisième modèle (rapporté par P. Mafarat et E. Beliard)

Nous pouvons constater que la courbe générée par le troisième modèle s'écarte des points expérimentaux. Malgré que ce modèle soit valable pour tout le domaine du temps, il est moins représentatif lorsque l'équilibre est loin d'être atteint.

Excepté la condition initiale $C_l(0)=0$ qui est vérifiée, la simulation nous semble insatisfaisante (figure V.7.a, $R^2= 0.644$).

Par ailleurs, si nous considérons la concentration atteinte au bout de 360 min, nous remarquons que le modèle adopte bien tous les points expérimentaux (figure V.7.b, $R^2= 0.988$) avec un coefficient de transfert de matière estimé à $1.35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ce modèle est d'autant plus valable, si nous considérons $P=1$, avec un coefficient de transfert de matière de $1.32 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Chapitre V : Etude cinétique de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol et application des différents modèles.

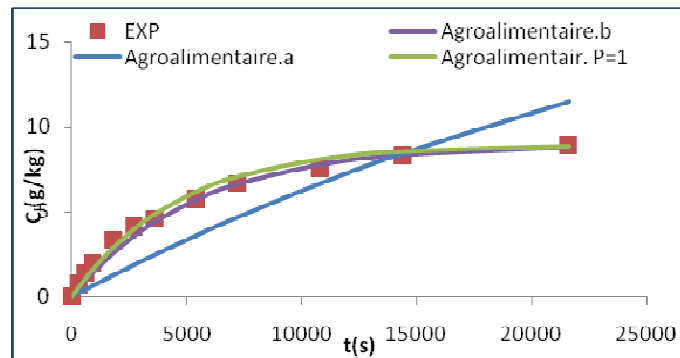


Figure V.7. Simulation de l'extraction des essences de graines de coriandre à l'éthanol, par le troisième modèle.

Nous avons montré, qu'à l'exception du modèle rapporté par Crank pour les temps courts, les autres modèles ne peuvent pas représenter correctement la cinétique d'extraction si l'équilibre est loin d'être atteint.

Par ailleurs, si nous considérons $C_i(\infty) < C_i^e$, ces modèles permettent d'avoir une bonne simulation. Cette considération vient en effet infirmer l'hypothèse considérant l'extrait comme soluté unique ayant des propriétés diffusionnelles moyennes.

Pour valider les différents modèles, nous avons comparé les valeurs des coefficients de diffusion et de transfert de matière.

Tableau V.3. Valeurs des coefficients de diffusion et de transfert de matière évaluées par les différents modèles.

Modèle		$C_i(\infty) = 24.08\text{g/kg}$	$C_i(\infty) = 8.91\text{g/kg}$
1 ^{er} modèle (Crank)	t. courts	$D=2.41 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$D=1.77 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
	t. longs	$D= 5.63 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$D= 3.51 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
2 ^{eme} modèle Sovova		$D=6.79 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$D= 4.68 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$
3 ^{eme} modèle Agroalimentaire	P=0.91	/	$K=1.35 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ $D=2,72 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
	P=1	/	$K=1.32 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ $D=2,65 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$

En analysant soigneusement les valeurs des différents coefficients portées dans le tableau V.3, nous pouvons remarquer que les coefficients de diffusion, évalués par le premier modèle rapporté par Crank, relatifs aux deux domaines du temps ne sont pas du même ordre. Cette différence peut être expliquée par l'accessibilité de plus en plus difficile du soluté au cours de l'avancement de l'opération d'extraction. Le soluté s'enrichit de constituants lourds dont la diffusion est plus lente. En effet, il est important de vérifier la constance du coefficient de diffusion avec la concentration [7].

C'est pourquoi, un coefficient dépendant de la concentration résiduelle en soluté a été introduit par A. Lalou et Coll, [46].

$$D = D_0 X_f^a \quad (\text{V.5})$$

Où X_f est la concentration moyenne du soluté lié chimiquement dans la particule solide qui est une fonction du temps. Elle est donnée par l'expression suivante:

$$X_f = \frac{1}{R} \int_0^R X_f(t, r) dr \quad (\text{V.6})$$

Le coefficient de diffusion calculé par le modèle de Sovova, en considérant $C_l(\infty) = C_l^e$ est comparable à celui évalué par le modèle de Crank pour les temps longs. Ainsi, l'élimination du second terme, relatif à l'influence des cellules cassées, n'a pas d'impact sur la valeur du coefficient de diffusion.

Par ailleurs, les coefficients de transfert de matière calculés avec le troisième modèle sont comparables ce qui justifie sa validité pour $P \neq 1$.

V.3.4. Réseaux de neurones

Nous avons repris, dans cette dernière partie, la démarche de modélisation par réseaux de neurones, développée dans le troisième chapitre, pour l'appliquer aux résultats de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol.

Chapitre V : Etude cinétique de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol et application des différents modèles.

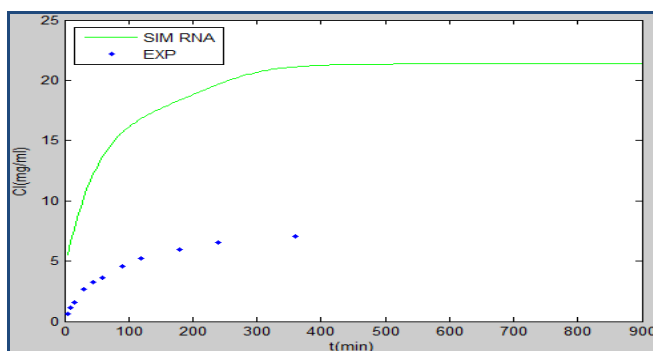


Figure V.8. Simulation, par réseau de neurones, de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol.

La représentation graphique (figure V.8) montre que la courbe cinétique prédite s'éloigne des points expérimentaux. Malgré cela, en adoptant cette nouvelle technique, nous avons pu prédire la concentration à l'équilibre. Celle-ci est estimée à **21.258 mg/ml** voire **26.875g/kg**.

Nous rappelons que la valeur établie expérimentalement est de **24.08 g/kg**. L'erreur ainsi commise est de **11.6%**.

Aussi disposant de cette concentration à l'infini, nous avons évalué le coefficient de partage à **0.573**. Cette valeur prédite s'écarte de la valeur expérimentale (**0.91**).

Le coefficient de transfert de matière caractérisant la cinétique prédite est de **$1.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$** . Nous faisons ainsi une erreur de plus de **37%**.

L'écart enregistré quant aux valeurs du coefficient de partage et du coefficient de transfert de matière est directement lié à la concentration d'équilibre surestimée par le réseau établi.

Ce modèle neuronal a été élaboré uniquement à partir de données obtenues lors des extractions des essences de graines de coriandre par le méthanol (solvant ayant des propriétés différentes par rapport à l'éthanol) en fonction des différentes conditions opératoires (taille des graines, température, hydromodule, taux d'humidité et le temps).

Les concentrations à l'équilibre, introduites dans la base d'apprentissage, ont été simplement déduites par extrapolation des courbes $C_i(t)$. Cette simplification peut être à l'origine du grand écart enregistré.

Ainsi, il serait plus judicieux de mener les extractions jusqu'au voisinage de l'équilibre, ce qui va permettre de construire une nouvelle base d'apprentissage beaucoup plus significative. Cette dernière conduira à une meilleure performance de prédiction du coefficient de partage.

Conclusion

Les résultats obtenus, lors de l'étude relative à l'extraction des graines de coriandre par l'éthanol, nous permettent d'envisager une autre façon de modéliser le phénomène de transfert de matière à savoir; l'applicabilité des différents modèles, dans le domaine des temps courts, est possible. Celle-ci consiste à considérer $C_i(\infty) < C_i^e$, ce qui pourrait justifier l'existence de pseudos paliers. Ces derniers peuvent être à l'origine d'une différence dans la composition des extraits récupérés à des instants différents. Hypothèse qui ne pourrait être vérifiée que par une analyse qualitative.

Chapitre VI. Equilibres solide-liquide

Le phénomène de transfert de matière de la matrice végétale vers le liquide dépend essentiellement des propriétés à l'équilibre, en particulier la concentration. Celle-ci, est souvent évaluée en admettant des hypothèses relatives au coefficient de partage.

Ce coefficient semble être indispensable pour l'établissement d'un modèle décrivant le transfert de matière solide-liquide. Nous avons ainsi porté notre attention sur la détermination expérimentale de cette propriété qui jusque là a souvent été considérée constante et égale à l'unité.

Dans un premier temps, nous rappelons les principes des équilibres entre phases. Nous présentons la méthodologie adoptée pour la détermination expérimentale de la propriété de partage. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est axée sur la modélisation de cette propriété en fonction de l'hydromodule.

VI.1 Propriétés d'équilibre

Un soluté i présent dans une phase au contact d'une seconde phase évolue jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique. C'est à partir de cet état que l'on peut définir le coefficient de partage qui rend compte de sa distribution dans chacune des phases [48].

La condition d'équilibre lors des transferts de matière n'est pas évidente et doit être étudiée par les méthodes de la thermodynamique [49].

Un mélange multiconstituant atteint un état d'équilibre lorsque chaque constituant ait le même potentiel chimique dans chacune des phases [49].

Le coefficient de partage, qui rend compte de l'affinité relative d'un soluté i présent entre deux phases, est une propriété utilisée dans de nombreux domaines : biochimique, médical, pharmacologique, ou encore dans le domaine environnemental. Le plus souvent, ce coefficient est défini comme un rapport de concentrations d'une molécule entre deux phases. Il s'applique aux couples de phases liquide/liquide ; liquide/solide ou gaz/liquide.

Plusieurs facteurs peuvent influencer le coefficient de partage : la température, le pH, les propriétés de la molécule (taille) et la composition du milieu. Plusieurs travaux [50,51] ont traité les effets de ces différents facteurs sur la volatilité de certaines molécules en solution.

Pour un système gaz/liquide, le coefficient de partage entre les deux phases est indépendant de la concentration dans le domaine de la dilution infinie. En dehors de ce domaine, cette propriété augmente généralement avec la concentration dans la phase liquide [52,53]. Par ailleurs, Une augmentation de la température accroît l'agitation moléculaire et s'accompagne d'une augmentation de la pression de vapeur saturante, ce qui se traduit par une augmentation du coefficient de partage air/matrice [54,55].

VI.2. Détermination du coefficient de partage solide-liquide

La méthode la plus répandue est liée directement à la définition du coefficient de partage. Celui-ci est déduit, à l'équilibre, par la mesure expérimentale de la concentration du soluté dans le liquide et de la concentration dans la matrice végétale déterminée par bilan de matière.

$$P = \frac{C_s(\infty)}{C_l(\infty)} \quad (\text{VI.1})$$

En établissant un bilan de matière, nous pouvons écrire :

$$M_s(0) = M_s(\infty) + M_l(\infty) \quad (\text{VI.2})$$

$$\frac{M_s(0)}{M_s} = \frac{M_s(\infty)}{M_s} + \frac{M_l(\infty)}{M_s} = \frac{M_s(\infty)}{M_s} + \frac{M_l(\infty)}{M_l} \rho h \quad (\text{VI.3})$$

$$\text{D'où} \quad C_s(0) = (P + h\rho) * C_l(\infty) \quad (\text{VI.4})$$

$$P = \frac{C_s(\infty)}{C_l(\infty)} = \left[\frac{C_s(0)}{C_l(\infty)} - \rho h \right] \quad (\text{VI.5})$$

Les principaux facteurs d'erreur proviennent de l'étape d'extraction qui peut être incomplète. D'où la nécessité de laisser les particules en contact du solvant d'extraction un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre.

VI.2.1. Définition du système solide utilisé

L'ensemble des extractions ont été effectuées sur deux espèces différentes ; des graines de coriandre (*Coriandrum Sativum* L.) achetées sur le marché local et des feuilles de sauge (*Salvia officinalis* L.) cultivées au niveau de l'école nationale polytechnique d'Alger.

Le choix de ces deux espèces est essentiellement basé sur la structure sécrétrice des essences à extraire. En effet, des travaux antérieurs [47] ont confirmé le caractère endogène des graines de coriandre. Par ailleurs, les observations sous microscope des coupes de la feuille ont montré le caractère essentiellement exogène de la structure sécrétrice de *Salvia officinalis* L. et ont révélé la présence des cavités, qui pourraient être assimilées à des poches endogènes [56].

VI.2.2. Démarche expérimentale

Pour évaluer la concentration en soluté dans la phase liquide, une fois l'équilibre est atteint, nous avons procédé à des extractions par l'éthanol avec des hydromodules différents allant de 3 à 20 l/kg. Notons que la quantité minimale du solvant d'extraction a été fixée de sorte à recouvrir parfaitement la matière végétale usitée.

Les différentes préparations ont été placées dans un bain thermostaté pour maintenir l'extraction à une température fixe de 25°C pendant toute l'opération.

En extraction solide-liquide, une des principales questions réside dans la détermination de la teneur initiale de la matrice végétale en soluté, aussi appelée le potentiel plante. Cette donnée est essentielle dès lors que nous sommes amenés à établir des bilans de matière.

Il est communément admis qu'une méthode de référence consiste à mener une extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée. Cette technique repose sur l'épuisement de la matière végétale de ses constituants odorants dans un extracteur hermétiquement clos.

Le dispositif expérimental, souvent utilisé, est constitué d'une colonne à double parois jouant le rôle d'extracteur. La matière végétale, formant un lit fixe, est traversée par le solvant descendant.

La partie inférieure de la colonne d'extraction est reliée à un système de réglage de débit et le miscella sortant retourne dans un ballon chauffé. Ce dernier est surmonté d'une colonne à parois lisses et d'un réfrigérant permettant la condensation des vapeurs favorisant ainsi la circulation continue du solvant dans le système.

En s'inspirant de cette technique, nous avons déterminé la concentration initiale en soluté par lavages successifs, qui consiste à réaliser des opérations de mise en suspension du solide dans

l'éthanol suivies d'une filtration des graines ou des feuilles lavées. Nous avons laissé un temps suffisamment long pour atteindre l'équilibre. Une fois ce temps écoulé, nous avons récupéré le solvant chargé et nous avons soumis les particules solides en contact avec une nouvelle charge de solvant. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi réalisés jusqu'à atteindre l'équilibre au bout de chaque opération. A la fin, nous considérons avoir alors atteint l'épuisement total en soluté du substrat solide.

Un échantillon de graines de coriandre de 10g et un autre échantillon de feuilles de sauge de 5g ont subi l'extraction à l'éthanol, à une température de 25°C, afin d'évaluer leurs teneurs initiales en soluté.

Tableau VI.1. Quantités de soluté extraites successivement à partir des graines de coriandre

N° de lavage	volume récupéré (ml)	masse du soluté (g)
1	74	0,5698
2	81	0,162
3	87	0,0522
4	95	0,0285
Total	337	0,79195

Tableau VI.2. Quantités de soluté extraites successivement à partir des feuilles de sauge

N° de lavage	volume récupéré (ml)	masse du soluté (g)
1	81	0,40095
2	94	0,1645
3	95	0,0665
4	96	0,0144
Total	366	0,64635

A partir de ces deux tableaux, nous pouvons remarquer qu'après un premier contact entre les deux phases, une partie du solvant est retenue par la matière végétale [9]. Ce qui justifie les valeurs des premiers volumes récupérés.

Nous nous sommes limités à quatre lavages successifs vu qu'au bout du 5^{ème} lavage, la quantité extraite était de l'ordre de l'erreur de la pesée. C'est pourquoi nous avons jugé que des lavages supplémentaires ne seraient pas nécessaires.

En procédant ainsi, nous avons trouvé que la concentration initiale en soluté est respectivement $79.19 \cdot 10^{-3}$ kg/kg pour les graines de coriandre et $129,310^{-3}$ kg/kg pour les feuilles de sauge.

VI.2.3. Etude de l'influence de l'hydromodule

Pour les différents essais d'extraction, nous avons évalué, en fonction de la teneur en solvant, la quantité extraite en soluté.

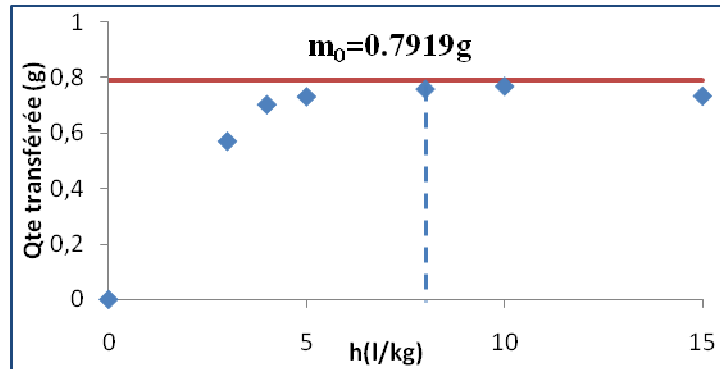


Figure VI.1. Variation de la quantité de l'essence de graines de coriandre extraite par l'éthanol en fonction de l'hydromodule.

Nous pouvons constater que la quantité du soluté augmente avec la variation de l'hydromodule dans l'intervalle 3-8 l/kg. Au-delà de cette limite, la quantité extraite en soluté reste constante ($m_0=0,76g$). Cela explique que les particules ont été épuisées totalement. Ainsi, il semblerait, qu'en deçà de la valeur limite, les hydromodules considérés sont suffisamment élevés pour épuiser le végétal.

L'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide C_l en fonction de l'hydromodule h est portée sur la figure VI.2. Nous remarquons que la concentration en extrait décroît linéairement ($R^2 = 0,99$). Cette variation s'atténue à partir de $h=8$ l/kg. Cela peut être expliqué par le fait que la mesure de la concentration du soluté dans la phase liquide est quasiment impossible lorsque celle-ci est infiniment diluée. Ces concentrations sont alors déterminées par extrapolation.

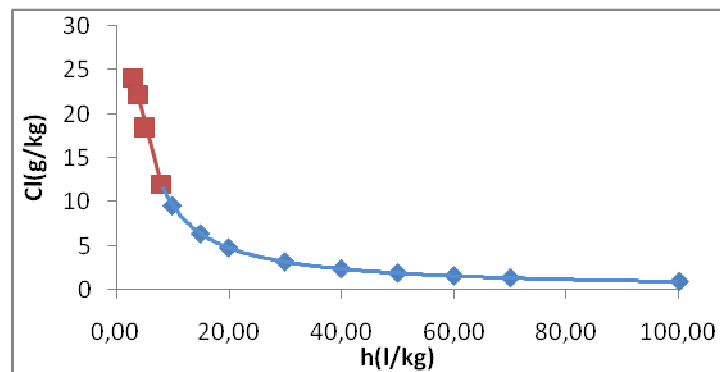


Figure VI.2. Variation de la concentration en extrait de graine de coriandre dans la phase liquide C_l en fonction de l'hydromodule h .

Les mêmes démarches ont été suivies pour l'extraction des essences de *Salvia officinalis* L. Nous avons ainsi porté sur la figure VI.3 la quantité extraite en fonction de l'hydromodule.

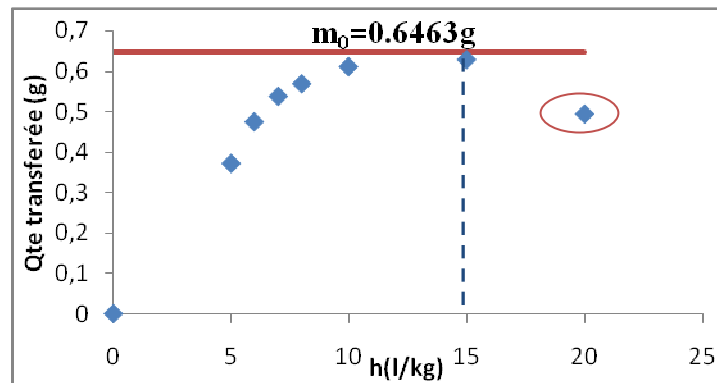


Figure VI.3. Variation de la quantité des essences de *Salvia officinalis* L. extraites par l'éthanol en fonction de l'hydromodule.

En effet, nous observons sur cette dernière courbe, que la quantité du soluté récupérée évolue positivement avec l'augmentation de la teneur en éthanol jusqu'à atteindre un maximum. Ce dernier pourrait être attribué à l'épuisement total de la matière végétale. Par la suite, nous assistons à une diminution de la quantité extraite qui peut être liée à d'autres phénomènes qui interviennent dans le procédé d'extraction.

Nous dirons qu'en aucun cas, il ne peut y avoir de retour du soluté vers le solide, car cela contredirait les différentes lois de transfert de matière. L'apparition du maximum serait due à deux cinétiques compétitives en sens opposé, l'une contribuant à l'augmentation de la quantité du soluté en phase liquide (extraction) et l'autre consommant une quantité de l'extrait par une déposition [57] et qui serait à l'origine d'une résinification des concrètes. Ces dernières une fois transformées, ne sont plus solubles dans le solvant et restent fixées sur le végétal [7].

Cette constatation ouvre un grand axe à la recherche sur le comportement et la composition chimique des essences lors des extractions de longues durées.

L'allure de la courbe VI.4, en outre, nous renseigne sur l'évolution de la concentration en soluté. Celle-ci décroît linéairement ($R^2=0.99$) avec l'hydromodule.

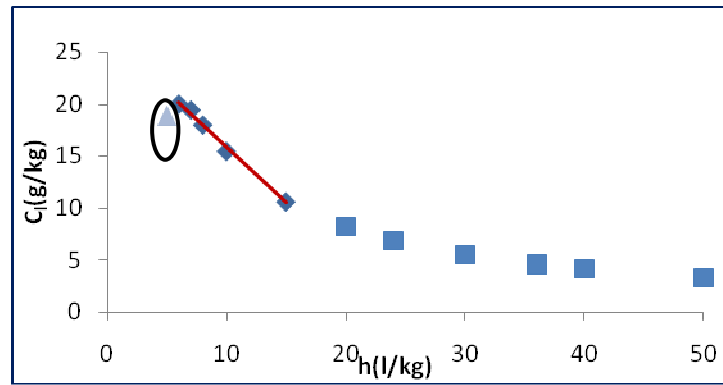


Figure VI.4. Variation de la concentration en extrait de *Salvia officinalis* L. dans la phase liquide C_l en fonction de l'hydromodule h .

Au vu de ces valeurs, nous constatons que la concentration en soluté dans la phase liquide obtenue par le premier essai n'appartient pas à la droite. Il s'agit, de toute évidence, d'une erreur de manipulation attribuée aussi bien à la quantité de solvant insuffisante qu'au tassement des feuilles. Le contact intime de ces dernières n'est pas totalement et continuellement assuré. C'est pourquoi, nous avons décidé de ne pas tenir compte de cet essai, car, dans le cas contraire, cela peut nous conduire à des interprétations erronées.

VI.2.3. Méthode de détermination du coefficient de partage

La méthode différentielle a été adoptée pour l'estimation du coefficient de partage. Elle est basée sur la différence du comportement du soluté [58] dans des solutions diluées. Cela explique pourquoi nous avons évalué la variation de la concentration du soluté dans les deux phases (portée sur la figure VI.5) après que l'équilibre a été atteint.

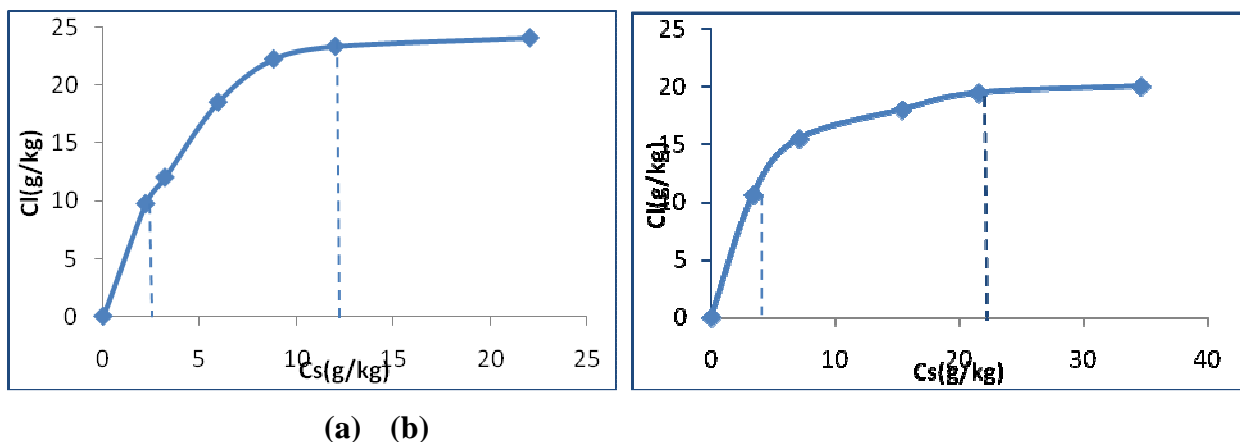


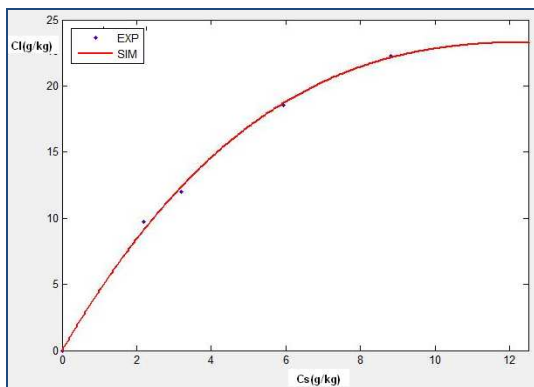
Figure VI.5. Variation de la concentration en extrait, de *Coriandrum Sativum* L. (a) et de *Salvia officinalis* L.(b), dans la phase liquide C_l en fonction de la concentration en extrait dans la phase solide C_s .

D'après l'allure des courbes d'équilibre (a) et (b), celles-ci peuvent être subdivisées en trois zones. Pour les solutions fortement diluées, la variation semble être linéaire. Au-delà de cette première zone, la concentration dans les deux phases augmente jusqu'à atteindre une limite à partir de laquelle la concentration en soluté dans le liquide se stabilise et reste constante.

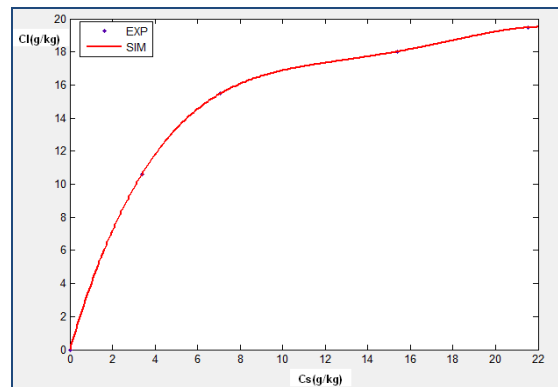
Pour la seconde étape (zone de transition), nous avons essayé d'approximer (figure VI.6) au mieux ces variations et nous avons retenu les deux fonctions relatives à l'extraction des essences de graines de coriandre (VI.6) et l'extraction des essences de feuilles de sauge (VI.7).

$$C_l = 0.007061C_s^3 - 0.3252C_s^2 + 4.831C_s \quad (R^2 = 0.997) \quad (VI.6)$$

$$C_l = -0.0003135C_s^4 + 0.01926C_s^3 - 0.4311C_s^2 + 4.386C_s \quad (R^2 = 1) \quad (VI.7)$$



(a)



(b)

Figure VI.6. Approximations des variations $C_l = f(C_s)$ relatives aux extractions des essences de *Coriandrum Sativum* L. (a) et de *Salvia officinalis* L. (b).

La propriété de partage a été déterminée en calculant les rapports des concentrations dans les deux phases pour chaque valeur d'hydromodule h . En procédant ainsi, nous avons pu établir des relations entre ces deux propriétés pour chacune des plantes utilisées.

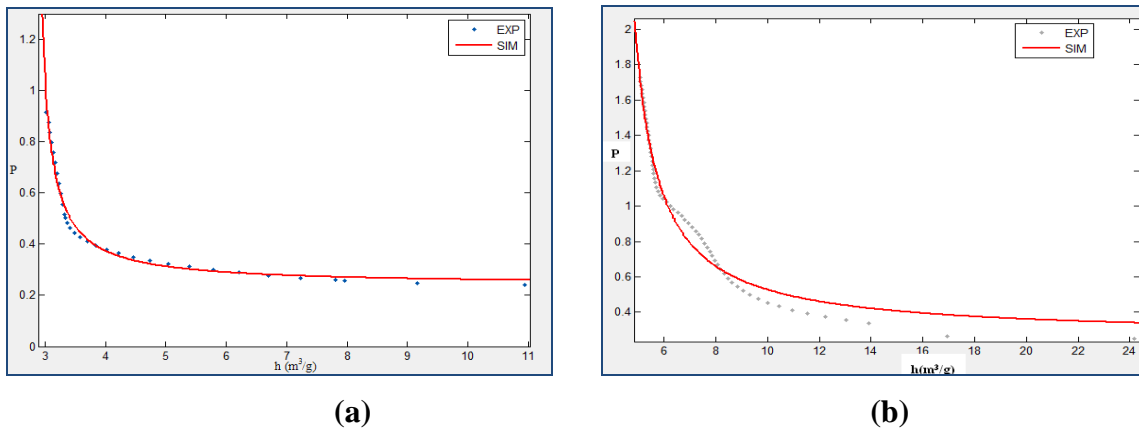


Figure VI.7. Variation du coefficient de partage P en fonction de l'hydromodule h pour les extractions des essences de *Coriandrum Sativum* L. (a) et de *Salvia officinalis* L. (b).

La figure VI.7.a. montre que le coefficient de partage varie avec la dilution du système. Cette variation n'est significative que dans un certain intervalle d'hydromodule.

Nous remarquons que des hydromodules inférieurs à 3 l/kg imposent un coefficient de partage infini ce qui est physiquement impossible. Cela ne peut être expliqué que par l'insuffisance de la quantité du liquide utilisée vue qu'elle ne couvre pas parfaitement la matière végétale.

Au delà de cette limite, le coefficient de partage P diminue en fonction de h . Cette variation s'atténue pour tendre vers une limite à partir de $h=10$ l/kg ce qui nous laisse dire que pour les solutions fortement diluées, P est indépendant de l'hydromodule. Dans ce domaine, nous pouvons adopter l'hypothèse de dilution infinie (aucune interaction entre les molécules), qui laisse supposer que le coefficient de partage reste constant ($P \approx 0.24$).

Ces constatations nous ont amené à synthétiser une loi caractérisant la propriété de partage en fonction de l'hydromodule. Une meilleure approximation a été obtenue par la fonction suivante :

$$P = \frac{0.161}{h - 2.801} + P_{\infty} \quad (\text{VI.8})$$

Où $P_{\infty} = 0.24$ est la valeur du coefficient de partage dans les solutions fortement diluées.

Les trois étapes, traduisant l'évolution du coefficient de partage en fonction de l'hydromodule lors de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol, sont bien distinctes dans la courbe (VI.7.b), relative à l'extraction des feuilles de *Salvia officinalis* L.

En effet, nous observons que dans la première étape, le coefficient de partage tend vers l'infini pour des valeurs d'hydromodule supérieures à 5 l/kg. Le soluté est ainsi facilement retenu dans la phase solide. La seconde étape, intervenant entre 5 et 17 l/kg est caractérisée par une

diminution du coefficient de partage jusqu'à atteindre une limite au-delà de laquelle cette propriété reste constante.

Par ailleurs, pour les mêmes raisons, nous avons réussi à caractériser l'évolution de cette propriété d'équilibre en fonction de l'hydromodule h avec un coefficient de corrélation de 0.98. Néanmoins, celle-ci s'écarte des points expérimentaux pour les solutions extrêmement diluées où le coefficient de partage tend vers zéro.

Cette variation peut être représentée par la fonction suivante :

$$P = \frac{1.608}{h - 3.979} + P_{\infty} \quad (\text{VI.9})$$

Où $P_{\infty} = 0.26$

A partir des courbes VI.7.a et VI.7.b, illustrant l'effet négatif de l'hydromodule sur le coefficient de partage, nous avons montré que l'ajout du solvant favorise la libération du soluté. Cette contribution de l'éthanol n'est significative que dans un domaine de variation de l'hydromodule car au delà d'une certaine limite (solutions fortement diluées), cette variation est négligeable et la propriété de partage est considérée constante.

Nous pouvons attribuer la variation du coefficient de partage à la quantité du soluté extraite. Ce qui nous laisse supposer une différence dans la composition des extraits récupérés utilisant différentes teneurs en solvant.

Pour apprécier cette hypothèse, nous avons comparé, lors de l'épuisement total de *Coriandrum Sativum* L. et de *Salvia officinalis* L., la propriété de partage évaluée après chaque extraction.

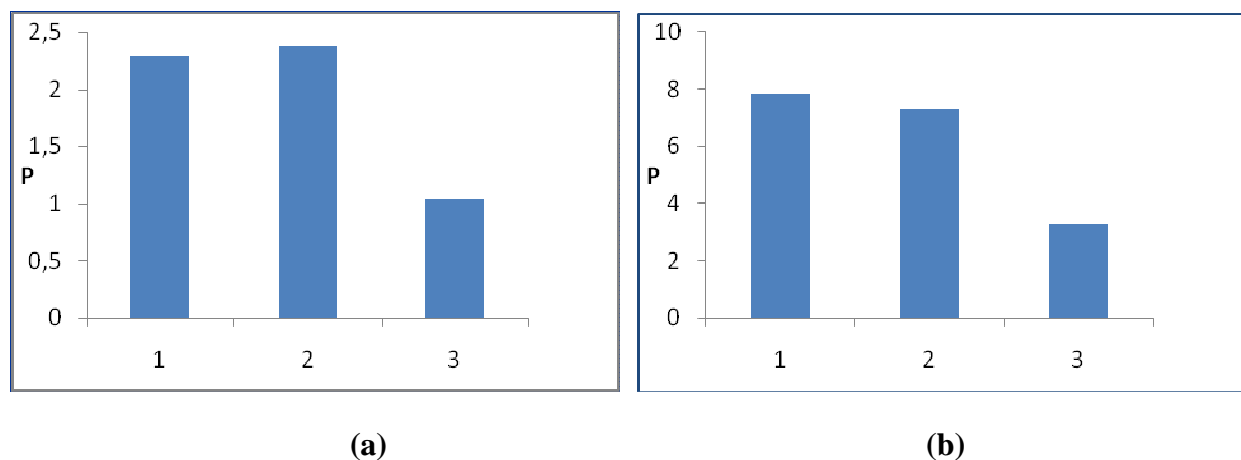


Figure VI.8. Variation du coefficient de partage P pour les extractions des essences de *Coriandrum Sativum* L. (a) et de *Salvia officinalis* L. (b).

En analysant les résultats, représentés sur la figure VI.8, nous pouvons constater que le coefficient de partage reste relativement inchangé pour les deux premières opérations avec des écarts respectifs de 4% et 6%. En revanche, pour la dernière extraction le coefficient manifeste une certaine variation qui est peut être due à une différence dans la composition du soluté extrait.

Ces extractions pourraient ainsi concerner des familles de produits différentes contenues dans les particules solides.

Cette dernière constatation est peu significative, dès lors qu'il est plus difficile de mesurer des concentrations dans les systèmes fortement dilués. Ce qui nous laisse suggérer une étude analytique des extraits éthanoliques de *Coriandrum Sativum* L. et de *Salvia officinalis* L. et une comparaison des compositions identifiées. Cette étude permettra de confirmer ou d'infirmier quant à l'hypothèse considérant l'extrait comme soluté unique avec des propriétés physiques constantes.

Conclusion

L'objectif de cette partie était de vérifier l'hypothèse relative à la valeur du coefficient de partage, qui jusque là a souvent été considérée constante. Cette hypothèse a suscité en nous un intérêt qui s'est traduit par la mise au point d'une méthode simple permettant la détermination expérimentale de ce coefficient.

Nous avons alors montré que, plus la teneur en solvant augmente, plus élevée est la quantité du soluté extraite, voire une diminution du coefficient de partage. Ce qui peut être lié à la composition et aux propriétés de l'extrait.

Loin d'avoir apporté des solutions à ce problème, une étude analytique des extraits éthanoliques reste incontournable. Elle permettra d'élucider la composition des essences de *Coriandrum Sativum* L. et de *Salvia officinalis* L.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons essayé de vérifier certaines hypothèses mises en avant pour la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction solide liquide.

Nous avons montré que la solution analytique des équations de bilan de matière, pour un transfert solide liquide dans une solution parfaitement agitée, rapportée par Crank pouvait être réduite à son premier terme avec une erreur qui n'excède pas 2%. Nous avons aussi retenu $\alpha \geq 5$, valeur à partir de laquelle ce paramètre est considéré infini et ce en admettant une erreur de 10%. Ces résultats viennent conforter les travaux entrepris par Assellah [26].

Dans un second temps, nous avons examiné les hypothèses du modèle proposé par Sovova, considérant des cellules cassées et entières et faisant intervenir deux constantes de temps, appliqué aux résultats de Benyoussef et Coll [21]. Nous avons montré, dans le cas de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol, que la fraction des cellules cassées est négligeable et que le modèle se réduit à un seul terme.

L'hypothèse émise par Sovova traduisant la différence d'accessibilité de l'huile conduirait à une double cinétique. Cela peut résulter de l'extraction des composants avec les propriétés physiques très différentes ce qui remet en question l'hypothèse considérant l'extrait comme soluté unique avec des propriétés moyennes constantes. Les constituants de l'extrait présenteront alors des cinétiques très différentes.

Nous avons aussi élargie l'application du troisième modèle faisant intervenir le coefficient de transfert de matière, rapporté par P. Mafarat et E. Beliard, pour des valeurs de coefficient de partage différentes de l'unité.

L'étude comparative a permis de montrer qu'en considérant $C_l(\infty) < C_l^e$, les différents modèles peuvent simuler correctement le phénomène de transfert de matière pour les temps courts. Ces résultats nous ont laissé supposer une différence de composition des entités extraites à des instants différents.

De ce fait, l'outil analytique reste incontournable et la validation d'un modèle nécessiterait de suivre l'évolution de la quantité extraite d'un constituant, majoritaire, au cours du temps.

Par ailleurs, l'outil neuronal développé nous a permis d'approcher au mieux les cinétiques d'extraction des essences végétales (graines de coriandre). Le réseau, perceptron multi couches que nous avons utilisé, a bénéficié d'une attention particulière grâce à ces nombreux avantages par rapport aux méthodes de modélisation conventionnelles, nécessitant des hypothèses simplificatrices.

Nous avons montré que l'applicabilité de cette nouvelle technique est conditionnée par la connaissance de la concentration à l'équilibre. Ce qui ne la différencie pas de tous les modèles traduisant le phénomène de transfert de matière. La détermination de cette concentration dépend de la méthode utilisée et la différence pouvant être enregistrée est souvent liée aux hypothèses relatives au coefficient de partage.

Nous pouvons, dès lors, conclure qu'il serait plus judicieux de mener les extractions jusqu'au voisinage de l'équilibre (vitesse de transfert négligeable), ce qui va permettre de construire une nouvelle base d'apprentissage beaucoup plus significative.

Par la suite, nous avons essayé d'élucider l'effet de la dilution du système sur la valeur du coefficient de partage. Ce coefficient dépend des deux phases en présence, et plus particulièrement des différentes interactions que peut créer le composé étudié avec chacune des deux phases.

Il en ressort de cette étude que la quantité de l'essence de *Coriandrum Sativum* L. et de *Salvia officinalis* L libérée évolue positivement avec la fraction du solvant dans le système solide liquide.

Par ailleurs nous avons montré que pour les faibles concentrations les courbes d'équilibre peuvent être assimilées à des droites caractérisées par un coefficient de partage constant. Tandis que pour des concentrations plus élevées, ce coefficient pouvait évoluer en fonction de l'hydromodule h .

Cette variation pourrait être attribuée à l'extraction de familles différentes des constituants de *Coriandrum Sativum* L. et de *Salvia officinalis* L. De ce fait, l'hypothèse considérant le soluté comme constituant unique ne sera plus appréciée. Nous préconisons d'envisager des analyses qualitatives qui pourront confirmer cette hypothèse.

Ces suggestions, présentées comme perspectives pour ce travail, pourraient très probablement résoudre d'une manière simple le problème lié à la détermination des propriétés d'équilibre.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.Crank, «The Mathematics of Diffusion ». 2^{sd} Ed, Clarendon Press, Oxford, London pp 44-96, 1975.
- [2] H. Sovova, A.S.Aleksovski, « Modèle mathématique pour l'hydrodistillation des huiles essentielles ».Flavour et Fragrance journal, volume 21, N°6, 881-889, 2006.
- [3] P.Mafarat et E.Beliard, « Génie Industriel Alimentaire ». Tome I, Ed Tech et doc, Lavoisier, Paris,1992.
- [4] J.Lebros, P.Fremeaux, « Extraction solide-liquide - Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur (traité Génie des procédé) », J 2780.
- [5] M.D.Luque de Castro, M.M.Jimenez-Carmona, V. Fernandezperez, « Towards more rational techniques for the isolation of valuable essential oils from Plants », Trends in Analytical Chemistry, 18 (11), pp 708-716, 1999.
- [6] C.Dacosta, S.Margolis, B.Benner, D.Horton, « Comparison of methods for extraction of flavanones ans xanthones from the root bark of the osage orange tree using liquid chromathography». Journal of Chromathography A, 831, pp 167-178, 1999.
- [7] R.Amari (Epouse Derriche), « Extraction des essences de bois de cèdre de l'atlas Algérien ». Thèse de Doctorat d'état, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1997.
- [8] S.Charchari, « Contribution à la connaissance de l'huile essentielle de deux espèces d'Arthémista- Alba, Aspects technologiques de l'extraction de cette huile et de leur concrète ». Thèse de Doctorat d'état, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 1994.
- [9] E.H. Benyoussef, « Etude de procédés d'extraction des essences de bois de cèdre ». Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 1994.
- [10] A.Lalou, « Mise au point d'un procédé d'extraction des hémicelluloses à partir d'un substrat végétal lingo-cellulosique : application au cas des coques de tournesol ».Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique , Toulouse 1995.

- [11] J.M.Aguilera, « Solid-liquid extraction ». *Food Sciences and Technology*, 128, 2003, pp 35-55.
- [12] M.Perrot, « Extraction par fluides supercritiques ». *Techniques de l'ingénieur*, J2770, pp 1-6, Mars 1999.
- [13] 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, pp766-767, Sep 1989.
- [14] J.P.Moulin, D.Pareau, M.Stambouli, « Cinétique de Transfert de Matière entre deux phases ». *Techniques de l'ingénieur* J1075, pp1-20,1998.
- [15] O.M.Angélides, « Rev des oléagineux ». 11Nov 1968.
- [16] M.Spiro, « Schen.Flavoar fragr ». J9 ,187-200 ,1994.
- [17] E.Maucci, C. L. Briens, R. J. Martinuzzi, G. Wild, «Modeling of transient particle liquid mass transfer in liquid and liquid-solid systems». *Chemical Engineering Science* 56, pp 4555-4570, 2001.
- [18] J.P.Gourlia, « Modélisation en génie des procédés ». *Techniques de l'Ingénieur (traité Génie des procédés)*, J 1022,1998.
- [19] G,Berthier, *Chim.phys.* 49. 527, 1952.
- [20] E.H.Benyoussef « Développement des procédés d'extraction des essences de coriandre et de nigelle. Etude de leurs processus et applications ». Thèse de Doctorat d'état. Département du Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 1999.
- [21] E.H.Benyoussef, S.Hasni, R. Belabbes, J.M.Bessiere, Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre, *Chem. Eng. J*; 85: 1-5,2000.
- [22] S.Y.Bouزيد,« Détermination du coefficient de diffusion lors de l'extraction des grains de coriandre par le méthanol. Mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2002.
- [23] F.Amokrane, « Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'essence des grains de coriandre par le méthanol ». Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2002.

- [24] K. Bourenane, « Contribution à l'étude cinétique de l'extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol ». Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2004.
- [25] E-H.Benyoussef, S.Charchari, F.Koliai, « Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'essence des graines de coriandre par l'éthanol ». Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 - ISBN 2-910239-66-7,Ed. Lavoisier, Paris,France 2005.
- [26] A.Asselah, « Phénomènes de diffusion dans les solides d'origine végétale ».Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger2008.
- [27] W.C. Mc Culloh, W.H.Pitts, « A logical calculus ideas immanent in nervous activity». Bulletin of Mathematical Biophysics, 5, p.115, 1943.
- [28] M.M.Nelson, W.T. Illingwoth, «A practical guide to neural nets». Addison-Wesley Pub.,3rd edition, New York, NY, USA, 1991.
- [29] J.J.Hopfield, « Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities». Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, 79, 2554-2558,1982.
- [30] A. Mestan, « Introduction aux Réseaux de Neurones Artificiels Feed Forward », 2008.
- [31] G.Dreyfus et collaborateurs, « Réseaux de neurones, méthodologie et applications », 2^{ème} édition, Edition Eyrolles, 2002.
- [32] G. Dreyfus, Y.Idan, «The Canonical Form of Nonlinear Discrete-Time Models». Neural Computation Vol. 10, n°1, 1998.
- [33] C. Bishop, «Neural Networks for Pattern Recognition». Oxford University Press,1995.
- [34] K.Hornik, «Approximation capabilities of multilayer feedforward networks ». Neural Networks, Vol. 4,pp. 251-257, 1991.
- [35] D.Plaut, S.Nowlan, G.Hinton, «Experiments on learning by backpropagation ».Technical Report CMU-CS-86-126, Department of computer science, Carnegie Mellon University,1986.
- [36] M.T. Hagan, H.B. Demuth, and al, «Neural Network Design». MA: PWS Publishing, Boston 1996.
- [37] D.R.Parisi, M.A.Laborde, «Modelling steady-state heterogeneous gas-solid reactors using feedforward neural networks». Computers and Chemical Engineering, 25, pp 1241-1250, 2001.

- [38] E.J.Molga, «Neural network approach to support modelling of chemical reactors: problems,resolution, criteria of application». Chemical Engineering and Processing, 42, pp. 675-695, 2003.
- [39] L.Simon Levente , U.Fischer et K. Hungerbühler, «Modeling of a Three-Phase Industrial Batch Reactor Using a Hybrid First-Principles Neural-Network Model».Ind. Engng. Chem.Res., 45, pp 7336-7343, 2006.
- [40] M.Y.Ammar, « Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition Batch/Continu ». Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse 2007.
- [41] S. Fekrache, « Contribution à la détermination des propriétés des hydrocarbures par réseaux de neurones artificiels ». Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2002.
- [42] K.Mezioud, « Application des réseaux de neurones pour la prédiction des propriétés des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières ».Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2004.
- [43] A.Hachemaoui, « Application des réseaux de neurones artificiels dans la prédiction des propriétés des hydrocarbures purs et des fractions pétrolières ». Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, 2004.
- [44] S.Keddous et I.Haoui, « Simulation des procédés d'extraction et de séparation par réseaux de neurones artificiels ».Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2008.
- [45] S.Geman, E.Bienenstock, and E.Doursat,«Neural networks and the bias/variance dilemma».Neural Computation, 4:1-58,1992.
- [46] A.Lalou, L.Rigal, C. Gourdon et G. Casamatta, « Extraction d'hémicelluloses des coques de tournesol en colonne pulsée, mise au point et modélisation d'un procédé pour un matériau végétal complexe ». Première conférence maghrébine de génie des procédés, Marrakech, Maroc, pp 605,1994.
- [47] N.Zouaghi, « Contribution à l'étude du procédé d'extraction de l'huile essentielle de graines de coriandre ». Application des résultats à l'échelle industrielle », Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2001.

- [48] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, « The properties of gases and liquids ». McGraw-Hill. 2000.
- [49] J.J. Bimbenet, A. Duquenoy, G. Trystram, « Genie des procedes alimentaires, Des bases aux applications ». Ed DUNOD, PARIS, 159-162, 2003.
- [50] E.A. Tehrany, S. Desobry, « Partition coefficients in food/packaging systems ». Food Additives and Contaminants, 21(12). 1186-1202, 2004.
- [51] R.S.T. Linforth, A.I. Taylor, « Release of flavor from emulsions under dynamic sampling conditions, Food Lipids ». Chemistry, Flavor, and Texture, 920: 159-169, 2006.
- [52] K.K.S. Buck, N.I. Gerhardt, S. R. Dungan, R. J. Phillips, « The effect of solute concentration on equilibrium partitioning in polymeric gels ». Journal of Colloid and Interface Science, 234(2): 400-409, 2001.
- [53] M.J. Lazzara, W.M. Deen, « Effects of concentration on the partitioning of macromolecule mixtures in agarose gels ». Journal of Colloid and Interface Science, 272(2): 288-297, 2004.
- [54] C. Jouquand, V. Ducruet and P. Giampaoli, « Partition coefficients of aroma compounds in polysaccharide solutions by the phase ratio variation method ». Food Chemistry **85**(3): 467-474, 2004.
- [55] A.B. Nongonierma, M. Springett, J..L. LeQuere, P. Cayot and A. Voilley, « Flavour release at gas/matrix interfaces of stirred yoghurt models ». International Dairy Journal **16**(2): 102-110, 2006.
- [56] K. Kassoussi, M.M. Zekri, « L'huile essentielle de *Salvia officinalis* L. : extraction, composition chimique, propriétés physiques et antimicrobiennes ». Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2008.
- [57] M. Boumenade, T. Kerchouche, « Etude cinétique de l'extraction par solvant de quelques substrats végétaux ». ». Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2005.
- [58] V. Athes, M.P.Y. Lillo, C. Bernard, R. Perez-Correa and I. Souchon, « Comparison of experimental methods for measuring infinite dilution volatilities of aroma compounds in water/ethanol mixtures ». Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52(7): 2021-2027, 2004.

ANNEXE I

Solutions des fonctions caractéristiques

Tableau I.1. Solutions de l'équation $\tan q_n = -\alpha q_n$

alpha	q1	q2	q3	q4	q5	q6
1000	1,5708	4,7124	7,854	10,9956	14,1372	17,2788
9	1,6385	4,7359	7,8681	11,0057	14,1451	17,2852
4	1,7155	4,7648	7,8857	11,0183	14,1549	17,2933
2,3333	1,804	4,8014	7,9081	11,0344	14,1674	17,3036
1,5	1,9071	4,849	7,9378	11,0558	14,1841	17,3173
1	2,0288	4,9132	7,9787	11,0856	14,2075	17,3364
0,6667	2,1746	5,0037	8,0385	11,1296	14,2421	17,3649
0,4286	2,3521	5,1386	8,1334	11,201	14,299	17,4119
0,25	2,5704	5,354	8,3029	11,3349	14,408	17,5034
0,11111	2,8363	5,7172	8,6587	11,6587	14,687	17,7481
0,001	3,1416	6,2832	9,4248	12,5664	15,708	18,8495

Tableau I.2. Solutions de l'équation $\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0$

alpha	q1	q2	q3	q4	q5	q6
1000	2,4058	5,5205	8,654	11,7917	14,9311	18,0712
9	2,4922	5,5599	8,6793	11,8103	14,9458	18,0833
4	2,5888	5,6083	8,7109	11,8337	14,9643	18,0986
2,3333	2,6962	5,6682	8,7508	11,8634	14,9879	18,1183
1,5	2,8159	5,7438	8,8028	11,9026	15,0192	18,1443
1	2,9496	5,8411	8,8727	11,9561	15,0623	18,1803
0,6667	3,0989	5,9692	8,9709	12,0334	15,1255	18,2334
0,4286	3,2645	6,1407	9,1156	12,1529	15,2255	18,3188
0,25	3,4455	6,371	9,3397	12,3543	15,4031	18,4754
0,11111	3,6374	6,6694	9,6907	12,721	15,7646	18,8215
0,001	3,8317	7,0121	10,1684	13,3170	16,4624	19,6061

Tableau I.3. Solutions de l'équation $\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2}$

alpha	q1	q2	q3	q4	q5	q6
1000	3,1425	6,2837	9,4251	12,5666	15,7082	18,8496
9	3,241	6,3353	9,4599	12,5928	15,7292	18,8671
5	3,3117	6,3979	9,5029	12,6254	15,7554	18,8891
4	3,3485	6,3979	9,5029	12,6254	15,7554	18,8891
2,3333	3,465	6,4736	9,5567	12,6668	15,7888	18,9172
1,5	3,5909	6,5665	9,6255	12,7205	15,8326	18,9541
1	3,7264	6,6814	9,7156	12,7928	15,8924	19,0048
0,6667	3,8711	6,8246	9,8369	12,894	15,9779	19,0784
0,4286	4,0236	7,0019	10,0039	13,0424	16,1082	19,1932
0,25	4,1811	7,2169	10,2355	13,2689	16,3211	19,3898
0,11111	4,3395	7,4645	10,5437	13,6133	16,6831	19,7564
0,001	4,4934	7,7253	10,9041	14,0662	17,2208	20,3713

ANNEXE II*Base de données***Tableau II.1.** Les concentrations en soluté dans la phase liquide en (mg/ml).

t (min)	EXP1 d=3,25mm T=25°C h=3m ³ /g H=7%	EXP2 d=2,25mm T=25°C h=3 m ³ /g H =7%	EXP3 d=1,85mm T=25°C h=3 m ³ /g H =7%	EXP4 d=3,65mm T=20°C h=3 m ³ /g H =14,27%	EXP5 d=3,65mm T=20°C h=3 m ³ /g H =27,9%	EXP6 d=3,65mm T=20°C h=3 m ³ /g H =7%
5	4,48	7,7	12,28	3,51	4,72	1,4
10	6,26	8,5	14,02	4,1	5,22	1,8
15	7,3	9,8	15,6	4,43	5,47	2,05
20	8,5	10,2	16,34	4,8	5,7	2,3
25	9,7	11,1	17,2	5	5,9	2,45
30	10	11,7	17,6	5,27	6,22	2,6
35	11,3	12	18,4	5,5	6,3	2,78
40	12	12,6	19	5,7	6,4	2,9
45	12,7	12,85	19,6	5,84	6,5	3,05
50	13,3	13,4	20,2	6	6,75	3,2
55	13,7	13,8	20,7	6,15	6,9	3,3
60	14,1	14,2	21,6	6,29	7,1	3,4
65	14,5	14,4	21,7	6,4	7,15	3,5
70	14,8	14,7	22	6,55	7,25	3,6
75	15,1	15	22,4	6,65	7,35	3,68
80	15,5	15,2	22,8	6,8	7,45	3,78
85	15,8	15,4	23	6,85	7,5	3,85
90	16,1	15,4	23,25	6,9	7,6	3,9
95	16,3	15,8	23,4	7,1	7,68	4
100	16,5	15,9	24	7,2	7,75	4,1
105	16,8	16	24,35	7,25	7,8	4,18
110	17	16,2	24,55	7,33	7,85	4,22
115	17,3	16,4	24,7	7,39	7,9	4,3
120	17,5	16,6	24,95	7,45	7,95	4,36
125	17,7	16,75	25,2	7,58	8	4,4
130	17,88	16,8	25,4	7,6	8,07	4,45
135	18	16,9	25,6	7,65	8,1	4,5

140	18,18	17,1	25,8	7,7	8,13	4,55
145	18,25	17,2	25,95	7,785	8,18	4,6
150	18,5	17,25	26	7,8	8,2	4,65
155	18,65	17,28	26,3	7,83	8,26	4,7
160	18,74	17,35	26,4	7,86	8,3	4,75
165	18,85	17,4	26,6	7,9	8,33	4,8
170	19	17,45	26,8	7,95	8,36	4,84
175	19,03	17,55	26,9	7,98	8,39	4,88
180	19,1	17,62	27	8	8,41	4,9
185	19,28	17,65	27,1	8,07	8,43	4,97
190	19,35	17,7	27,2	8,11	8,45	5
195	19,4	17,8	27,35	8,13	8,47	5,05
200	19,5	17,82	27,5	8,15	8,485	5,08
205	19,6	17,85	27,6	8,17	8,5	5,1
210	19,68	17,9	27,65	8,175	8,504	5,15
215	19,7	17,93	27,75	8,179	8,506	5,2
220	19,73	17,96	27,8	8,18	8,509	5,23
225	19,75	18	27,92	8,18	8,51	5,26
230	19,77	18,05	28	8,18	8,51	5,28
235	19,79	18,08	28,05	8,18	8,51	5,3
240	19,8	18,09	28,1	8,18	8,51	5,31

t(min)	EXP7 d=3,65mm T=20°C h=4,17 m ³ /g H =7%	EXP 8 d=3,65mm T=20°C h=3 m ³ /g H =29,9%	EXP 9 d=1,25mm T=25°C h=3 m ³ /g H =7%	EXP 10 d=3.675mm T=25°C h=3 m ³ /g H=7%	EXP 11 d=2,285mm T=25°C h=3 m ³ /g H =7%	EXP 12 d=3,65mm T=20°C h=3 m ³ /g H =17,21%
5	0,8	5	6,96	5,98	8,44	4,31
10	1	5,51	8,18	6,86	8,94	4,65
15	1,17	5,88	9,2	8,5	10,3	5,12
20	1,25	6,15	10,16	9	10,8	5,3
25	1,37	6,45	10,8	10	11,45	5,59
30	1,46	6,63	11,2	10,2	11,96	5,84
35	1,55	6,9	12,2	11,3	12,6	5,9
40	1,64	7,1	12,8	11,8	13,1	6,1
45	1,75	7,3	13,3	12,25	13,85	6,19
50	1,8	7,48	13,8	12,75	14,1	6,4

Base de données

55	1,88	7,66	14,4	13,2	14,4	6,55
60	1,92	7,75	14,49	13,4	14,6	6,75
65	1,98	7,9	15,3	13,8	15,2	6,8
70	2,04	8	15,8	14	15,5	6,9
75	2,1	8,1	16,3	14,3	15,9	7
80	2,15	8,2	16,5	14,6	16,1	7,1
85	2,2	8,3	16,9	14,85	16,4	7,2
90	2,25	8,41	17,5	14,95	16,5	7,25
95	2,3	8,5	17,6	15,4	16,9	7,34
100	2,35	8,57	17,9	15,65	17,2	7,4
105	2,38	8,67	18	15,8	17,45	7,49
110	2,42	8,7	18,3	16	17,6	7,54
115	2,45	8,75	18,4	16,22	17,85	7,6
120	2,46	8,77	18,65	16,4	17,95	7,7
125	2,51	8,82	18,8	16,6	18	7,79
130	2,56	8,85	18,95	16,7	18,3	7,81
135	2,6	8,87	19,1	16,8	18,5	7,83
140	2,65	8,9	19,2	16,95	18,7	7,9
145	2,68	8,92	19,45	17,1	18,85	7,95
150	2,7	8,98	19,5	17,2	19	8
155	2,74	9	19,6	17,3	19,2	8,05
160	2,78	9,02	19,64	17,4	19,3	8,1
165	2,8	9,05	19,67	17,49	19,4	8,13
170	2,83	9,065	19,79	17,55	19,5	8,15
175	2,87	9,08	19,89	17,65	19,6	8,18
180	2,9	9,09	19,9	17,78	19,7	8,21
185	2,93	9,1	19,96	17,8	19,8	8,26
190	2,97	9,11	19,98	17,82	19,9	8,29
195	3,01	9,12	20	17,87	20	8,31
200	3,05	9,14	20,05	17,9	20,1	8,33
205	3,07	9,16	20,07	18	20,2	8,35

Base de données

210	3,09	9,165	20,09	18,1	20,3	8,38
215	3,11	9,17	20,1	18,45	20,33	8,4
220	3,14	9,175	20,11	18,2	20,35	8,42
225	3,16	9,18	20,115	18,23	20,4	8,43
230	3,18	9,185	20,118	18,25	20,45	8,44
235	3,19	9,19	20,12	18,27	20,5	8,45
240	3,2	9,2	20,12	18,3	20,55	8,45

ANNEXE III

Propriétés des réseaux établis

III.1. Réseau entraîné à 160 min

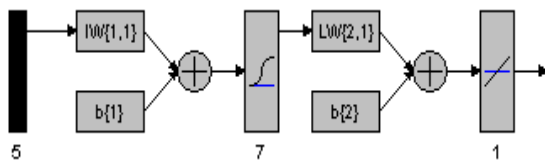


Figure III.1.1.a. Réseau entraîné à 160 min

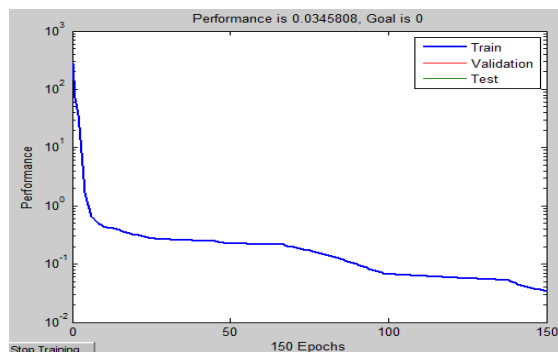


Figure III.1.1.b. Evolution de l'erreur (MSE)

- **Propriétés de la couche cachée**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[-0.047685 -0.80383 0.95424 -0.23481 2.1455; 0.49303 0.35943 -6.2113 -0.40649 0.16593;
 -11.6893 -9.5776 -6.8647 3.7612 -0.067528; -1.9116 -0.16396 0.57018 0.43555 -0.13684;
 -2.4911 1.8164 4.219 3.2681 -0.32757; 1.5572 -2.4072 1.6286 0.86158 -0.012879; -26.6697
 -18.6225 -8.4739 -0.76284 0.13838]

Le biais de chaque neurone

[6.2206; 4.0879; 2.6365; 0.61591; -4.6281; 2.0601; 1.8229]

- **Propriétés de la couche de sortie**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[9.0045 -9.7745 21.718 -10.4925 1.7054 -9.1075 -15.4496]

Le biais [3.763]

III.2. Réseau entraîné à 180 min

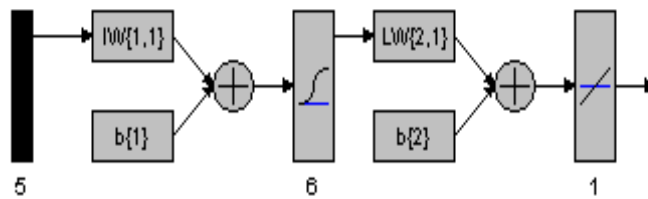


Figure III.2. Réseau entraîné à 180 min

- Propriétés de la couche cachée

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[-5.5536 4.9434 3.0038 -1.031 1.1347; -0.80716 -1.6615 8.2697 -25.2267 2.373; -9.3874 -7.6819 -3.2283 -12.21 -0.54718; -2.9744 0.94087 5.8842 -9.0197 0.34657; -24.3777 0.39925 2.6533 4.4789 -0.37615; -0.97476 -0.5892 -0.62703 -0.16893 -1.4627]

Le biais de chaque neurone

[1.1857 8.6442 -4.9966 -9.1259 5.4947 -9.3259]

- Propriétés de la couche de sortie

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[1.6786; -9.7761; -13.5381; 1.3454; -6.6788; -4.9921]

Le biais [-0.37772]

III.3. validation croisée

III.3.1. Propriétés du premier réseau.

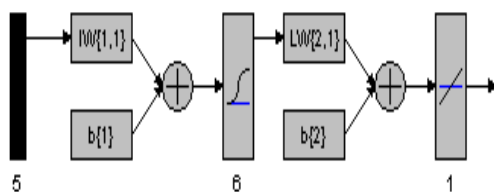


Figure III.3.1.a. Premier réseau

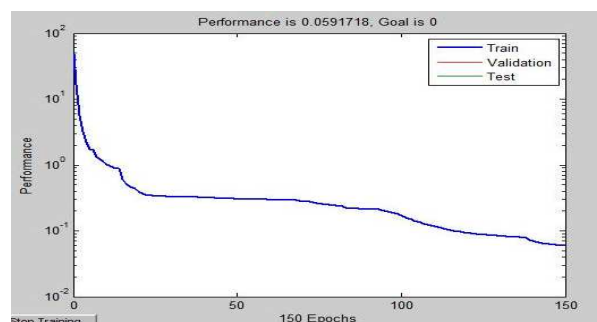


Figure III.3.1.b. Evolution de l'erreur (MSE) lors de l'apprentissage.

- **Propriétés de la couche cachée**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[0.09841 -0.76835 8.9307 -0.28166 1.3128; 4.4022 1.3797 3.9375 1.7389 0.61556; -4.606
1.8215 -10.3353 -71.4551 0.63928; 13.9725 7.1791 6.7962 -40.3712 -0.1316; -3.6951
0.30217 -0.36038 0.27266 1.9541;-3.4888 -1.6922 -3.9551 -2.2802 -0.606]

Le biais de chaque neurone

[-8.5082; -5.0756; 8.7308; -8.9707; 7.808; 5.3089]

- **Propriétés de la couche de sortie**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[0.24706 7.9144 -51.949 53.2357 7.9255 7.5368]

Le biais [-16.3099]

III.3.2. Propriétés du deuxième réseau.

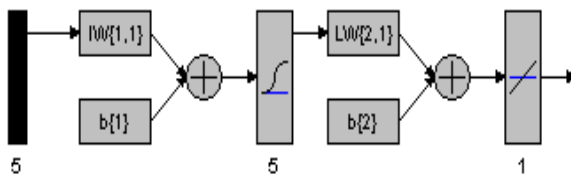


Figure III.3.2.a. Deuxième réseau

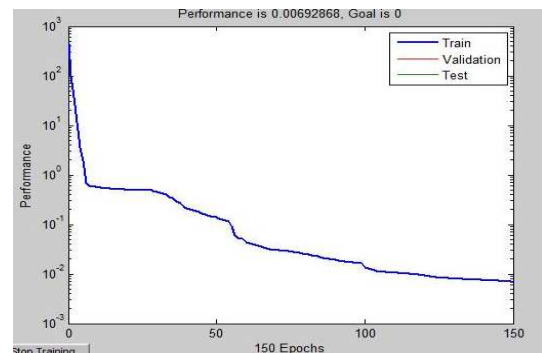


Figure III.3.2.b. Evolution de l'erreur (MSE) lors de l'apprentissage

- **Propriétés de la couche cachée**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[2.9752 6.2855 -5.02 7.0683 -0.11956; 0.86662 5.635 -1.0416 2.6297 0.25165; 0.76811
1.8371 1.3944 0.22402 0.30307; 3.1216 6.2144 -2.5336 3.6681 0.3945; -1.7434 5.467
11.7557 -60.4347 0.035601]

Le biais de chaque neurone

[0.81995; 0.8731; 3.5365; -2.891; -11.5551]

- **Propriétés de la couche de sortie**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[1.5012 -5.6509 2.5625 3.4438 1.8242]

Le biais [-2.7419]

III.3.1. Propriétés du troisième réseau.

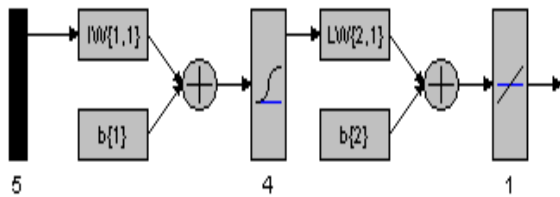


Figure III.3.3.a. Troisième réseau

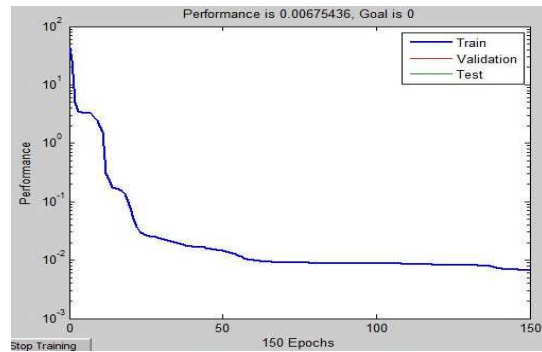


Figure III.3.3.b. Evolution de l'erreur (MSE) lors de l'apprentissage.

- **Propriétés de la couche cachée**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[-0.5483 1.7959 -0.49016 0.88243 -0.032592; -3.5349 0.031549 -1.7167 -5.9845 0.083776;
0.63404 0.12897 2.1623 4.4672 1.9172 ; 2.3424 1.0042 -5.452 0.52193 0.14681]

Le biais de chaque neurone

[3.8141; 2.1301; -1.1907; 3.9739]

- **Propriétés de la couche de sortie**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[-8.3565 -0.86488 0.071351 0.57247]

Le biais [7.4693]

III.3. Réseau entraîné avec contrainte (La concentration enregistrée à 240 min est introduite dans la base d'apprentissage)

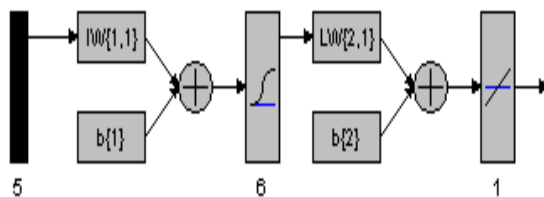


Figure III.2. Réseau entraîné à 180 min

- **Propriétés de la couche cachée**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[-0.29907 1.0474 -3.7103 9.9929 2.5115; -5.2632 6.6731 0.47194 -0.68195 -1.1998; 0.19202
0.30696 9.4491 6.4441 0.24542; -29.9945 -14.3379 5.0002 -9.3854 0.20997; 0.010842 -
0.69776 0.5359 -0.088871 2.2256; -18.3527 1.3963 -0.4529 2.4777 -0.14078]

Le biais de chaque neurone

[0.25645 0.98775 9.6173 -9.8615 19.9295 10.3847]

- **Propriétés de la couche de sortie**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[4.4061; 0.9317; -1.6414; 1.8677; 6.4369; -5.6222]

Le biais [-20.655]

III.4. Réseau entraîné en introduisant la concentration d'équilibre (C_l^e) dans la base d'apprentissage

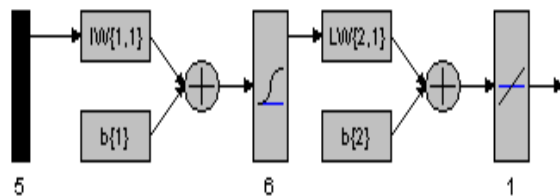


Figure III.4.a. Représentation du réseau établi

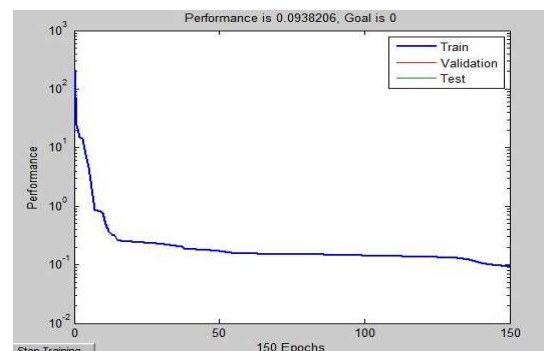


Figure III.4.b. Evolution de l'erreur (MSE) lors de l'apprentissage.

- **Propriétés de la couche cachée**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[-23.3491 -6.1541 12.3361 0.92122 -18.9693; 1.1713 0.61519 0.081252 -0.28773 3.9983; -5.8436 -8.9576 -0.10251 9.248 -0.24709; -0.25152 8.7972 -2.2876 -2.1669 7.7274; 0.15059 2.5975 3.0896 0.0071913 -7.3501; 2.3185 0.2561 -1.5749 -7.1787 5.5968]

Le biais de chaque neurone

[-1.4365; 6.5541; 9.3699; -2.8791; -2.4801; 6.9992]

- **Propriétés de la couche de sortie**

Les poids synaptiques des connexions entrantes

[0.14709 5.7654 9.1176 10.0534 -0.26562 -0.2227]

Le biais [-15.09]