

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique

Projet de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique

Thème

Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction par
fluide supercritique de l'Inule visqueuse

Présenté par :

M^{lle} Kaouthar OUDOUA

M^{lle} Yasmine NOUBLI

Dirigé par :

Pr. R. DERRICHE

Promotion : juin 2011

Remerciements

Au terme de ce travail, il nous est agréable de remercier tous ceux qui nous ont aidés dans la réalisation de celui-ci.

Avant tout, nous tenons surtout à remercier très chaleureusement notre promotrice *Pr .R.DERRICHE* de nous avoir encadrée, accompagnée, aidée et soutenue tout au long de ces mois, ainsi pour sa disponibilité, son expérience et ses conseils judicieux.

Nous adressons nos remerciements à madame Madani pour son aide expérimental.

Nous tenons à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer notre travail.

Nous remercions sincèrement le professeur E.H.BENYOUSSEF pour l'honneur qu'il nous fait en présidant le jury de ce mémoire.

Nos remerciements vont aussi aux professeur S.CHARCHARI et docteur F.KIES d'avoir bien voulues examiner ce travail.

Nous remercions vivement M.KADRI et M.DJELLOULI pour leurs aides au niveau de la programmation.

Dédicaces

À nos très chers parents

À nos très chers frères et sœurs

À nos grandes familles

Aux adorables : Rania, Manel, Sirine et Louai

À tous nos amis (es)

À ceux et celles qui nous connaissent et qui nous aiment

À toute la promotion 5^{ème} année de département de génie chimique

تصف هذه الدراسة نمذجة نقل المواد أثناء استخراج الزيوت الأساسية من نبتة الماقرمان بواسطة أكسيد الكربون فوق الحرج و هذا بعد تحليل آثار معايير التشغيل على مردود الاستخراج : حجم الجسيمات, تدفق المذيب, الضغط و درجة الحرارة. ثلاث نماذج طبقت الأول يأخذ بعين الاعتبار الانتشار الداخلي و الثاني الحمل السطحي و آخرهم نموذج . Sovová المقارنة بين نتائج النمذجة والتجربة تدل على أن نموذج Sovová يقدم تمثيل أحسن لظاهرة نقل المواد. الكلمات المفتاحية : نمذجة , نقل المادة, الاستخراج , CO₂ فوق الحرج , نموذج Sovová.

Résumé

Cette étude décrit la modélisation du transfert de matière durant l'extraction par fluide supercritique de l'Inule visqueuse après avoir analysé les effets des paramètres opératoires sur le rendement de l'extraction, la taille des particules, le débit du solvant, la pression et la température . Trois modèles ont été appliqués : Le premier tient en compte la diffusion interne, le deuxième considère la convection à la surface, le troisième est le modèle de Sovová. La comparaison des résultats simulés avec ceux de l'expérience montre que le modèle de Sovová donne une bonne représentation du phénomène du transfert de matière.

Mots clés : Modélisation, Transfert de matière, Extraction, CO₂ supercritique, Inule visqueuse, Modèle de Sovová.

Abstract

This paper describes the modeling of mass transfer during extraction by supercritical CO₂ of *Inula viscosa* L., this after analyzing of effects of process parameters on extraction yield, size of particles, rate flow of CO₂, pressure and temperature. Three models are applied: the first one takes only internal diffusion into account, in the second, the external diffusion is added, the 3rd one is Sovová's model .The comparison of simulation results with experimental data shows that Sovová's model gives a better representation of the phenomenon of mass transfer.

Keywords: Modeling, Mass transfer, Extraction, Supercritical CO₂, *Inula Viscosa* L., Sovová's model.

Table des matières

1	Généralités	3
1.1	Définitions	4
1.2	Les fluides supercritiques	5
1.2.1	Description	5
1.2.2	Propriétés des fluides supercritiques	7
1.3	Processus de l'extraction par fluide supercritique	10
1.4	Procédés d'extraction par un fluide supercritique	13
1.4.1	Procédé en mode batch	13
1.4.2	Procédé en mode semi batch	14
1.5	Paramètres influençant l'efficacité de l'extraction par fluide supercritique	14
1.5.1	Influence du solide	14
1.5.2	Influence du soluté	15
1.5.3	Influence du solvant	15
1.5.4	La température	16
1.5.5	La pression	16
1.5.6	Le débit du CO ₂	16
1.5.7	La granulométrie	17
1.5.8	Influence de l'agitation	17

TABLE DES MATIÈRES

1.5.9	L'humidité	17
1.5.10	Le temps de l'extraction	17
2	Les phénomènes de transfert de matière	19
2.1	Généralités sur le transfert de matière	20
2.2	Processus de transfert de matière	21
2.3	Cinétique de transfert de matière	24
2.3.1	Transfert de matière dans une seule phase	24
2.3.2	Transfert de matière dans le cas de deux phases	24
2.4	Diffusion dans les solides poreux	27
2.4.1	La diffusion moléculaire de Fick	28
2.4.2	La diffusion de Knudsen	28
2.4.3	La diffusion surfacique	28
2.5	Les lois de diffusion	28
2.5.1	Lois de Fick	28
2.5.2	Equation de continuité relative à un constituant	29
3	Extraction supercritique de l'Inule visqueuse	32
3.1	Description de l'Inule visqueuse	33
3.1.1	Description botanique	33
3.1.2	Composition chimique de l'extrait de l'Inule visqueuse	34
3.2	Extraction supercritique	36
3.3	Influence des paramètres opératoires sur la cinétique d'extraction supercritique	38
3.3.1	Influence de la granulométrie	38
3.3.2	Influence du débit	40
3.3.3	Influence de la pression	41
3.3.4	Influence de la température	42

TABLE DES MATIÈRES

3.4	Les paramètres de transfert de masse	43
3.4.1	Estimation de la diffusivité moléculaire D_{AB}	43
3.4.2	Estimation du coefficient de transfert de matière externe	46
3.4.3	Mesure de la porosité du lit ϵ_l	48
4	Modélisation et application à l'Inule visqueuse	50
4.1	Concepts généraux de modélisation	51
4.2	Bilan différentiel de transfert de matière	51
4.3	Les différents modèles appliqués à la modélisation de la cinétique d'extraction	54
4.3.1	Modèle de la diffusion interne (D.I)	54
4.3.2	Modèle de diffusion interne et convection à la surface (D.I et C.S)	59
4.3.3	Modèle de Sovová	63
4.4	Comparaison des résultats des différents modèles	71
	Bibliographie	76

Table des figures

1.1	Diagramme des phases d'un corps pur	5
1.2	Evolution de la masse volumique du CO ₂ en fonction de la pression à différentes Températures	8
1.3	Variation à différentes températures de la viscosité du CO ₂ en fonction de la pression	9
1.4	Diagramme pression-température	12
1.5	Schéma du dispositif d'extraction	12
2.1	Profil de concentration C de soluté dans un système à deux phases	25
2.2	Profil de concentration C du soluté A suivant la direction z du transfert, pour le modèle de la couche limite	26
2.3	Profil de concentration C du soluté A, suivant la direction z du transfert, pour le modèle de la pénétration	27
3.1	<i>Inula viscosa</i> L.	34
3.2	Vitesse moyenne d'extraction en fonction de la quantité du CO ₂ par kg de la matière première, T= 40°C, P= 400bars, d _p = 425µm, Q _{CO2} = 2 ml/min	37
3.3	Allure générale des courbes d'extraction	38
3.4	Influence de la granulométrie sur le rendement de l'extraction(Q _{CO2} = 2ml/min, T= 40°C et P= 400 bars)	39

TABLE DES FIGURES

3.5	Influence du débit de CO_2 sur le rendement de l'extraction (P= 400 bars, T= 40° C, $d_p= 425 \mu\text{m}$)	40
3.6	Influence de la pression sur le rendement d'extraction($Q_{\text{CO}_2}= 2\text{ml}/\text{min}$, T=40° C et $d_p= 425\mu\text{m}$)	41
3.7	Influence de la température sur le rendement de l'extraction(P= 400 bars, $Q_{\text{CO}_2}= 2\text{ml}/\text{min}$, $d_p= 425\mu\text{m}$)	42
4.1	Evolution de $M_{\text{extraite}}/M_\infty$ expérimental et théorique en fonction du temps "Modèle de diffusion interne"	58
4.2	Evolution de $M_{\text{extraite}}/M_\infty$ expérimental et théorique en fonction du temps "Modèle de diffusion interne et convection à la surface"	62
4.3	Cinétique d'extraction d'après le modèle de Sovová	65
4.4	Evolution de $M_{\text{extraite}}/M_\infty$ expérimental et théorique en fonction du temps "Modèle de Sovová "	70
4.5	Comparaison des résultats entre les différents modèles	72

Liste des tableaux

1.1 Comparaison des propriétés des fluides supercritiques, des liquides et des gaz	6
1.2 Paramètres critiques de quelques fluides supercritiques	6
3.1 Composition chimique de l'huile essentielle obtenue par extraction par entrainement à la vapeur d'eau (Lot de Septembre)	35
3.2 Evaluation du volume du solvant à différentes conditions opératoires.	45
3.3 Coefficient de diffusion binaire des composés de l'extrait de l'Inule visqueuse à 40°C	45
3.4 Coefficient de diffusion binaire des composés de l'extrait de l'Inule visqueuse à 400 bars	45
3.5 Corrélations pour l'estimation du nombre de Sherwood	47
3.6 Variations de Re, Sc, Sh et k_f en fonction de la pression et de la température.	47
4.1 Coefficients de diffusion ajustés "modèle de la diffusion interne " ($Q_{CO_2}=2\text{ml/min}$, $d_p=425\ \mu\text{m}$)	57
4.2 Paramètres ajustés du modèle de diffusion par convection à la surface ($Q_{CO_2}=2\text{ml/min}$, $d_p=425\ \mu\text{m}$)	61
4.3 Paramètres ajustés du modèle de Sovová ($Q_{CO_2}=2\text{ml/min}$, $d_p=425\ \mu\text{m}$). .	68

Symboles et Abréviations

a	L'aire interfaciale (m^2)
Bi	Le nombre de Biot
C_f	La concentration du soluté dans la phase fluide ($mole.m^{-3}$)
C_s	La concentration du soluté dans la phase solide ($mole.m^{-3}$)
C_{Ss}	La concentration du soluté à l'interface ($mole.m^{-3}$)
C_t	La concentration totale du soluté dans le lit ($mole.m^{-3}$)
C_f^*	La concentration du soluté à l'équilibre ($mole.m^{-3}$)
d_p	Le diamètre de la particule (m)
D	Le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)
D_z	Le coefficient de dispersion axiale ($m^2.s^{-1}$)
D_{AB}	Le coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant B ($m^2.s^{-1}$)
h	La hauteur du lit (m)
J_j	La densité du flux de transfert de matière par diffusion ($mole.m^{-2} s^{-1}$)
k_f	Le coefficient de transfert de masse dans le fluide ($m.s^{-1}$)
k_s	Le coefficient de transfert de masse dans le solide ($m.s^{-1}$)
l	La longueur caractéristique de la phase interne (m)
M	La masse molaire ($g.mole^{-1}$)
M_{charge}	La masse du solide après séchage (Kg)
M_{ext}	La masse extraite à l'instant t (Kg)
M_∞	La masse extraite après un temps infini (Kg)
N_j	La densité de flux de matière ($mole.m^{-2}s^{-1}$)
N_l	La densité du flux molaire du soluté dans le lit ($mole.m^{-2}s^{-1}$)

p	Le coefficient de partage
P_c	La pression critique (bars)
q_n	Les solutions à l'équation caractéristique
Q_{CO_2}	Le débit volumique du CO ₂ (ml/min)
r_p	Le rayon des particules (m)
t	Le temps d'extraction (min)
T_c	La température critique (°C)
T_j	La densité du flux de transfert de matière par transport (mole.m ⁻² s ⁻¹)
U_z	La vitesse du fluide dans la direction axiale (m.s ⁻¹)
v	La vitesse moyenne locale (m.s ⁻¹)
V_c	Le volume critique (m ³)
v_j	La vitesse absolue locale du constituant j (m.s ⁻¹)
x	La concentration massique du soluté dans la phase solide (Kg/Kg)
x_0	La concentration initiale du soluté dans la phase solide (Kg/Kg)
x_k	La concentration du soluté inaccessible (Kg/Kg)
y	La concentration massique du soluté dans la phase fluide (Kg/Kg)
y^*	La solubilité du soluté dans le solvant (Kg/Kg)
$Y_{n\ exp}$	Le rendement expérimental (%)
$Y_{n\ mod}$	Le rendement modélisé (%)
\mathcal{E}_l	La porosité du lit
λ	Le libre parcours moyen des molécules
ρ_f	La masse volumique du fluide (Kg.m ⁻³)
ρ_{lit}	La masse volumique du lit (Kg.m ⁻³)
ρ_s	La masse volumique du solide (Kg.m ⁻³)

Introduction

L'utilisation des fluides supercritiques a été adaptée pour un large éventail d'applications industrielles. L'extraction supercritique est l'une des techniques de séparation basée sur le pouvoir de solvatation des gaz à l'état supercritique, parmi les solvants les plus utilisés dans l'industrie est le dioxyde de carbone supercritique.

Les avantages de l'extraction au CO₂ supercritique sont qu'à la fin du procédé, nous obtenons des extraits 100% naturels, sans traces de solvant et étant donné la faible température, tous les composés, même les plus fragiles, sont préservés. De ce fait, les propriétés du produit final sont très proches du produit brut.

Le bon fonctionnement d'une extraction supercritique nécessite une parfaite connaissance des phénomènes de transfert de matière.

Notre projet a pour objectif la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction par le CO₂ supercritique de l'Inule visqueuse afin d'identifier et prédire le mécanisme du transfert de masse.

Le premier chapitre sera consacré à des généralités sur l'extraction solide-fluide supercritique, en précisant les paramètres influençant cette technique.

Le deuxième chapitre sera accentué sur des rappels théoriques sur les phénomènes de transfert de matière.

Dans le troisième chapitre ; nous allons décrire la matière végétale utilisée, les résultats expérimentaux seront présentés par la suite, en étudiant l'influence des différentes conditions opératoires sur le rendement de l'extraction.

le dernier chapitre sera réservé à l'application de trois modèles dépendants de certains nombre d'aspects et nous sélectionnerons celui qui décrit le mieux notre système.

Chapitre 1

Généralités

L'origine de l'extraction de principes actifs végétaux se perd dans la nuit des temps. L'homme a en effet découvert très tôt les bienfaits des végétaux et les premières techniques pour en retirer ce que l'on appelle aujourd'hui un "extrait". Ces premiers extraits étaient obtenus par extraction aqueuse essentiellement ou fermentation alcoolique et selon des procédés tels que l'infusion, et l'hydrodistillation. Récemment, l'extraction par fluide supercritique est utilisée (fin des années 1970 pour l'aspect industriel).

Dans ce chapitre nous décrirons l'état supercritique d'un corps pur et nous donnerons les raisons qui ont envisagé la technique d'extraction par CO₂ supercritique ; puis nous détaillons le processus de l'extraction par fluide supercritique. Enfin nous définirions les paramètres influençant l'efficacité de cette méthode de séparation.

1.1 Définitions

L'extraction solide-fluide supercritique est l'opération qui consiste à récupérer un ou plusieurs constituants d'une phase solide en utilisant un solvant porté à l'état supercritique.

Le solvant dissout un ou plusieurs composants liquides ou cristallisés appelés solutés, pour donner une solution appelée extrait ou également miscella, en laissant en fin d'opération un solide épuisé appelé résidu, contenant peu ou pas de soluté [1].

L'utilisation de fluides supercritiques est assez récente (fin des années 1970 pour l'aspect industriel) et seul le CO₂ est aujourd'hui universellement employé, en raison de sa disponibilité et des conditions relativement simples d'obtention.

L'extraction solide-fluide supercritique c'est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, qui contient la matière à extraire et une phase fluide dans l'état supercritique qui est le solvant d'extraction. Ce transfert exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène, c'est-à-dire la vitesse d'extraction ou de transfert. Cette vitesse est d'autant plus grande que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet de diminuer la résistance dans la phase fluide et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

Le phénomène au cours duquel une molécule (soluté) ou un groupe de molécules transfère vers la phase supercritique, peut être présenté, d'une part, comme une vaporisation, puisque la molécule en question passe de la phase condensée vers une phase plus expansée (le solvant supercritique). D'autre part, ce phénomène

peut aussi être considéré comme une dissolution car une interaction soluté-solvant apparaît. Les phénomènes de vaporisation /dissolution caractérisent la nature intermédiaire de l'état supercritique. Pour comprendre le comportement soluté-solvant, il est nécessaire de connaître la masse volumique du solvant et l'interaction entre le solvant et les divers composés qui composent la phase solide.

1.2 Les fluides supercritiques

1.2.1 Description

La température critique d'une substance est la température au dessus de laquelle ne présente plus de phase liquide distincte quelle que soit la pression. La tension de vapeur d'une substance à sa température critique est la pression critique. Une substance qui se trouve à des températures et à des pressions supérieures à la température et à la pression critiques (le point critique) est appelée fluide supercritique. La densité, la viscosité et bien d'autres propriétés des fluides supercritiques sont intermédiaires entre celles de la substance à l'état liquide ou à l'état gazeux [2].

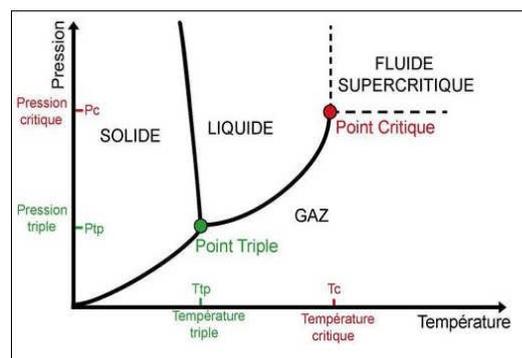


FIGURE 1.1 – Diagramme des phases d'un corps pur

Le tableau 1.1 compare certaines propriétés des fluides supercritiques à celles de liquide et de gaz. Les propriétés reprises ici sont celles qui jouent un rôle important dans le processus d'extraction [2].

Tableau 1.1 - Comparaison des propriétés des fluides supercritiques, des liquides et des gaz

	gaz	fluide supercritique	liquide
Masse volumique(g.cm ⁻³)	(0.6-2)10 ⁻³	0.2 – 0.5	0.6 – 1.6
Coefficient de diffusion(cm ² .s ⁻¹)	(1-4)10 ⁻¹	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	(0.2-2)10 ⁻⁵
Viscosité (Pa.s)	(1-3)10 ⁻⁵	(1-3)10 ⁻⁵	(0.2-3)10 ⁻³

Toutes ces données n'indiquent qu'un ordre de grandeur

Ces propriétés font des fluides supercritiques des solvants à géométrie variable : excellents solvants dans les conditions supercritiques, très mauvais solvants à l'état de gaz comprimés [3].

Tableau 1.2 - Paramètres critiques de quelques fluides supercritiques [4]

Fluide	Pression(Bars)	Temperature(° C)	Masse volumique (Kg.m ⁻³)
Dioxyde de carbone	73.8	31.1	468
Eau	221.2	374.2	272
Ethane	48.839	32.2	203
Propane	42.5	96.6	220
Ethylène	50.76	9.5	200
Propylène	46.1	91	230
Ammoniaque	112.8	132.4	240

Précisons tout d'abord que le véritable intérêt du dioxyde de carbone CO_2 comme fluide supercritique est lié à ses propriétés notamment ses coordonnées critiques ($T_c = 31\text{ °C}$, $P_c = 7,38\text{ MPa}$) qui permettent son emploi à une température voisine de l'ambiante et à des pressions 'acceptables' (de 8 à 20 MPa); bon marché et abondant, le CO_2 présente en plus l'avantage décisif d'être non toxique, non combustible et 'naturel'. Ce sera donc un solvant de choix pour les applications dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, cosmétologiques..., où l'extraction et le fractionnement doivent être conduits à des températures aussi voisines que possible de l'ambiante afin d'éviter toute dégradation thermique et exigeant l'élimination de toute trace de solvant 'chimique' dont l'innocuité est toujours sujette à caution [3].

1.2.2 Propriétés des fluides supercritiques

Masse volumique

C'est un paramètre important car elle influe sur la solubilité d'un composé.

Aux températures légèrement supérieures à la température critique, la masse volumique varie beaucoup pour de faibles variations de pression. Aux températures plus élevées ce changement est moins brusque et se manifeste à pressions plus élevées. Par conséquent, il est plus difficile de bien contrôler la masse volumique autour de la température critique [5].

La figure 1.2 [6] illustre l'évolution de la masse volumique du CO_2 en fonction de la pression à différentes températures.

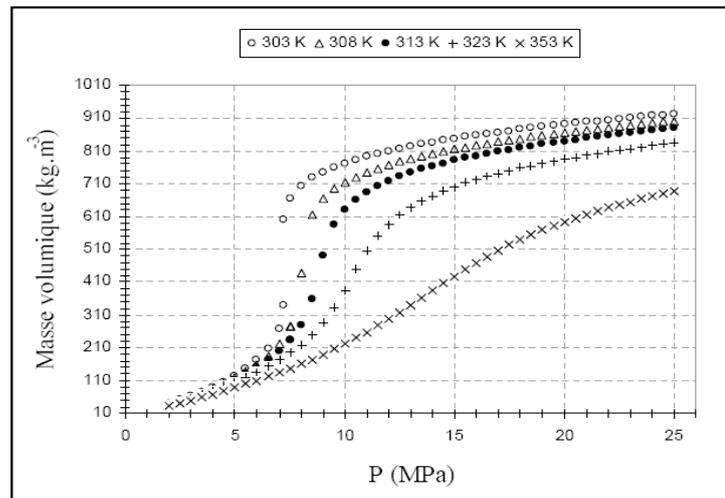


FIGURE 1.2 – Evolution de la masse volumique du CO₂ en fonction de la pression à différentes Températures

Diffusivité

La diffusivité d'un soluté dans un fluide supercritique est un des paramètres les plus importants dans le processus de transfert de matière.

Elle augmente avec la température mais diminue pour une élévation de pression [6, 7] entraînant ainsi une augmentation de la densité qui limite le transfert de matière. Par ailleurs, en raison de leur faible viscosité et de leur diffusivité plus élevée que celles des liquides, les fluides supercritiques présentent un bon intérêt pour des applications telles que l'extraction, le traitement des solides (imprégnation et micronisation), les synthèses organiques et la chromatographie [6].

Viscosité

La viscosité des fluides supercritiques est proche à celle des gaz mais plus faible que celle des liquides (Tableau 1.1). Ainsi une faible valeur de viscosité favorise le

transfert de matière par une meilleure pénétration dans le milieu et permet de diminuer l'apport énergétique nécessaire pour déplacer le fluide [6].

La variation de la viscosité du CO₂ en fonction de la pression est représentée sur la figure 1.3 [8]

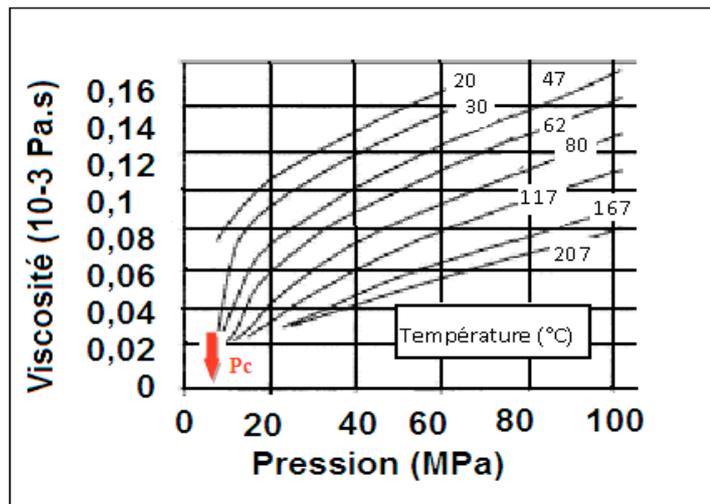


FIGURE 1.3 – Variation à différentes températures de la viscosité du CO₂ en fonction de la pression

Elle est inversement proportionnelle à la diffusivité. Ainsi, à température constante, la viscosité augmente avec la pression. Sa valeur tend vers celle du liquide, par contre, à pression constante, la viscosité diminue lorsque la température augmente [7].

Solubilité

L'influence de la température sur la solubilité d'une substance dans un solvant supercritique est plus difficilement prédictible que celle de la pression [9].

Dans des conditions isothermes, une augmentation de la pression provoque une augmentation de la masse volumique du solvant, et donc une augmentation du pouvoir solvant [7, 9, 10, 11, 12], ce dernier augmente aussi avec la température sous pression

élevée [11].

La solubilité dans le CO₂ supercritique change avec la température sous l'influence compétitive de deux phénomènes. En effet, une augmentation de température aura pour effets conjugués de provoquer, d'une part une augmentation de la tension de vapeur du soluté et, d'autre part, la diminution de la densité du solvant [10, 12, 13, 14], ce qui aura pour conséquence de diminuer les interactions solvant-soluté.

A basse pression, l'effet de la densité est prépondérant, et la solubilité diminue lorsque la température augmente [7] à partir d'une certaine pression dite pression de croisement ou crossover, l'effet inverse se produit, l'effet de la tension de vapeur devient prédominant, la solubilité donc augmente lorsque la température augmente.

1.3 Processus de l'extraction par fluide supercritique

Le cycle du solvant supercritique est représenté dans un diagramme pression-température [15] :

-le solvant sous forme gazeuse basse pression (1) est refroidi puis condensé. La phase liquide ainsi obtenue est sous-refroidie (2) dans un échangeur fonctionnant à basse température grâce à une machine frigorifique associée au dispositif ;

-cette phase liquide (2) à une température proche de -20° C est comprimée jusqu'au point (3) grâce à une pompe à haute pression qui amène le fluide à une pression supérieure à la pression critique du fluide (pour le CO₂, 73 bar) ;

-le solvant est alors réchauffé jusqu'au point (4) à une température supérieure à la température critique (31°C pour le CO_2). L'état correspondant au point (4) est alors supercritique ;

-la phase d'extraction -à proprement parler- débute au point (4) par une mise en contact entre le substrat chargé des substances à extraire et le solvant supercritique. Cela est réalisé par aspersion ou immersion du substrat par le fluide supercritique. Les substances extraites sont alors dissoutes dans le solvant. L'opération d'extraction produit un solvant chargé sous une phase supercritique (5) ;

-la séparation de ces substances dissoutes du solvant supercritique peut être ensuite réalisée par détente du fluide supercritique jusqu'à une pression inférieure à la pression critique. Le fluide (6) obtenu après détente qui se trouve alors à l'état gazeux est envoyé dans un dispositif de séparation. Ce dispositif assure la séparation mécanique de la phase gazeuse constituant le solvant et les phases liquides ou solides résiduelles constituées par les matières initialement dissoutes dans le fluide supercritique.

L'application de ces techniques d'extraction, qui est restée longtemps limitée, connaît aujourd'hui une évolution rapide et concerne une large diversité de secteurs industriels :

- dans le domaine agroalimentaire : extraction de café, de nicotine du tabac, d'épices, de graisse, avec du CO_2 supercritique ;
- dans la chimie : extraction d'huile et d'arômes ;
- dans l'industrie textile : remplacement du nettoyage à sec, utilisant du perchloroéthylène par un nettoyage avec CO_2 supercritique.

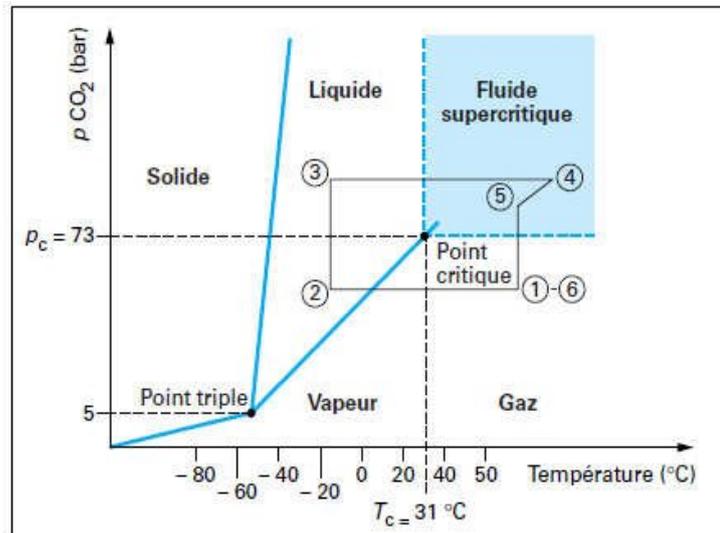


FIGURE 1.4 – Diagramme pression-température

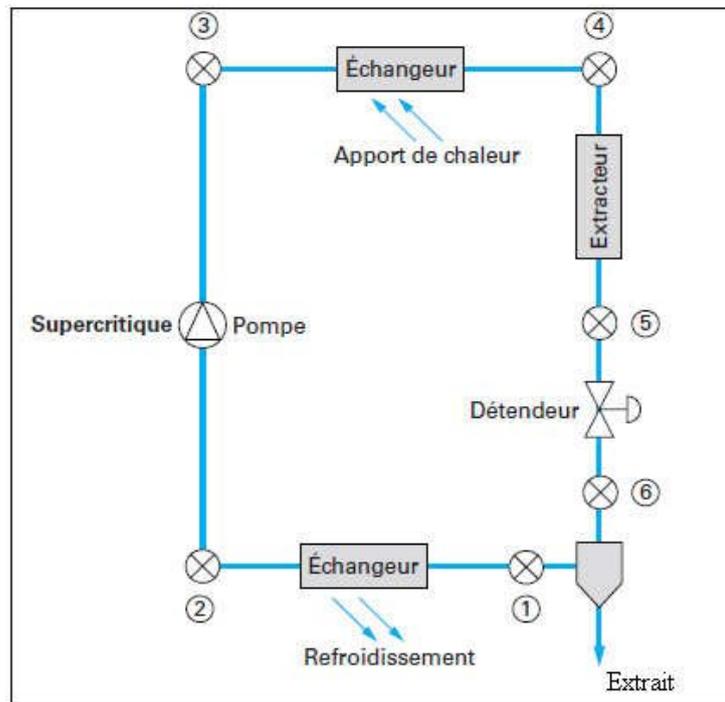


FIGURE 1.5 – Schéma du dispositif d'extraction

1.4 Procédés d'extraction par un fluide supercritique

L'extraction supercritique à partir de matrices solides peut être menée en mode batch ou en mode semi batch :

1.4.1 Procédé en mode batch

La matière première est disposée dans l'extracteur et le solvant supercritique est introduit jusqu'à ce que les conditions opératoires souhaitées soient atteintes.

Le contact entre la matrice et le solvant est maintenu pendant un temps relativement long (plusieurs heures) afin d'atteindre la composition à l'équilibre. Dans ce type de fonctionnement, il faut éviter les variations locales de température et de pression.

Cette approche est similaire à la méthode analytique qui sert généralement à mesurer la solubilité d'un soluté dans un fluide supercritique, mais elle peut être limitée par l'affinité éventuelle du soluté avec la matrice solide. La force motrice du procédé est plutôt égale à la concentration à l'équilibre des solutés entre la phase solide et le fluide, qu'à la solubilité du composé pur dans la phase fluide. De plus, plusieurs solutés peuvent être extraits simultanément, il faut donc faire l'hypothèse que les solutés n'influent pas l'un sur l'autre.

Enfin, si on ne peut pas extraire toute la quantité du soluté, l'échantillon de la phase fluide ne nous fournit pas d'information sur le contenu total de ce composé dans la matrice.

1.4.2 Procédé en mode semi batch

C'est le plus largement utilisé. La matière première est dans ce cas placée dans l'extracteur sous forme d'un lit fixe de particules. Le solvant supercritique est introduit en continu par une pompe à haute pression et le débit est maintenu constant. Un ou plusieurs étages de séparation peuvent être utilisés dans ce schéma afin de séparer les solutés de la solution supercritique. Dans ces systèmes, le solvant est en général recyclé. Dans ce cas, la pression et la température dans le dernier séparateur doivent être maintenues à des valeurs telles que le solvant gazeux qui en est issu puisse être liquéfié dans le condenseur.

Plusieurs procédures de séparation soluté-solvant ont été mises en oeuvre, en commençant par le cas le plus simple, la séparation en une étape. La séparation en plusieurs étapes peut être conduite lorsque la masse volumique du solvant à l'étape d'extraction est élevée. Il est aussi possible de séparer une partie des solutés en modifiant la température plutôt que la pression. Le choix des conditions opératoires appropriées pour les étapes de séparation peut conditionner la réussite du procédé de récupération.

1.5 Paramètres influençant l'efficacité de l'extraction par fluide supercritique

1.5.1 Influence du solide

La matière végétale a une microstructure complexe formée de cellules, d'espaces intercellulaires, de capillaires et de pores. Sa description par les outils classiques du génie chimique n'est pas toujours aisée. On peut toutefois tenter de définir et de mesurer les caractéristiques suivantes :

- La porosité,
- La tortuosité,
- La taille et la forme des particules,
- La surface spécifique d'échange

La porosité ϵ de la matière végétale est généralement élevée. En outre, la taille des pores n'est pas uniforme compte tenu de la complexité de la structure végétale. Elle comprend des cavités de tailles variables, d'autres éléments constitués de contours solides et un intérieur fluide ou entièrement vide. La tortuosité τ est très variable, de plus, elle est difficilement accessible à la mesure contrairement à la porosité.

1.5.2 Influence du soluté

Le soluté à extraire influence la diffusion par : sa structure moléculaire, sa taille, sa localisation, sa répartition et ses liaisons dans la matière végétale avec d'autres composés.

1.5.3 Influence du solvant

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 et le minimum des autres constituants du cytoplasme et plus généralement de la matière végétale. Car il va falloir ensuite séparer le soluté des autres molécules extraites. Le choix d'un solvant à faible viscosité et de masse volumique peu élevée est recommandé pour faciliter la diffusion dans le solide, l'agitation et la séparation mécanique [16] d'où l'utilisation d'un fluide supercritique.

1.5.4 La température

Si l'on extrait des composés thermolabiles, la température doit être maintenue dans la gamme de 35 à 60°C, c'est à dire supérieure à la pression critique du CO₂ et la plus basse possible afin d'éviter la thermodestruction [17].

1.5.5 La pression

Elle peut être utilisée pour ajuster la sélectivité de l'extraction supercritique. La règle générale est la suivante : une pression élevée conduit à une capacité solvant plus élevée [13, 14, 17, 18] mais, en même temps, la sélectivité diminue. Souvent, la capacité solvant aux conditions opératoires données est décrite en fonction de la masse volumique du CO₂, qui dépend de la température et de la pression [17].

Les autres paramètres importants de l'extraction supercritique sont le débit de CO₂, la taille des particules, la durée d'extraction, et éventuellement le pré-traitement de la matière première. Le choix approprié de ces paramètres permet d'effectuer l'extraction complète d'un composé en un temps le plus court possible. Ces paramètres sont reliés à la thermodynamique (la solubilité) et au transfert de matière. Le choix des conditions opératoires est totalement dépendant du mécanisme qui contrôle l'extraction : le plus lent parmi eux détermine la vitesse totale du processus [17].

1.5.6 Le débit du CO₂

Le débit de CO₂ est un paramètre significatif si le processus est contrôlé par la résistance au transfert de matière externe ou par la solubilité du soluté dans le solvant.

Dans ce cas, la vitesse d'extraction est déterminée par la quantité de CO₂ intro-

duite dans l'extracteur [17].

1.5.7 La granulométrie

La taille des particules joue un rôle déterminant si le procédé est contrôlé par la résistance au transfert de matière interne. Si les particules sont trop petites, des problèmes de passages préférentiels (canalisations) du solvant peuvent apparaître. Dans ce cas, une partie du solvant peut circuler par des canaux formés dans le lit d'extraction sans entrer en contact avec les solutés [17].

1.5.8 Influence de l'agitation

Une agitation mécanique des particules dans le solvant permet le maintien en suspension de celles-ci et l'homogénéisation du milieu. Elle a donc une grande influence sur le transfert de matière à l'interface solide-fluide supercritique.

1.5.9 L'humidité

En règle générale, les matières végétales sont séchées pour faciliter leur conditionnement et surtout leur stockage. Un surplus d'humidité peut donc détériorer le substrat. De plus, lors de l'utilisation de solvants hydrophobes, la diffusivité est inversement proportionnelle à la teneur en eau du solide [16].

1.5.10 Le temps de l'extraction

La durée d'extraction est généralement reliée au débit de CO₂ et à la taille des particules et doit être minimisée afin d'obtenir le rendement maximal d'extraction [17].

Les avantages de l'extraction au CO₂ supercritique sont qu'à la fin du procédé, nous obtenons des extraits 100% naturels, sans traces de solvant et étant donné la faible température, tous les composés, même les plus fragiles, sont préservés. De ce fait, les propriétés du produit final sont très proches du produit brut.

Cette technique d'extraction est donc actuellement le moyen le plus écologique et technologique d'obtenir des actifs végétaux de très haute qualité.

Chapitre 2

Les phénomènes de transfert de matière

Le bon fonctionnement de toute opération mettant en oeuvre l'extraction solide-fluide supercritique dépend de la parfaite connaissance et maîtrise des phénomènes de transfert de matière qui ont lieu entre les deux phases.

L'objet de ce chapitre est l'étude des aspects théoriques sur le phénomène de transfert de matière entre phases ainsi les différentes théories développées sont présentées.

2.1 Généralités 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 [19].

Cette émission où 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.

La densité de flux de transfert de matière ($\text{moles.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) est exprimée par la relation suivante :

$$\vec{N}_j = C_j \vec{v}_j \quad (2.1)$$

Tel que :

\vec{v}_j la vitesse absolue locale du constituant j (m.s^{-1}).

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{J}_j et \vec{T}_j qui sont respectivement les flux de transfert de matière par diffusion et le flux de transfert de matière par transport.

2.2 Processus de transfert de matière

Le transfert du soluté dans une phase fluide exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale de ce phénomène, c'est-à-dire la vitesse de transfert, cette vitesse résultante est régie par la succession de trois étapes, mises en évidence par Angélides, il s'agit de :

1) Imbibition et dissolution du soluté de surface, c'est une étape rapide, elle est basée sur la théorie de transfert de matière en phase liquide. Elle est appelée étape de lavage par certains auteurs.

La vitesse de transfert est très dépendante de la vitesse de diffusion surfacique ou par capillarité et peut être accrue par l'agitation du milieu.

2) diffusion de la solution de l'intérieur des pores vers la solution extérieure de la particule solide. C'est l'étape qui contrôle la vitesse globale du phénomène.

Trois cas peuvent être distingués suivant la dimension des pores, qui sont :

- Diffusion convective, avec des pores assez larges.
- Diffusion libre, la dimension des capillaires n'empêche pas la diffusion molé-

culaire dans les pores.

- Diffusion empêchée, la dimension de la molécule et du capillaire se rapprochent, cette opération est généralement lente.

3) Transfert du soluté vers la masse restante du solvant, cette étape sera influencée par la vitesse d'écoulement du solvant dans les espaces vides restants des pores capillaires qui est lente, lors de cette étape ce sera la vitesse d'écoulement qui imposera la loi de vitesse et non la diffusion.

En réalité, la vitesse de transfert est limitée, et pour un mode de contact déterminé, dépend :

- De facteurs moléculaires : les solutés diffusent dans un fluide par suite de l'agitation moléculaire,

- De facteurs hydrodynamiques agissant à deux niveaux :

- * Transfert de matière par convection

- * Création d'une aire interfaciale plus ou moins importante par division de l'une des phases (gouttes, bulles, répartition sur la surface des éléments d'un garnissage).

Lors de l'extraction solide-fluide, les particules solides constituent la phase interne, tandis que le solvant constitue la phase externe, la matière est alors le siège de deux types de transfert :

- o Un transfert externe au niveau de l'interface de la surface fluide vers la phase solide ou dans le sens inverse. Si la phase fluide est agitée, le transfert de matière a lieu par transport.

◦ Un transfert interne de l'interface au centre géométrique du solide ou l'inverse, il obéit alors à la loi de Fick.

Le flux de matière franchit donc deux obstacles : l'un externe correspondant à la couche limite de la phase fluide, l'autre interne dans le solide. On parle alors de résistance diffusionnelle interne et externe.

Le nombre de Biot (Bi) permet de comparer l'importance relative de ces deux résistances. C'est un nombre adimensionnel défini par le rapport de la résistance diffusionnelle interne et de la résistance diffusionnelle externe. Le nombre de Biot est donné par la relation suivante :

$$Bi = \frac{Kl}{pD} \quad (2.2)$$

Avec

p : le coefficient de partage

l : la longueur caractéristique de la phase interne (demi-épaisseur d'une plaque, rayon d'un cylindre de hauteur infinie ou d'une sphère)

K : le coefficient de transfert externe ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

D : la diffusivité interne ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

2.3 Cinétique de transfert de matière

2.3.1 Transfert de matière dans une seule phase

Dans un fluide constitué d'une seule phase immobile ou en écoulement stationnaire, sitôt qu'existe une hétérogénéité de concentrations, on observe une évolution spontanée vers l'uniformité de ces concentrations : cela est dû à la diffusion moléculaire. Ce phénomène tend à amener tout système à l'équilibre thermodynamique. En effet, l'uniformité des concentrations au sein d'une même phase est caractéristique de l'équilibre thermodynamique, au même titre que l'uniformité des températures [20].

2.3.2 Transfert de matière dans le cas de deux phases

Les modèles les plus utilisés pour l'estimation du coefficient de transfert sont la théorie du double film, de la couche limite, la théorie de la pénétration et celle du renouvellement de l'interface. Cette partie est axée sur la description de ces quatre modèles : leur fondement et leurs limites.

Théorie du double film

La théorie du double film a été suggérée par Lewis et Whitman en 1924. Elle considère que l'interface entre deux fluides est composée de deux films stagnants dans lesquels le transfert s'opère par pure diffusion. Cette théorie suppose que la résistance au transfert dans une phase est entièrement contenue dans ce film : la concentration en soluté au-delà du film est supposée homogène. La théorie du double film stipule que le coefficient de transfert de matière dans une phase est inversement proportionnel à l'épaisseur de film δ . Une première difficulté inspirée par ce modèle est la détermination de l'épaisseur du film qui dépend de l'hydrodynamique dans la phase

considérée. La complexité des écoulements rend généralement difficile l'estimation de ce paramètre [21].

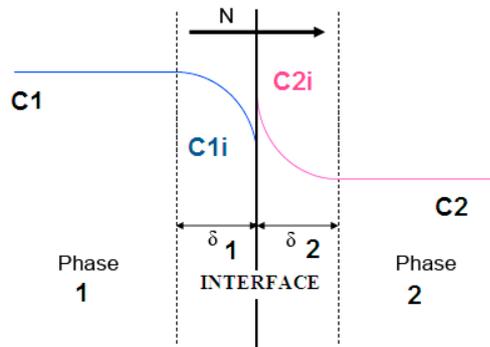


FIGURE 2.1 – Profil de concentration C de soluté dans un système à deux phases

Théorie de la couche limite

La théorie de la couche limite s'inspire du modèle du double film. Cependant, elle ne considère pas que le film soit stagnant mais qu'il circule à une vitesse dépendante de l'hydrodynamique du système. L'épaisseur de ce film, ou couche limite, est généralement estimée à partir de corrélations qui associent trois nombres adimensionnels : les nombres de Sherwood Sh , Reynolds Re et Schmidt Sc .

Cependant, ce modèle ne s'adapte également pas aux systèmes microfluidiques puisqu'il est lui aussi basé sur l'existence d'un film au voisinage de l'interface contenant la totalité de la résistance au transfert.

La figure 2.2 [20] représente le profil de concentration C du soluté A suivant la direction z du transfert, pour le modèle de la couche limite.

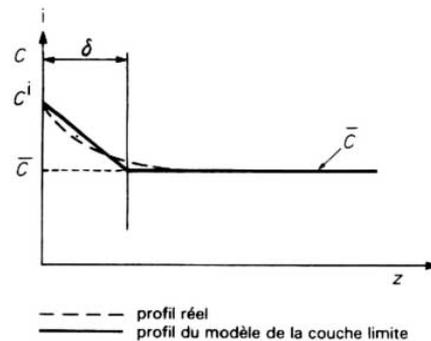


FIGURE 2.2 – Profil de concentration C du soluté A suivant la direction z du transfert, pour le modèle de la couche limite

Théorie de pénétration

La théorie de la pénétration a été proposée par Higbie en 1935, puis améliorée par Danckwerts en 1951 sous le nom de théorie du renouvellement de l'interface [22].

Elles modélisent le transfert de matière comme un mouvement perpétuel d'éléments de fluide qui sont transportés par convection du sein de la phase jusqu'à l'interface (ou l'équilibre est réalisé [20]). Ces éléments de fluide séjournent à l'interface pendant un intervalle de temps appelé temps d'exposition t_{ex} . Durant cette période, ils jouent le rôle d'accumulateurs de masse, le transfert de matière entre deux éléments s'opérant par diffusion moléculaire. Puis, par convection, ils sont de nouveaux transportés au sein de la phase où ils transmettent la matière accumulée pendant le temps d'exposition aux autres éléments de fluide.

Le profil de concentration C du soluté A, suivant la direction z du transfert, pour le modèle de la pénétration est représenté sur la figure 2.3 [20].

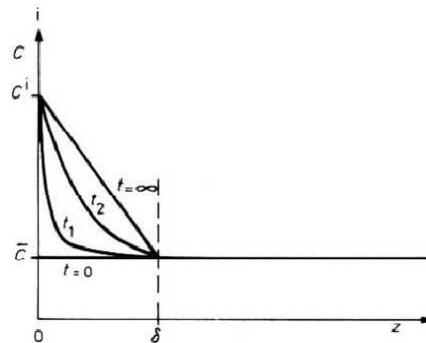


FIGURE 2.3 – Profil de concentration C du soluté A , suivant la direction z du transfert, pour le modèle de la pénétration

Théorie de renouvellement de l'interface

Contrairement à la théorie avancée par Higbie, celle de Danckwerts admet que tous les éléments de fluide n'ont pas le même temps d'exposition. Selon cette théorie, l'interface est donc composée d'une population d'éléments de fluide de différents âges allant de zéro à l'infini [23].

2.4 Diffusion dans les solides poreux

Considérons la diffusion d'un gaz A dans un mélange binaire gazeux ($A + B$), à l'intérieur d'un conduit capillaire cylindrique (pore) [20], de diamètre d , de longueur où la pression p_t est constante.

2.4.1 La diffusion moléculaire de Fick

C'est la manifestation macroscopique des mouvements intermoléculaires désordonnés. Elle ne devient importante que lorsque les dimensions du pore sont relativement grandes par rapport au libre parcours moyen λ d'une molécule A selon la relation ($d/\lambda \geq 20$) [20].

2.4.2 La diffusion de Knudsen

Si le diamètre du pore d et la pression p_t sont tels que λ est grand devant d ($d/\lambda \leq 0,2$), les collisions des molécules contre les parois du pore deviennent prépondérantes [20].

2.4.3 La diffusion surfacique

Des molécules adsorbées sur une surface solide présentent une très grande mobilité. Le transfert de matière par mouvement moléculaire sur la surface est appelé diffusion surfacique.

La diffusion se produit dans le sens des concentrations décroissantes sur la surface. Ce mécanisme a été peu étudié. son influence n'a pas été mise en évidence dans le processus d'adsorption ou d'échange d'ions [16].

2.5 Les lois de diffusion

2.5.1 Lois de Fick

La diffusion est le mécanisme de transfert de la matière sous l'effet d'un gradient de concentration, depuis les zones concentrées en matière vers les zones moins concentrées. Les lois empiriques de Fick décrivent ce phénomène.

Soit J la densité de flux de particules, c'est-à-dire la quantité de particule qui traverse, par unité de temps, une surface unité placée perpendiculairement à la direction de la diffusion [19].

Dans le cas général J s'écrit :

$$\vec{J} = -D \vec{grad}(C_j) \quad (2.3)$$

Où :

C : La concentration de l'espèce diffusante exprimée en g.m^{-3} .

D : Le coefficient de diffusion exprimé en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

Le signe (-) indique que le flux global a pour direction celle des concentrations décroissantes. L'équation (2.3), appelée première loi de Fick, a été proposée en 1855 par le physiologiste allemand Adolf Fick.

2.5.2 Equation de continuité relative à un constituant

L'écriture du bilan de matière qui exprime la conservation de la masse sur un élément de volume de référence pour un constituant j se déplaçant à une vitesse v_j , nous donne :

$$[\text{Moles de } j \text{ entrant dans } V] - [\text{Moles de } j \text{ sortant de } V] \pm [\text{Moles de } j \text{ générées ou disparues dans } V] = [\text{Moles de } j \text{ cumulées dans } V]$$

$$E - S \pm R = A \quad (2.4)$$

$$E - S = - \int_S \vec{n}_j (C_j \vec{v}_j) dS \quad (2.5)$$

$$R = \pm \int_V r_j dV \quad (2.6)$$

$$A = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (2.7)$$

Compte tenu des expressions précédentes l'équation (2.4) devient :

$$- \int_S \vec{n}_j (C_j \vec{v}_j) dS \pm \int_V r_j dV = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (2.8)$$

En remplaçant l'intégrale de surface par l'intégrale de volume, l'équation (2.8) devient :

$$- \int_V \text{div}(C_j \vec{v}_j) dV \pm \int_V r_j dV = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (2.9)$$

Ou encore :

$$- \text{div} N_j \pm r_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (2.10)$$

Cette expression porte le nom de l'équation de continuité.

La densité de flux de transfert du constituant j s'obtient en faisant la somme de la densité de flux de diffusion et la densité de flux de transport comme le montre l'équation suivante :

$$\vec{N}_j = \vec{J}_j + \vec{T}_j \quad (2.11)$$

$$\vec{N}_j = -D \vec{\text{grad}}(C_j) + C_j \vec{v} \quad (2.12)$$

$$- \text{div}(-D \vec{\text{grad}}(C_j) + C_j \vec{v}) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \pm r_j \quad (2.13)$$

En absence de réaction chimique, l'équation (2.13) se résume à :

$$- \text{div}(-D \vec{\text{grad}}(C_j) + C_j \vec{v}) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (2.14)$$

Le phénomène prédominant lors du transfert d'un constituant j dans un solide poreux est la diffusion moléculaire; le transfert par transport est donc négligeable. En supposant, en plus, un coefficient de diffusion constant, l'équation se réduit à :

$$D \nabla C_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (2.15)$$

L'équation (2.15) est appelée la deuxième loi de Fick.

En considérant la diffusion unidirectionnelle,

Pour une sphère,

$$D \left[\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right] = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (2.16)$$

Pour un cylindre,

$$D \left[\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right] = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (2.17)$$

Pour une plaque plane,

$$D \left[\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \right] = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (2.18)$$

L'intégration analytique de ces équations aboutit à une fonction en série dont l'expression dépend des conditions aux limites et de la forme géométrique [24].

Ces équations seront développées par la suite dans le chapitre 4 où les conditions initiales et aux limites seront considérées selon le cas étudié.

Chapitre 3

Extraction supercritique de l'Inule visqueuse

Ce chapitre a pour but dans un premier temps de décrire l'espèce végétale étudiée, en donnant les caractéristiques des différentes parties de la plante (feuilles, tiges...) et en mentionnant ses propriétés insecticide et médicinale.

La deuxième partie sera d'abord consacrée à la présentation des résultats expérimentaux de l'extraction supercritique de l'Inule visqueuse obtenus par Madame Madani dans le cadre de sa thèse de Doctorat, ensuite à l'étude de l'influence des paramètres opératoires principaux (température, pression, granulométrie, et le débit de CO_2) sur la cinétique du processus d'extraction supercritique, afin de pouvoir sélectionner des conditions opérationnelles favorables à l'extraction.

En dernier, Nous allons estimer les paramètres de transfert de matière qui permettent de décrire la cinétique du transfert de masse.

3.1 Description de l'Inule visqueuse

3.1.1 Description botanique

L'Inule visqueuse (*Inula viscosa* L.) est l'un des rares représentants du genre *Dittrichia*, c'est une plante vivace fréquente en région méditerranéenne ; toute visqueuse à odeur agréable (selon certains, désagréable pour d'autres), ligneuse à sa base avec une forte racine pivotante lignifiée pouvant atteindre 30 cm de long.

La feuille est glanduleuse, crénelée, embrassante (formant deux petites oreillettes à sa base). Lors de sa floraison, la moitié inférieure de sa tige se lignifie. Les graines sont paires, couronnées d'une aigrette rousse.

Elle mesure entre 50 cm et 1 m de hauteur. Sa tige, dressée et très feuillée, est frutescente à la base. Ses capitules font environ 1 cm de diamètre. Ils sont disposés en longue grappe pyramidale.

L'*Inula viscosa* L. est réputée être un "insecticide végétal" qui combat la Mouche de l'Olive. On la trouvait fréquemment dans les oliveraies avant qu'elle ne soit arrachée comme "mauvaise herbe" envahissante et encombrante [25]. C'est une plante médicinale qui a été utilisée dans le passé comme calmant pour les douleurs rhumatismales et comme cicatrisant.

La cueillette de l'Inule visqueuse utilisée dans l'extraction par le CO₂ supercritique a été faite en mois de Septembre, dans la région de Sidi-Rzine d'Alger.



FIGURE 3.1 – *Inula viscosa* L.

3.1.2 Composition chimique de l'extrait de l'Inule visqueuse

La composition chimique des extraits dépend largement de l'influence des conditions du mode d'extraction sur l'essence contenue dans la plante, les travaux de Ben-sebia.O [26] montrent que les extraits obtenus par entraînement à la vapeur d'eau (EVE) et par fluide supercritique ne présentent pas une grande différence dans la composition. Les différents composés de l'huile essentielle de l'Inule visqueuse obtenus par entraînement à la vapeur (Lot de Septembre) sont regroupés dans le tableau 3.1 [27].

Tableau 3.1 - Composition chimique de l'huile essentielle obtenue par EVE

N°	Nom du composé	Formule brute	Teneur %
1	1,8 Cinéole	C ₁₀ H ₁₈ O	tr
2	p-Menta-1,5-dien-8-ol		tr
3	Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.14
4	Beta-Damascenone		tr
5	Alpha-Copaene	C ₁₅ H ₂₄	tr
6	Trans-Caryphylène	C ₁₅ H ₂₄	tr
7	Beta-Patchoulène		tr
8	Butyl Hydroxy Toluène	C ₁₅ H ₂₄ O	2.26
9	Nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	0.56
10	Fokienol	C ₁₅ H ₂₆ O	14.6
11	----	C ₁₅ H ₂₂ O	6.61
12	Azulène	C ₁₅ H ₂₆ O	0.5
13	----	C ₁₅ H ₂₂ O	0.43
14	Alpha-longipinène	C ₁₅ H ₂₂ O	0.34
15	----	C ₁₅ H ₂₄ O	0.16
16	Alpha-Gurjunène	C ₁₅ H ₂₄ O	0.61
17	----	C ₁₅ H ₂₄ O	0.59
18	----	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	8.78
19	12-Carboxyeudesma-3,11(13) diene	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	56.71
20	Acide Palmitique	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.9
21	Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	0.17
22	Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	0.1
23	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	1.17
24	Acide tetracosanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	tr

Nous remarquons que les sesquiterpènes oxygénés représentent 92.15% de la composition de l'extrait. Les composés majoritaires sont : le Butyl Hydroxy Toluène, le fokienol, et 12-Carboxyeudesma-3,11(13) diene (l'acide isocostique), ce dernier se trouve en forte proportion.

3.2 Extraction supercritique

L'extraction par fluide supercritique a été adoptée pour l'Inule visqueuse. Pendant une durée d'un peu plus d'une heure, une quantité de CO₂ est faite passer à travers un lit de diamètre de 1.5 cm et de 10 ml de volume contenant la matière végétale.

La vitesse d'extraction représente la masse de matière extraite (mg) par unité de temps(min). Ce paramètre permet de mettre en évidence le régime d'extraction à un temps donné.

Les différents résultats expérimentaux que nous allons présenter ont été obtenus par Mme Madani dans le cadre de sa thèse de doctorat.

La Figure 3.2 présente la variation de la vitesse d'extraction en fonction de la quantité de CO₂ passée dans l'extracteur (kg CO₂/kg matière première), pour une expérience classique.

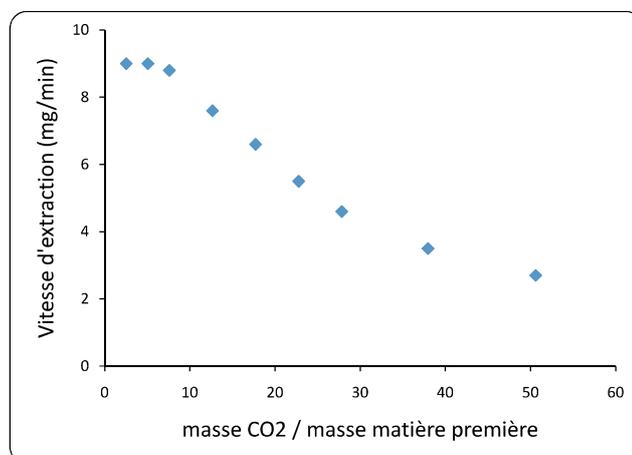


FIGURE 3.2 – Vitesse moyenne d'extraction en fonction de la quantité du CO₂ par kg de la matière première, $T=40^{\circ}C$, $P=400\text{bars}$, $d_p=425\mu\text{m}$, $Q_{CO_2}=2\text{ ml/min}$

Cette figure montre une courbe typique d'extraction supercritique, sur laquelle nous pouvons distinguer trois périodes. Une courbe similaire est décrite dans [5, 28]. Pendant la période initiale, relativement courte, la vitesse d'extraction est élevée et constante. Cela correspond à l'extraction du soluté facilement accessible se trouvant à la surface des particules. Pendant cette période, le processus est essentiellement contrôlé par la solubilité du soluté dans le CO₂ et/ou le transfert de matière externe autour de la particule. Pendant la deuxième période, la vitesse d'extraction commence à diminuer. Cette période correspond à une extraction simultanée des substances se trouvant à la surface, mais aussi à l'intérieur des particules. La troisième période est caractéristique d'une vitesse d'extraction diminuant plus faiblement par rapport à la période précédente. Le soluté sur la surface est déjà consommé et le processus continue à faible vitesse, déterminée par le transfert à partir des cellules internes (contrôlé par la résistance interne). Notre système d'extraction correspond donc à un système de cinétique standard.

La cinétique d'extraction dépend des conditions opératoires (pression, tempéra-

ture, débit et composition du fluide) et de la nature et de la granulométrie du produit à traiter. Dans la figure 3.3 [3] nous représentons l'allure générale des courbes d'extraction.

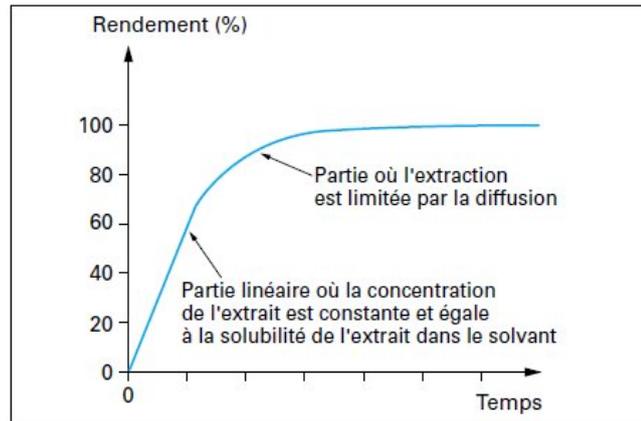


FIGURE 3.3 – Allure générale des courbes d'extraction

Le rendement en extrait est déterminé à l'aide de l'expression suivante :

$$Rendement = \frac{M_{ext}(t)}{M_{charge}} 100 \quad (3.1)$$

Où $M_{ext}(t)$ est la masse extraite à l'instant t et M_{charge} est la masse de la charge après séchage.

3.3 Influence des paramètres opératoires sur la cinétique d'extraction supercritique

3.3.1 Influence de la granulométrie

La dimension des particules de la matière végétale influe de manière considérable sur la cinétique de l'extraction.

Les résultats de rendement, obtenus pour différentes tailles de particules, sont donnés sur la figure 3.4.

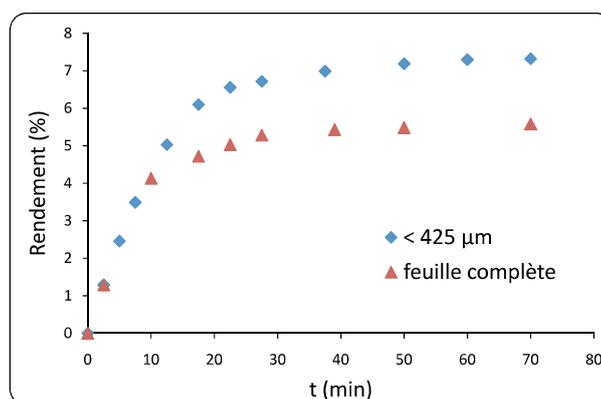


FIGURE 3.4 – Influence de la granulométrie sur le rendement de l'extraction ($Q_{CO_2} = 2 \text{ ml/min}$, $T = 40^\circ C$ et $P = 400 \text{ bars}$)

D'après ces résultats expérimentaux, nous observons que le meilleur résultat est obtenu avec des petites particules '<425 μm', ceci en raison de leur plus grande surface spécifique et donc à une plus grande surface de contact solvant-solide. Les travaux de plusieurs auteurs [12, 29, 30, 31, 32] font apparaître que le rendement de l'extraction augmente en diminuant la taille des particules.

D'autre part, dans ce cas la quantité de cellules végétales ouvertes et localisées plus près de la surface est plus élevée, ce qui rend le soluté plus accessible au solvant et diminue la résistance interne.

Il est donc préférable de travailler avec des particules plus fines. Cependant, il faut toujours tenir compte du fait que des trop petites particules peuvent conduire au compactage de la matière solide conduisant à la formation d'un gâteau dans le lit engendrant des problèmes technologiques dus à des bouchages des installations, à l'augmentation de la perte de charge dans l'appareil. D'un point de vue technolo-

gique, il faut toujours chercher un compromis entre la taille des particules à utiliser, la construction particulière de l'installation et l'efficacité de son fonctionnement.

3.3.2 Influence du débit

Les résultats expérimentaux obtenus pour différents débits de CO_2 sont représentés sur la figure 3.5 :

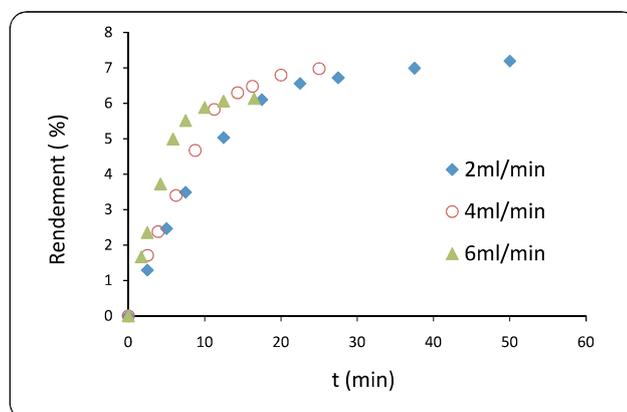


FIGURE 3.5 – Influence du débit de CO_2 sur le rendement de l'extraction ($P= 400$ bars, $T= 40^\circ \text{C}$, $d_p= 425 \mu\text{m}$)

La zone de croissance linéaire (correspondante à la période contrôlée par la solubilité) apparaît clairement et évolue fortement avec le débit. Pour un plus grand débit de CO_2 , la quantité de solvant qui entre en contact avec le soluté pendant un temps Δt augmente, ce qui se traduit par une plus grande quantité d'extrait ; un effet similaire à été observé par différents auteurs[12, 31, 33].

En augmentant le débit de CO_2 le temps de séjour du solvant diminue, et donc le temps d'extraction diminue aussi[5, 34], pour cela il sera préférable de travailler avec

un débit élevé afin de limiter la durée de l'extraction mais sans dépasser certaine limite pour éviter l'apparition de zones mortes.

3.3.3 Influence de la pression

L'évolution de la cinétique de l'extraction est représentée sur la figure 3.6.

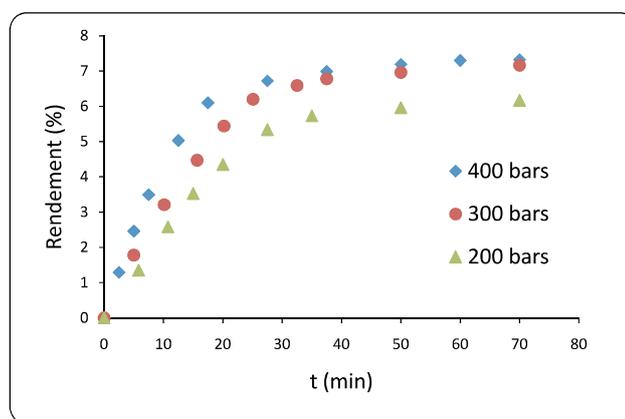


FIGURE 3.6 – Influence de la pression sur le rendement d'extraction ($Q_{CO_2}=2\text{ml/min}$, $T=40^\circ\text{C}$ et $d_p=425\mu\text{m}$)

Les résultats expérimentaux montrent une augmentation du rendement avec la pression. Lorsque la pression passe de 200 à 400 bars (à 40°C) cet accroissement atteint 18.6%. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la solubilité du soluté à haute pression en raison de l'augmentation de la masse volumique du solvant (augmentation de son pouvoir solvant). Plusieurs auteurs [13, 35, 36] ont indiqué le même effet de pression sur le rendement d'extraction supercritique.

Les expériences ont montré une différence d'aspect d'extrait à la fin de l'extraction, à 200 et 300 bars les couleurs des extraits obtenus sont orange foncé, et orange brun respectivement, tandis qu'à 400 bars la couleur est vert brun, ceci peut être

expliqué par la récupération des composés lourds.

Nous pouvons donc conclure qu'en augmentant la pression d'extraction, on obtient une meilleure efficacité du solvant, mais sa sélectivité diminue. Dans le contexte de notre étude, où l'objectif d'isoler des composés à haute valeur ajoutée, c'est-à-dire l'huile essentielle, il sera préférable de travailler à pression modérée, où une extraction sélective de l'extrait est obtenue.

3.3.4 Influence de la température

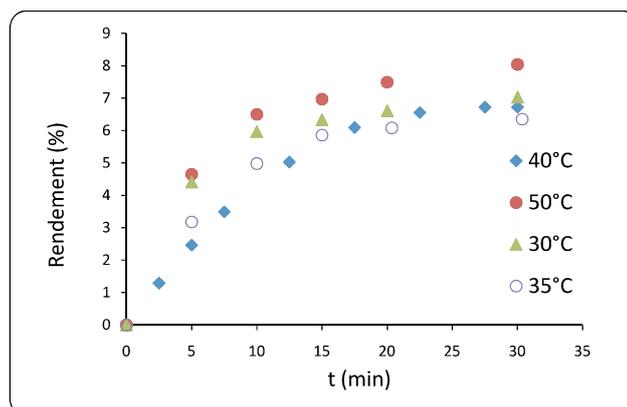


FIGURE 3.7 – Influence de la température sur le rendement de l'extraction ($P=400$ bars, $Q_{CO_2}=2\text{ml/min}$, $d_p=425\mu\text{m}$)

L'effet de la température a été étudié pour différentes températures et sous une pression de 400 bars. Différentes littératures scientifiques [9, 12, 26, 31] ont signalé une diminution de solubilité avec la température à des pressions inférieures à la pression de croisement ou de 'crossover'; au dessus de celle-ci, la solubilité du composé est favorisée par une augmentation de la température.

Un accroissement de la température à pression constante (de 30°C à 40°C) a

causé une baisse de rendement durant la première période de l'extraction et cela est dû à l'effet prédominant de la diminution de la masse volumique du solvant par rapport à celui de l'augmentation de la tension de vapeur du soluté, donc probablement, la pression de croisement de l'extrait de l'Inule visqueuse est supérieure à 400 bars.

Nous remarquons que les points expérimentaux à différentes températures se chevauchent pratiquement comme le montre la figure 3.7.

L'augmentation du rendement à 50° C peut être dû à l'extraction des solutés ayant une meilleure solubilité dans le CO₂ supercritique et qui seraient inexistantes dans les autres extraits.

3.4 Les paramètres de transfert de masse

L'établissement des équations de bilan de matière nécessite la connaissance des paramètres liés au transfert. Dans ce qui suit, nous allons déterminer ces différents paramètres qui permettent de décrire la cinétique du transfert de masse.

3.4.1 Estimation de la diffusivité moléculaire D_{AB}

La relation développée par He et Yu pour la diffusion d'un soluté dans un fluide supercritique donne des résultats avec une précision de l'ordre de 8%, et s'écrit comme suit [37] :

$$D_{AB} = \alpha 10^{-5} \left(\frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{0.3887}{V_{rB} - 0.23} \right) \quad (3.2)$$

Valable dans le domaine $0.66 < T_r < 1.78$ et $0.22 < \rho_r < 2.62$

Avec :

$$\alpha = 14.882 + 0.005908 \left(\frac{T_{cB} V_{cB}}{M_B} \right) + 2.082110^{-6} \left(\frac{T_{cB} V_{cB}}{M_B} \right)^2 \quad (3.3)$$

Où

D_{AB} : le coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant B, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$V_{rB} = V_B / V_{cB}$

V_{cB} : volume critique du solvant en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

M : masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

T_{cB} : la température critique du solvant en K

Le volume du solvant pour différentes conditions opératoires a été évalué à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson (3.4), et il est représenté dans le tableau 3.2.

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (3.4)$$

Tel que :

$$a = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{p_c} \quad (3.5)$$

$$b = \frac{0.07780 RT_c}{p_c} \quad (3.6)$$

$$\alpha = (1 + (0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2)(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (3.7)$$

Tableau 3.2 - Evaluation du volume du solvant à différentes conditions opératoires

T(K)	303	308	313	313	313	323
P(bars)	400	400	400	200	300	400
$V_B(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$	42.73	43.54	44.40	53.22	47.47	46.23

Les résultats de calcul du coefficient de diffusion selon la corrélation d'He et Yu (3.2) pour les composés majoritaires de l'Inule visqueuse sont représentés dans les tableaux 3.3 et 3.4.

Tableau 3.3 - Coefficient de diffusion binaire des composés de l'extrait de l'Inule visqueuse à 40° C

Conditions opératoires	$D_{AB} \cdot 10^9 (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$		
	Acide isocostique	Fokienol	Buyl Hydroxy Toluène
200 bars	7.09	7.28	7.32
300 bars	5.51	5.66	5.68
400 bars	4.59	4.67	4.69

Tableau 3.4 - Coefficient de diffusion binaire des composés de l'extrait de l'Inule visqueuse à 400 bars

Conditions opératoires	$D_{AB} \cdot 10^9 (\text{m}^2.\text{s}^{-1})$		
	Acide isocostique	Fokienol	Buyl Hydroxy Toluène
30° C	3.94	4.05	4.07
35° C	4.24	4.35	4.37
50° C	5.21	5.35	5.37

Les calculs montrent que les coefficients de diffusion binaire des différents composés constituant l'Inule visqueuse, sont quasiment identiques, nous pouvons donc considérer l'huile essentielle de l'Inule visqueuse comme un soluté unique ayant la même propriété diffusionnelle, soit l'acide isocostique.

Nous remarquons que la diffusivité diminue avec l'augmentation de pression à température constante, et augmente lorsque la température augmente à pression constante.

3.4.2 Estimation du coefficient de transfert de matière externe

Le coefficient de transfert de masse externe ' k_f ' peut être estimé à partir des corrélations faisant intervenir des nombres adimensionnels tels que :

Le nombre de Reynolds, il représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses.

$$Re_p = \frac{U d_p \rho_f}{\mu} \quad (3.8)$$

Le nombre de Schmidt, est le rapport entre la viscosité cinématique et de la diffusivité massique.

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f D_{AB}} \quad (3.9)$$

Le nombre de Sherwood, représente le rapport entre le flux à l'interface et le flux moléculaire.

$$Sh = \frac{d_p k_f}{D_{AB}} \quad (3.10)$$

Où d_p est le diamètre de la particule(m), U est la vitesse superficielle ($m.s^{-1}$), μ et ρ_f sont la viscosité (Pa.s) et la masse volumique ($kg.m^{-3}$) du solvant respectivement. Plusieurs corrélations ont été proposées afin d'estimer le coefficient de transfert externe dans *le domaine supercritique* et pour différentes conditions opératoires :

Tableau 3.5 - Corrélations pour l'estimation du nombre de Sherwood

Auteurs	Corrélations	Conditions
Catchpole et col [38]	$Sh = 0.82 Re^{2/3} Sc^{1/3}$	$1 < Re < 70$; $3 < Sc < 11$
Tan et col [39]	$Sh = 0.38 Re^{0.83} Sc^{1/3}$	$2 < Re < 40$; $2 < Sc < 40$
Wakao et Funazkri [40]	$Sh = 2 + 1.1 Re^{0.6} Sc^{1/3}$	$3 < Re < 3000$; $0.5 < Sc < 1000$
Mongkholkhajornsilp et Col [41]	$Sh = 0.135 Re^{0.5} Sc^{0.33}$	$0.17 < Re < 1.29$; $6 < Sc < 25$

La corrélation utilisée dans notre cas est celle de Mongkholkhajornsilp et col. Les résultats de calcul des nombres adimensionnels et le coefficient de transfert de masse externe pour différentes conditions opératoires sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 3.6 - Variations de Re, Sc, Sh et k_f en fonction de la pression et de la température

T(° C)	P(bars)	Re	Sc	Sh	$k_f 10^6 (m.s^{-1})$
30	400	0.67	30.01	0.34	3.15
35	400	0.68	27.57	0.33	3.31
40	400	0.72	24.22	0.33	3.51
40	200	0.85	13.26	0.29	4.86
40	300	0.80	17.95	0.31	4.07
50	400	0.74	20.57	0.32	3.87

Le coefficient de transfert de masse dans la phase fluide augmente avec la température, par contre, il diminue avec la pression, ces évolutions s'expliquent par l'effet de la viscosité du CO₂ supercritique sur la nature de l'écoulement, notamment dans la couche externe entourant les particules de solide.

3.4.3 Mesure de la porosité du lit ϵ_l

L'expression de la porosité est donnée par la relation suivante :

$$\epsilon_l = 1 - \frac{\rho_{lit}}{\rho_s} \quad (3.11)$$

La masse volumique du lit ρ_{lit} (191.52 kg.m⁻³) a été calculée en faisant le rapport de la masse du solide (matière première) séchée par le volume du lit.

L'expérience pour la détermination de la masse volumique de l'inule visqueuse a été faite avec un pycnomètre de volume 5.29 ml , nous avons mis une masse donnée de l'inule visqueuse broyée, puis nous avons ajouté du solvant (pentane) et nous avons pesé la masse du mélange, cela nous a permis d'obtenir la masse du solvant ; connaissant la masse volumique de ce dernier, nous avons pu déduire le volume du solvant et donc le volume de l'inule visqueuse, les essais ont été répétés et la valeur moyenne est $\rho_s = 1701.6 \text{ kg.m}^{-3}$.

Nous avons trouvé une porosité de 0.88 ; nous constatons que le volume du fluide (CO₂ supercritique) est quatre fois plus le volume du solide.

Les résultats expérimentaux ont indiqué que le rendement d'extraction augmente avec la pression, le débit du solvant, et avec la diminution de la taille des particules. L'influence de la température est plus difficile à prédire, du fait de la compétition entre les effets de la masse volumique du solvant et de la pression de vapeur du soluté.

Ces résultats expérimentaux seront utilisés par la suite dans la modélisation mathématique. Le choix du modèle à utiliser dépend d'un certain nombre d'aspects qui sont liés à la nature et à la structure du végétal, à la distribution du soluté dans le solide, à la nature de leurs interactions et à la nature des résistances au transfert de masse dans le solide et dans le lit.

Chapitre 4

Modélisation et application à l'Inule visqueuse

L'objectif principal de ce chapitre, est la modélisation mathématique des résultats expérimentaux, permettant d'obtenir une bonne approximation du phénomène.

Nous présenterons trois modèles mathématiques relatifs au transfert de matière à savoir les deux modèles développés par Crank : celui qui tient seulement compte de la diffusion interne, et l'autre qui considère la diffusion par convection à la surface, le dernier modèle proposé par Sovová introduit le concept des cellules intactes et cassées.

Nous appliquerons ces différents modèles mathématiques pour l'estimation des rendements de l'extraction et nous sélectionnerons celui qui décrit le mieux notre système, le choix d'un modèle mathématique approprié nous permettra de simuler le comportement de l'extraction pour différentes conditions opératoires et identifie les paramètres caractérisant le processus de transfert de matière à partir des données expérimentales.

4.1 Concepts généraux de modélisation

La modélisation est un processus technique qui permet de représenter un objet, une situation ou un évènement. La modélisation est la conception d'un modèle, elle permet de visualiser, de prédire et de bien comprendre l'évolution du phénomène étudié.

Le modèle mathématique est l'outil privilégié permettant le développement du procédé par l'extrapolation des résultats du laboratoire à l'échelle du pilote et ensuite à l'échelle industrielle .il doit, en outre, permettre de généraliser les résultats expérimentaux à d'autres conditions opératoires et à d'autres végétaux que ceux étudiés.

De plus, le modèle ne doit pas être simplement un outil mathématique, mais doit aussi refléter une parfaite connaissance des processus physiques qui interviennent, à différentes échelles "solide, lit, fluide", à partir de la connaissance des structures de ces systèmes et également à partir des observations expérimentales.

Si nous ajoutons à la difficulté du problème l'état supercritique du solvant, qui engendre un comportement des phases propre à cet état thermodynamique particulier et singulier, notamment au voisinage des conditions critiques, nous mesurons toute la complexité de cette modélisation.

4.2 Bilan différentiel de transfert de matière

Nous nous intéressons dans ce qui suit à l'écriture du bilan de matière différentiel dans le cas le plus général.

L'équation générale de conservation de flux à travers le lit s'écrit de la manière

suivante :

$$(\textit{Flux entrant}) - (\textit{Flux sortant}) = (\textit{Accumulation totale dans le lit}) \quad (4.1)$$

Vu la grande disparité des expressions donnant l'accumulation dans le lit, il nous est paru nécessaire de traiter cet aspect de manière détaillée, afin de déduire une expression, en nous basant sur un traitement rigoureux de cet aspect.

Le terme d'accumulation totale dans le lit représente la variation par unité de temps du nombre de moles dans l'ensemble du lit (C_t en mole par m^3 de particule), constitué d'une phase fluide (où la concentration est C_f en mole par m^3 de fluide poreux) et d'une phase solide (où la concentration est C_s en mole par m^3 de solide). Les résultats de ce calcul donnent pour l'accumulation totale dans le lit :

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = \frac{\partial C_f}{\partial t} \epsilon_l + \frac{\partial C_s}{\partial t} (1 - \epsilon_l) \quad (4.2)$$

Le deuxième terme restant, à savoir, la différence entre les flux entrant et sortant, s'écrit :

$$(\textit{Flux entrant}) - (\textit{Flux sortant}) = -\textit{div}(\vec{N}_l) \quad (4.3)$$

Où (\vec{N}_l) représente la densité du flux molaire du soluté dans le lit.

En faisant l'hypothèse d'une diffusion unidirectionnelle (suivant z), d'un écoulement de type piston-diffusif dans le lit et d'un flux de diffusion obéissant à la loi de Fick et négligeant la dispersion radiale, l'équation constitutive du flux dans le lit est donnée par l'équation suivante :

$$N_l = \epsilon_l \left(U_z C_f - D_z \frac{\partial C_f}{\partial z} \right) \quad (4.4)$$

Où D_z est le coefficient de dispersion axiale, U_z , la composante de la vitesse du fluide dans la direction axiale.

L'équation générale de conservation du flux de transfert à travers le lit s'écrit :

$$- \epsilon_l U_z \frac{\partial C_f}{\partial z} + \epsilon_l D_z \frac{\partial^2 C_f}{\partial z^2} - \epsilon_l \frac{\partial C_f}{\partial t} - (1 - \epsilon_l) \frac{\partial C_s}{\partial t} = 0 \quad (4.5)$$

C'est l'équation de base relative au bilan du soluté dans le lit fixe de particules. C'est une équation aux dérivés partielles qui traduit le fait que l'écoulement d'un fluide obéit au modèle piston-dispersif.

Les deux premiers termes correspondent au flux convectif dû au mouvement d'ensemble du fluide et à la dispersion axiale, le troisième et le quatrième terme, représentent respectivement, l'accumulation dans le fluide et dans les particules du solide.

L'intégration, même numérique, de cette équation est assez compliquée, et généralement différentes hypothèses peuvent être émises pour la simplifier et rendre sa résolution possible.

Pour simplifier cette équation et permettre une solution analytique du problème, nous pouvons négliger la dispersion axiale, ce qui serait légitime dans le cas où l'écoulement peut être raisonnablement assimilé à un écoulement piston pur, dans le cas d'un nombre de pecllet suffisamment élevé.

Dans de telles conditions, l'équation de bilan sur le soluté, relative au lit fixe se réduit à :

$$- \epsilon_l U_z \frac{\partial C_f}{\partial z} - \epsilon_l \frac{\partial C_f}{\partial t} - (1 - \epsilon_l) \frac{\partial C_s}{\partial t} = 0 \quad (4.6)$$

C'est cette équation qui est la plus utilisée dans le cas de l'extraction à partir des matières végétales.

Dans ce qui suit, nous allons voir quelques cas particuliers :

-Cas où c'est le transfert dans le solide constitue l'étape dominante.

- Cas où le transfert se fait dans le solide et dans la phase fluide.
- Cas où la nature de la phase solide est prise en compte.

4.3 Les différents modèles appliqués à la modélisation de la cinétique d'extraction

Un grand nombre de modèles a été développé pour décrire l'extraction des solutés en lit fixe. La plupart de ces modèles font appel à des hypothèses propres à des systèmes particuliers.

Dans toutes les applications, nous allons considérer le soluté comme un pseudo-composant unique ayant des propriétés physiques \prec densité, viscosité, diffusivité \succ constantes.

4.3.1 Modèle de la diffusion interne (D.I)

Dans le cas des extraits, les concentrations du soluté dans le fluide externe sont assez faibles, aussi, il est légitime dans un premier temps de supposer que ce sont les phénomènes de transfert interne qui sont limitant et qui contrôlent donc, la cinétique d'extraction. Dans ces conditions, seule l'écriture du bilan de matière dans le solide suffit à décrire la cinétique d'extraction.

Hypothèses du modèle

Pour ce modèle, et selon la matrice végétale que nous étudions, nous avons utilisé plusieurs hypothèses simplificatrices :

- Les particules du solide, après broyage sont supposés sphériques, de diamètre uniforme d_p .

- Initialement la concentration du soluté dans la phase fluide est négligeable par rapport à celle dans la phase solide.
- Le soluté est uniformément distribué dans les particules sphériques ayant une concentration initiale égale à C_{S0} .
- Seule la résistance à la diffusion interne dans le solide contrôle la vitesse d'extraction.
- Les résistances dans le milieu autour de la particule sont négligeables et la concentration à la surface C_{Ss} est constante.

Equations du modèle et solutions :

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

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial C_S}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin \theta \frac{\partial C_S}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_S}{\partial \phi^2} \right) \quad (4.7)$$

Où C_S est la concentration du soluté dans le solide et D est le coefficient de diffusion interne.

Si nous admettons, que le coefficient de diffusion est indépendant des coordonnées spatiales et que la diffusion est radiale, l'équation se réduit à :

$$\frac{\partial C_S}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_S}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_S}{\partial r} \right) \quad (4.8)$$

La relation (4.8) est l'expression bien familière de la deuxième loi de diffusion de Fick. La résolution de cette équation est bien connue et a été abondamment décrite par Crank [24] pour différentes géométries de la particule et différentes conditions initiales et aux limites.

Les conditions initiales et aux limites, découlent, des hypothèses que nous avons fait pour ce modèle sont :

$$C_S(r, t = 0) = C_{S0} \quad (4.9)$$

$$C_S(r = r_p, t) = C_{Ss} \quad (4.10)$$

$$r = 0, \frac{\partial C_S}{\partial r} = 0 \quad (4.11)$$

La solution de l'équation (4.8) s'écrit :

$$\frac{C_S(r, t) - C_{S0}}{C_{Ss} - C_{S0}} = 1 + \frac{2r_p}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{r_p} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{r_p^2}\right) \quad (4.12)$$

La quantité de matière ayant diffusée à l'instant t, est exprimée par rapport à la quantité de matière qui diffuse après un temps infini (t=∞), elle est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{M_{extraite}(t)}{M_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{r_p^2}\right) \quad (4.13)$$

Résultats de la modélisation

L'unique paramètre du modèle à savoir le coefficient de diffusion D , est ajusté en utilisant le logiciel Exdif.

Dans le tableau 4.1, ont été reportés les coefficients de diffusion ajustés pour les différentes conditions opératoires.

Tableau 4.1 - Coefficients de diffusion ajustés "modèle de la diffusion interne"
($Q_{CO_2} = 2\text{ml/min}$, $d_p = 425\mu\text{m}$)

Pression (bars)	200	300	400	400	400	400
Température ($^{\circ}\text{C}$)	40	40	30	35	40	50
$D \cdot 10^{-12}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	3.02	3.48	9.43	8.03	4.61	8.05

Les valeurs des coefficients de diffusion sont d'un ordre de grandeur cohérent avec les phénomènes de diffusion dans les solides. Nous pouvons constater qu'il est surtout dépendant de la température (peu de la pression) ce qui est aussi cohérent avec le phénomène physique, mais cependant la dispersion des résultats rend ce modèle peu convaincant.

Les résultats de la modélisation des données expérimentales, pour les différentes conditions opératoires, sont présentés sur les graphes de la figure 4.1.

L'erreur relative moyenne est déterminée à partir de l'expression suivante :

$$ERM\% = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Y_{n\text{exp}} - Y_{n\text{mod}}}{Y_{n\text{exp}}} \right| 100 \quad (4.14)$$

Où

$Y_{n\text{exp}}$: le rendement expérimentale.

$Y_{n\text{mod}}$: le rendement modélisé.

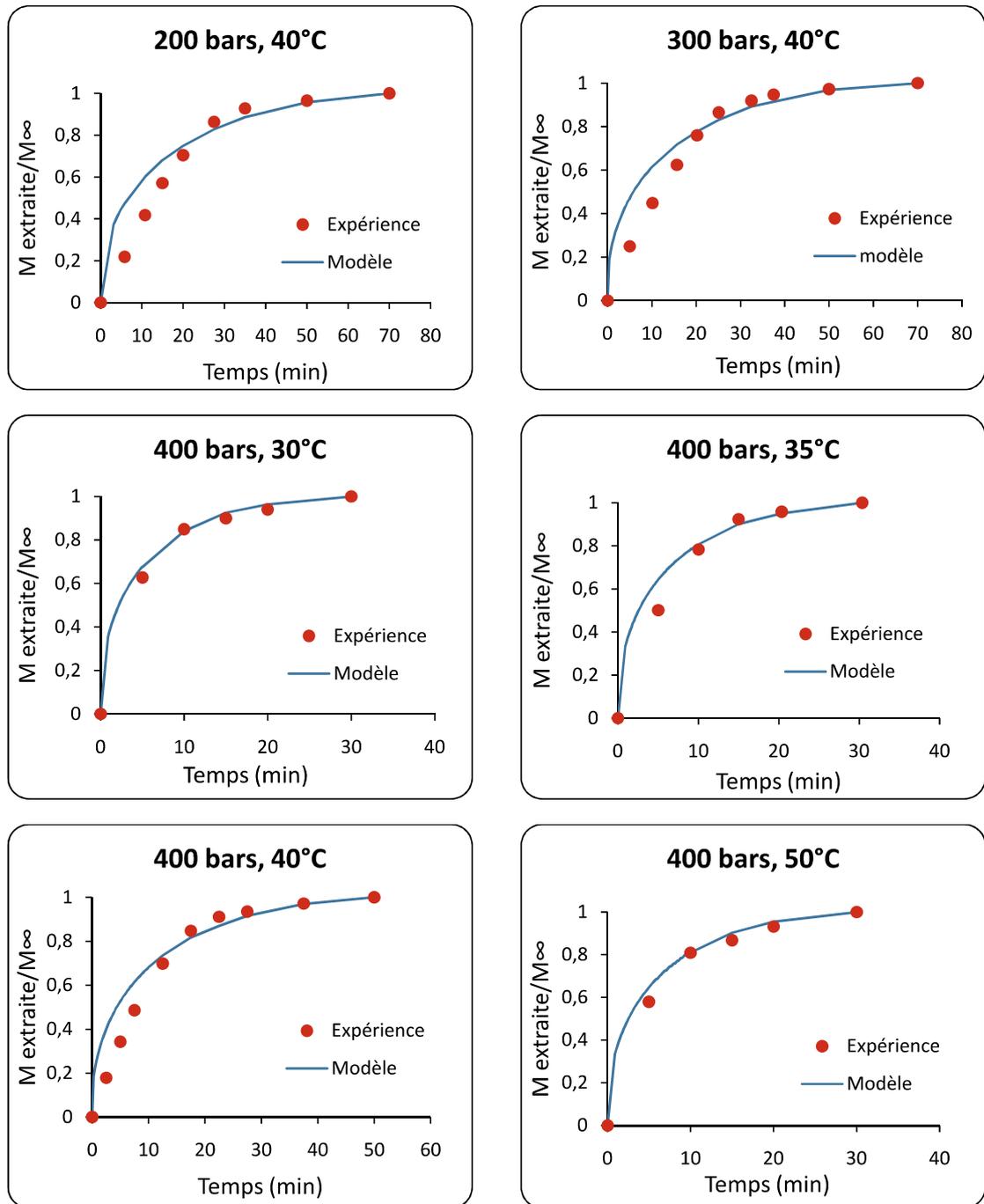


FIGURE 4.1 – Evolution de $M_{\text{extraite}}/M_{\infty}$ expérimental et théorique en fonction du temps "Modèle de diffusion interne"

L'erreur relative moyenne d'ajustement peut atteindre les 24% , cette erreur relativement élevée résulte des différentes hypothèses simplificatrices utilisées pour l'élaboration du modèle.

Les plus grands écarts sont observés pour la période initiale de la majorité des expériences, ce désaccord peut être attribué au fait que le modèle ne tient pas compte d'une phase préliminaire de limitation par la solubilité.

Nous remarquons bien qu'à des températures de 30, 35, et 50°C, le nombre de points expérimentaux décrivant la première période de l'extraction n'est pas suffisant pour obtenir des informations sur la concordance du modèle.

4.3.2 Modèle de diffusion interne et convection à la surface (D.I et C.S)

C'est un modèle à deux paramètres, qui tient compte de la diffusion interne et externe et qui exprime d'une manière globale, les effets de différentes résistances au transfert de masse.

Hypothèses du modèle

Les hypothèses générales de ce modèle peuvent s'écrire :

- Le soluté est extrait d'un lit poreux composé des sphères internes ;
- La concentration initiale du soluté en phase fluide est supposée nulle ;
- Le solide est initialement à une concentration uniforme C_{S0} ;
- La résistance à la diffusion interne dans le solide et la diffusion dans le milieu autour de la particule contrôlent la vitesse d'extraction.
- La diffusion dans les particules sphériques est radiale.

Equations du modèle et solutions

Avec les hypothèses du modèle, l'équation générale de bilan relative au soluté se réduit à l'équation (4.8) exposée plus haut.

Les conditions initiales et au limites pour le modèle sont traduites par les expressions suivantes :

$$C_S(r, t = 0) = C_{S0} \quad (4.15)$$

$$r = r_p, -D \frac{\partial C_S}{\partial r} = k_f (C_f^*(t) - C_f(t)) \quad (4.16)$$

$$r = 0, \frac{\partial C_S}{\partial r} = 0 \quad (4.17)$$

Où k_f est le coefficient de transfert externe (m.s^{-1}) et $C_f^*(t)$: concentration à l'équilibre à l'interface.

Dans de telles conditions, le système d'équations admet une solution analytique s'écrivant comme suite :

$$\frac{M_{extraite}(t)}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6 L^2}{q_n^2 (q_n^2 + L(L-1))} \exp\left(\frac{-q_n^2 D t}{r_p^2}\right) \quad (4.18)$$

Les q_n représentent les solutions de l'équation caractéristique suivante :

$$q_n \cot q_n + L - 1 = 0 \quad (4.19)$$

Tel que :

$$L = \frac{r_p k_f}{D} \quad (4.20)$$

Où r_p est le rayon des particules sphériques.

Résultats de la modélisation

Dans ce modèle, il apparaît d'après les équations (4.18) et (4.20), que les paramètres du modèle sont le coefficient de diffusion D et le coefficient de transfert de masse externe k_f .

Les valeurs de ces paramètres ont été ajustées par comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs de simulation en utilisant comme fonction objectif l'expression (4.14). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 - Paramètres ajustés du modèle de diffusion interne et convection à la surface ($Q_{CO_2}=2\text{ml/min}$, $d_p=425\mu\text{m}$)

Pression (bars)	200	300	400	400	400	400
Température ($^{\circ}\text{C}$)	40	40	30	35	40	50
$D \cdot 10^{12}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	11.97	10.65	5.07	6.535	10.4	4.31
$k_f \cdot 10^7$ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	8.45	7.52	3.57	4.61	7.34	3.04

Nous remarquons que les valeurs du coefficient de transfert de masse dans la phase fluide k_f obtenues par ce modèle sont inférieures à celle estimées à partir de la corrélation citée dans le chapitre précédant.

En minimisant l'écart, la simulation des résultats expérimentaux donne une valeur de L égale à 15 ceci signifie que la résistance interne est supérieure à la résistance externe.

La modélisation des données expérimentales de l'extraction par fluide supercritique de l'Inule visqueuse est présentée sur la figure 4.2.

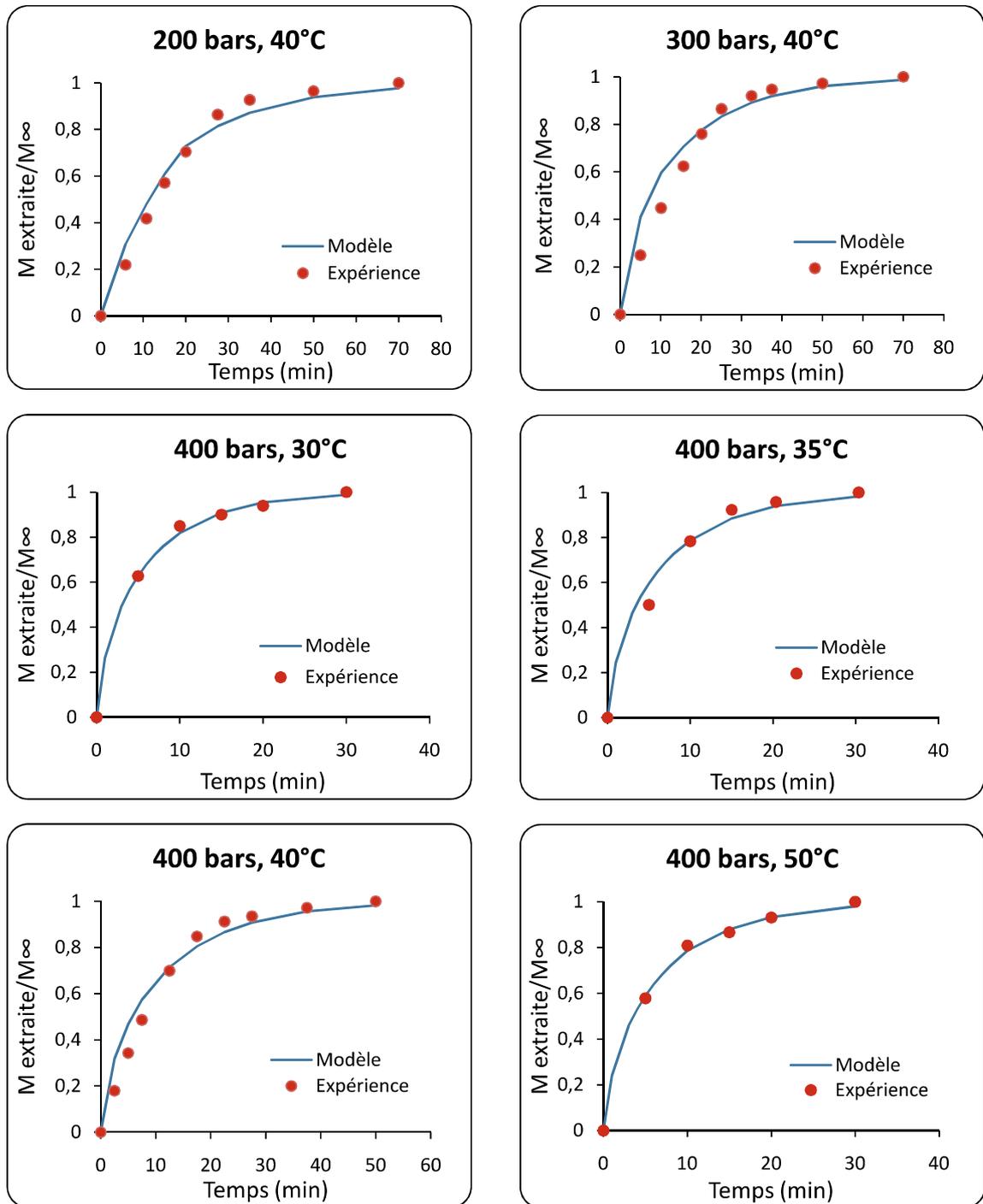


FIGURE 4.2 – Evolution de $M_{\text{extraite}}/M_{\infty}$ expérimental et théorique en fonction du temps "Modèle de diffusion interne et convection à la surface"

L'erreur relative moyenne n'excède pas 16% ; cette erreur peut être expliquée par le fait que la distribution du soluté dans le solide qui n'est pas uniforme, pour cela nous allons appliquer par la suite un modèle qui prend en compte la distribution non homogène du soluté.

4.3.3 Modèle de Sovová

Ce modèle a été développé par Sovová [42] et a été utilisé par de nombreux auteurs, pour représenter l'extraction des huiles essentielles. Il a l'avantage d'utiliser des hypothèses simplificatrices tout en restant très réaliste, ce qui conduit à des solutions analytiques. Il est spécifique aux matrices végétales, dont il rend compte d'un aspect très important lié à la distribution non homogène du soluté.

Hypothèses du modèle

Les équations de ce modèle sont basées sur les hypothèses suivantes :

- L'écoulement est supposé de type piston, dans le lit ;
- La dispersion axiale ainsi que l'accumulation dans le fluide sont négligeable ;
- Le soluté est déposé à l'intérieur des cellules de la plante ou il est protégé par la paroi cellulaire. Une partie de la paroi est détruite par le broyage ainsi une quantité de soluté sera exposé directement au solvant et constituera le soluté facilement accessible. L'autre partie du soluté se trouvant dans les cellules intactes constituera le soluté difficilement accessible.

Equations du modèle et solutions

Avec les hypothèses exposées plus haut, c'est-à-dire : en absence de dispersion axiale et d'accumulation au sein du lit, l'équation générale de bilan, relative au soluté dans le lit (4.6) se réduit à la forme suivante :

$$-\epsilon_l U_z \frac{\partial C_f}{\partial z} = (1 - \epsilon_l) \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad (4.21)$$

Dans le cas où le flux de transfert est exprimé en ($\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$) l'équation précédente est réécrite de la manière suivante :

$$\epsilon_l \rho_f U_z \frac{\partial y}{\partial z} = -\rho_s (1 - \epsilon_l) \frac{\partial x}{\partial t} \quad (4.22)$$

Où y et x représentent les concentrations massiques dans la phase fluide et dans la phase solide respectivement.

Les conditions limites et initiales sont définies par :

$$x(z, t = 0) = x_0 \quad (4.23)$$

$$y(z = 0, t) = 0 \quad (4.24)$$

$$z = h, \frac{\partial y}{\partial z} = 0 \quad (4.25)$$

Où : x_0 (kg/kg matière première) est la concentration initiale dans la phase solide, h est la hauteur totale du lit.

La vitesse de transfert de masse est donnée par les deux expressions suivantes :

$$J(x > x_k, y) = k_f a \rho_f (y^* - y) \quad (4.26)$$

Cette equation décrit la période rapide de l'extraction.

$$J(x \leq x_k, y) = k_s a \rho_s x \quad (4.27)$$

pour la période lente de l'extraction.

Où : J est la vitesse de transfert exprimée en $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$, x_k est la concentration du soluté inaccessible (kg/kg); k_f est le coefficient de transfert dans la phase fluide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); k_s est le coefficient de transfert dans la phase solide ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); a est l'aire interfaciale (m^{-1}); y^* est la solubilité du soluté dans le solvant ($\text{kg soluté}/\text{kg CO}_2$); ρ_f et ρ_s sont les masses volumiques, respectivement, dans le fluide et dans le solide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

D'après ce modèle, une partie du soluté est facilement accessible, et est extrait durant la première période avec une vitesse contrôlée par la diffusion dans le solvant. La deuxième période d'extraction débute quand le soluté (facilement accessible) est entièrement extrait. Au cours de cette étape, la vitesse d'extraction dépend de la diffusion du soluté à l'intérieur du solide [26, 43, 44].

Une période de transition entre l'extraction du soluté facilement accessible et le soluté localisé à l'intérieur est caractérisée par une diminution de la vitesse d'extraction. Les différentes périodes de la solution proposée par Sovová sont représentées par la figure 4.3 [43] :

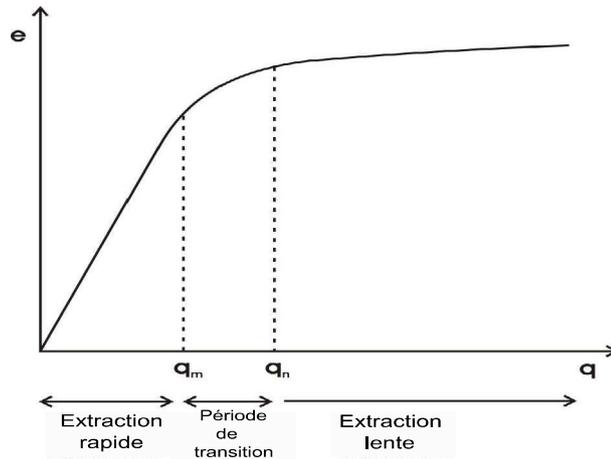


FIGURE 4.3 – Cinétique d'extraction d'après le modèle de Sovová

La solution analytique du modèle proposée par Sovová donnant le rendement exprimé par $e = m_{ext}/m_{charge}$, est exprimée sous la forme suivante :

$$e = \begin{cases} qy^* [1 - \exp(-Z)] & q < q_m \\ y^*[q - q_m \exp(z_w - Z)] & q_m \leq q < q_n \\ x_0 - \left(\frac{y^*}{W}\right) \ln \left\{ 1 + \left[\exp\left(\frac{x_0 W}{y^*}\right) - 1 \right] \exp[W(q_m - q)] \left(\frac{x_k}{x_0}\right) \right\} & q \geq q_n \end{cases} \quad (4.28)$$

Où : q , q_m et q_n représentent respectivement, la quantité totale de solvant à un instant donné et entre le début et la fin de la période de transition et sont calculées à l'aide des expressions suivantes :

$$q = \frac{m_{CO2}}{m_{charge}} \quad (4.29)$$

$$q_m = \frac{(x - x_0)}{(Zy^*)} \quad (4.30)$$

$$q_n = q_m + \frac{1}{W} \ln \left[\frac{x_k + (x_0 - x_k) \exp\left(\frac{Wx_0}{y^*}\right)}{x_0} \right] \quad (4.31)$$

$$\frac{z_w}{Z} = \frac{y^*}{x_0 W} \ln \left[\frac{x_0 \exp[W(q - q_m)] - x_k}{x_0 - x_k} \right] \quad (4.32)$$

Les paramètres adimensionnels, Z et W sont directement proportionnels aux coefficients de transfert externe dans la phase fluide, et dans la phase solide respectivement, et sont donnés par les relations suivantes :

$$Z = \frac{k_f a \rho_f}{\dot{q}(1 - \epsilon_l)\rho_s} \quad (4.33)$$

$$W = \frac{k_s a}{\dot{q}(1 - \epsilon_l)} \quad (4.34)$$

$$\dot{q} = \frac{q}{t} \quad (4.35)$$

Les paramètres de ce modèle sont relativement nombreux et nous pouvons les identifier comme étant : la distribution du soluté dans le solide, exprimé par x_k , la solubilité y^* , et les coefficients de transfert dans le solide et dans le film externe, respectivement, k_s et k_f .

Dans notre cas, nous estimons la solubilité y^* , tandis que x_k , $k_s a$ et $k_f a$ sont ajustés en comparant les résultats expérimentaux à ceux prédits par le modèle.

La méthode utilisée pour l'estimation de la solubilité est le calcul par la pente de la portion linéaire initiale de la courbe reliant la masse extrait à la masse du solvant ($m_{ext}=f(m_{CO_2})$) [5, 26, 31, 33].

Les capacités de transfert dans le solide, $k_s a$ et dans le film externe $k_f a$ ont été ajustés, en utilisant les paramètres Z et W car ils y sont directement proportionnels. La masse initiale du soluté (x_0) présent dans le solide a été déterminée par l'asymptote de la courbe de rendement, elle est donnée par la relation [26] :

$$x_0 = m_{e\infty}/(m_{charge} - m_{e\infty}) = Y_\infty/(1 - Y_\infty) \quad (4.36)$$

La surface spécifique des particules sphériques est déterminée par l'expression suivante :

$$a = \frac{6(1 - \epsilon_t)}{d_p} \quad (4.37)$$

Les paramètres du modèle à savoir Z, W et x_k sont ajustés en minimisant l'erreur entre le rendement expérimental et le rendement calculé, cette erreur est quantifiée par la déviation relative moyenne exprimée par la relation (4.14) précédemment définie.

Résultats de la modélisation

Les résultats des paramètres ajustés sont contenus dans le tableau 4.3, ci-dessous :

Tableau 4.3 - Paramètres ajustés du modèle de Sovová ($Q_{CO_2}=2\text{ml/min}$,
 $d_p=425\mu\text{m}$)

P(bars)	T(° C)	$y^*10^3(\text{kg/kg})$	$x_010^2(\text{kg/kg})$	$x_k10^3(\text{kg/kg})$	$k_f10^6(\text{m/s})$	$k_s10^{10} (\text{m/s})$
400	30	6.3	7.56	6.2	3.34	2.18
400	35	5.2	6.78	1.6	3.80	1.18
400	40	4.7	7.75	0.95	3.99	1.16
400	50	7.5	8.74	0.75	4.55	0.47
300	40	2.9	7.71	0.23	5.29	0.49
200	40	2.6	6.58	0.49	5.42	0.11

La différence entre les valeurs de k_f et k_s est dû au fait que k_s est relié à la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule, et dépend des propriétés de la matière végétale, alors que k_f dépend des conditions opératoires (P et T) et de l'hydrodynamique du lit. Nous remarquons bien que les valeurs de k_f sont similaires à ceux calculées par la corrélation et la résistance externe est plus faible que la résistance

interne (c'est l'étape dominante pour toutes les conditions opératoires).

Le coefficient de transfert externe k_f diminue avec l'augmentation de la pression, ce résultat est dû à l'effet de la viscosité du CO_2 supercritique sur la nature de l'écoulement. Par contre dans la phase solide, k_s augmente et la résistance dans le solide diminue, ceci peut être dû à l'éclatement des particules solides. La température a un effet différent sur ces coefficients. Ainsi, quand la température augmente, k_f augmente. Pour une pression de 400bars, le coefficient de transfert dans la phase solide k_s diminue avec l'augmentation de la température.

Les valeurs du coefficient de transfert de masses externes obtenues par le modèle de Sovová, pour l'extraction supercritique de l'Inule visqueuse sont compatibles avec celles trouvées par Sovová et col [45] dans l'extraction des lipides à partir du poivre noir et Bernardo-Gil et col [46] dans l'extraction de l'huile de gland.

La modélisation des données expérimentales de l'extraction supercritique à partir d'inule visqueuse par le modèle de Sovová est présentée sur les figures 4.4.

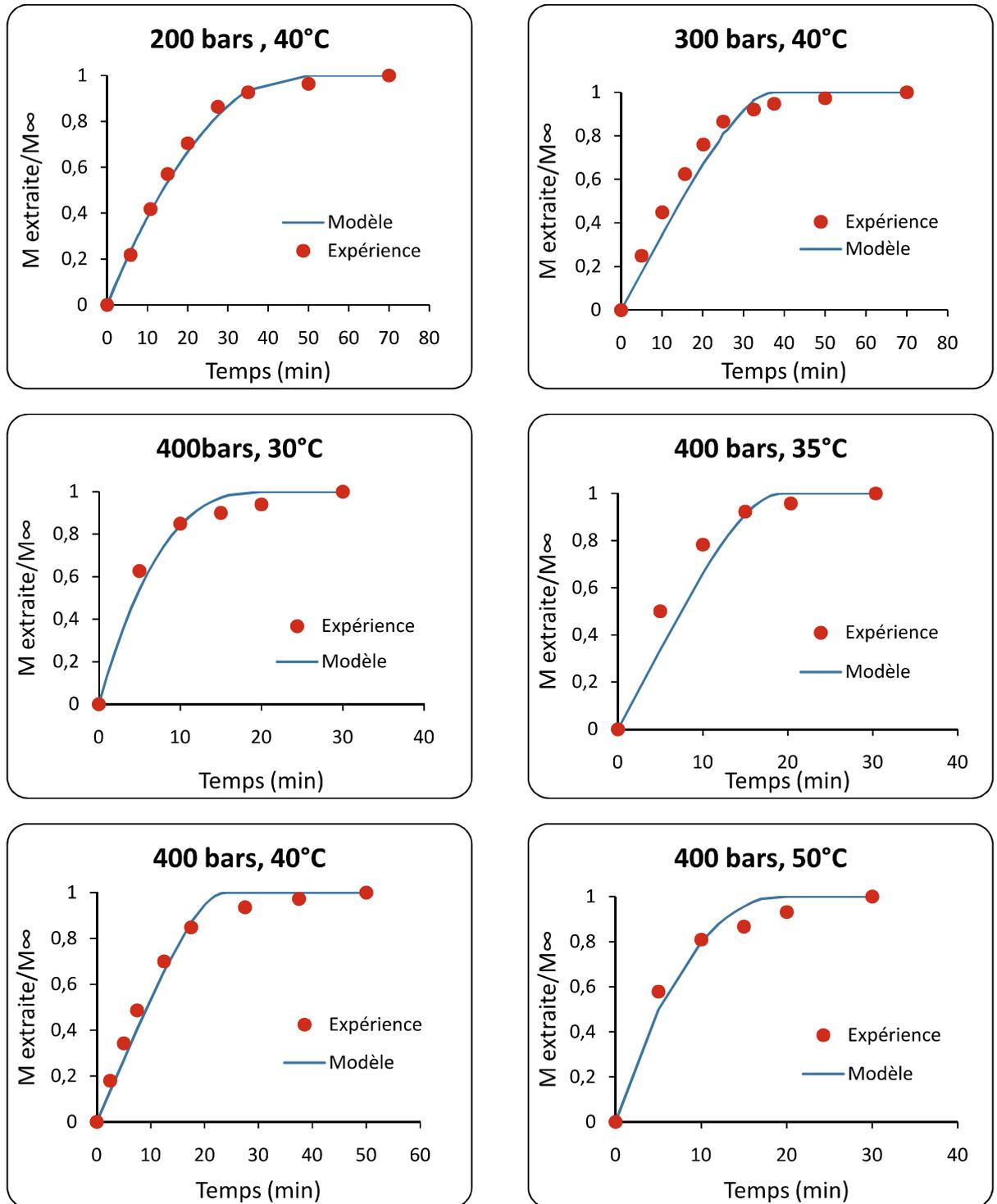


FIGURE 4.4 – Evolution de $M_{\text{extraite}}/M_{\infty}$ expérimental et théorique en fonction du temps "Modèle de Sovová "

Nous remarquons que la solution du modèle ne reproduit pas correctement les résultats expérimentaux des périodes initiale et transitoire, ceci peut être dû aux erreurs émises lors de l'estimation de la solubilité.

Le modèle donne des valeurs surestimées par rapport aux valeurs expérimentales au cours de la période lente (limitation par le transfert de matière interne), ceci peut être dû à la l'hydrodynamique réelle du système qui est différente à celle considérée dans le modèle (écoulement piston parfait), nous pouvons attribuer cette différence à la présence de zones mortes dans le lit ou à la formation de chemins préférentiels du solvant où il a eu peu de contact avec la matrice végétale.

L'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs ajustées mesuré par l'erreur moyenne relative n'excède pas 7.8%, ce qui confirme une bonne concordance entre le processus réel et le modèle.

4.4 Comparaison des résultats des différents modèles

Les résultats comparatifs de la modélisation des données expérimentales de l'extraction supercritique de l'Inule visqueuse sont représentés sur les figures 4.5.

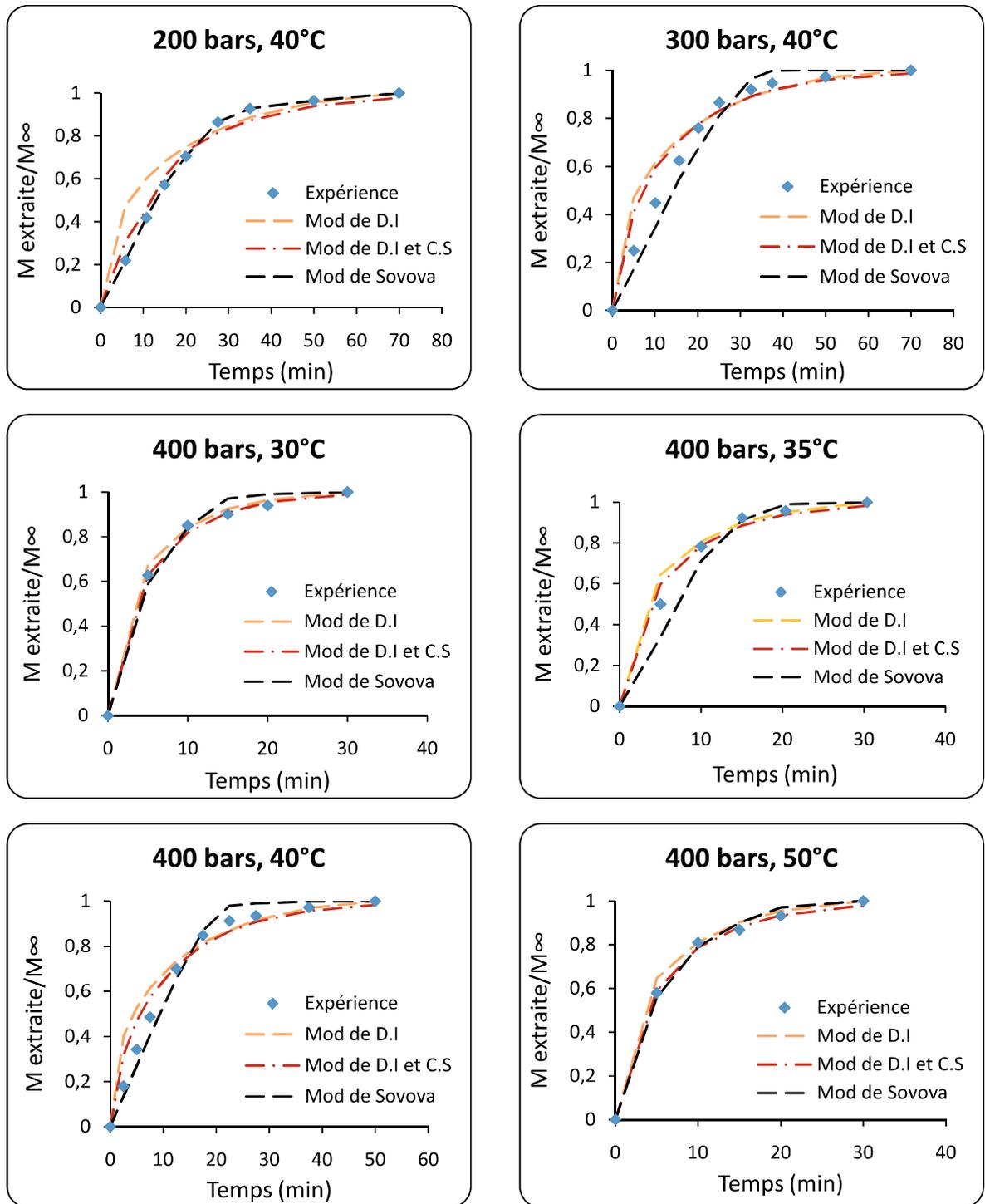


FIGURE 4.5 – Comparaison des résultats entre les différents modèles

D'après ces figures, nous pouvons remarquer que si on considère que le transfert interne comme étant l'étape limitante du processus, les résultats de ce modèle ne sont pas satisfaisants dans la période initiale pour la majorité des expériences. Par contre, si nous faisons intervenir la résistance externe, nous obtenons une meilleure approche ; le modèle de Sovová qui considère en plus la distribution non uniforme du soluté dans la phase solide ne représente pas correctement toutes les étapes de la cinétique d'extraction, la première période est bien représentée lorsqu'on a suffisamment de points expérimentaux.

Nous constatons, d'une manière générale, que les modèles qui intègrent les effets d'écoulement dans le lit et les résistances à la diffusion dans le solide sont plus appropriés.

Le modèle de Sovová qui tient compte des deux effets, cités plus haut, et de la distribution du soluté dans le solide, qui est une particularité très importante aux matrices végétales, nous semble le mieux approprié vu que l'erreur est relativement faible (inférieure à 8%).

Conclusion générale

La modélisation du processus d'extraction par fluide supercritique nécessite plusieurs informations tant sur la phase solide "structure, dimensions, forme,..." que sur la phase fluide "agitation, débit,..."

L'écriture d'un bilan de matière global conduit à des équations différentielles dont la solution est dépendante des conditions aux limites ; ces dernières sont fonction des hypothèses émises pour simplifier le problème et aboutir à un modèle simple.

Dans cette étude, nous avons étudié l'influence des conditions opératoires sur l'extraction supercritique de l'Inule visqueuse pour déterminer les meilleures conditions de récupération de l'extrait.

Dans notre cas, il serait préférable de broyer la matière végétale avant l'extraction pour augmenter la surface d'échange ; le débit du solvant a une influence sur le temps de l'extraction, en effet une quantité élevée du CO₂ supercritique permet de diminuer la période d'extraction.

Il serait mieux aussi de travailler à des températures proches de la température critique du solvant et sous des pressions où une extraction sélective du soluté est obtenue.

Nous avons aussi modélisé la cinétique d'extraction supercritique afin de prédire le comportement du système qui est une étape préliminaire avant le dimensionnement et la mise en oeuvre industrielle du procédé.

Nous constatons que si on considère que le transfert interne comme étant l'étape limitante du processus, les résultats de ce modèle ne sont pas satisfaisants dans la période initiale pour la majorité des expériences, cela peut être attribué au fait que le modèle ne tient pas compte d'une phase préliminaire de limitation par la solubilité.

Par contre, si nous faisons intervenir la résistance externe, nous obtenons une meilleure approche ; le modèle de Sovová qui considère en plus la distribution non uniforme du soluté dans la phase solide ne représente pas précisément toutes les étapes de la cinétique d'extraction même si l'erreur relative moyenne est faible ; d'après nous, l'incertitude dans l'estimation de la solubilité qui est dûe au nombre limité de points expérimentaux rend le réajustement moins précis.

Bibliographie

- [1] P.Mafarat, E.Belaid, Génie industriel alimentaire, Tome 1, Ed Tech et Doc ; Lavoisier, Paris(1992).
- [2] D.A.Skoog, F.J.Holler, T.A.Nieman, Principes d'analyse instrumentale 1st edition, De Boeck Diffusion s.a, 2003.
- [3] M.Perrut, Extraction par fluide supercritique. Techniques de l'ingénieur J2770, 10 mars 1999.
- [4] J.C.Samvura, A.Totté, Utilisation du CO₂ supercritique dans le domaine agro-alimentaire. Pôle Technologique Agro-Alimentaire asbl-Newsletter n°10, 2006.
- [5] P.Penchev, Etude des procédés d'extraction et de purification de produits bioactifs à partir de plantes par couplage de techniques séparatives à basse et haute pressions, Thèse de Doctorat, Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2010.
- [6] B.Calvignac, Mise au point de méthode de caractérisation de binaires en milieu CO₂ supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques, Thèse de Doctorat, Génie des Procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- [7] M.F.GASC, Synthèse de carbonates de dialkyle à partir d'alcools et de dioxyde de carbone supercritique, Thèse de Doctorat, Sciences des Agroressources, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2009.

- [8] I.Bour, E.Ronvoisé, Le devenir du CO₂ après injection dans les aquifères profonds, Université Claude Bernard Lyon1, Avril 2003(google documents).
- [9] E.Ziemons, Etude en temps réel du processus d'extraction de la Tagitinine C en fonction des caractéristiques physico-chimiques du CO₂ supercritique à l'aide de fibres optiques couplant un spectrophotomètre IRTF à un extracteur à fluide supercritique, Thèse de Doctorat, université de Liège, Faculté de Médecine 2007.
- [10] A.Rustenholtz Farawila, Supercritical fluid extraction : spectroscopic study of interactions comparison to solvent extraction, Thèse de Doctorat, Strasbourg, 2005.
- [11] C.Nikitine, C.Crampon, O.Boutin, E.Badens, Extraction d'huile microalgale par CO₂ supercritique : Influence des paramètres opératoires sur les rendements d'extraction, France 2009 (WWW.lgasud.fr).
- [12] U.SalgIn, O.Döker, A.Callmll, Extraction of sunflower oil with supercritical CO₂ : Experiments and modeling. Journal of Supercritical Fluids 38(2006) 326-331.
- [13] L.Wang, C.L.Weller, V.L.Schlegel, T.P.Carr, S.L. Cuppett, Supercritical CO₂ extraction of lipids from grain sorghum dried distillers grains with solubles. Bioresource Technology, 99(2008), 1373-1382.
- [14] L.T.Danh, R.Mammucari, P.Truongc, N.Foster, Response surface method applied to supercritical carbon dioxide extraction of *Vetiveria zizanioides* essential oil. Chemical Engineering Journal, 155(2009), 617-626.
- [15] C.Marvillet, Applications industrielles du froid. Techniques de l'ingénieur, BE 9756, 10 octobre 2001.
- [16] J.Leybros, P.Fremeaux, Extraction solide-liquide-Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur(traité Génie des procédés), J 2780, 10 septembre 1990.

- [17] E.Reverchon, I.De Marco, Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. J.of Supercritical Fluids, 38(2006), 146-166.
- [18] J.Sunarso, S.Ismadji, Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction :A review. Journal of Hazardous Materials, 161(2009), 1-20.
- [19] R.E.Treybal, Mass transfer operation, 3^e Ed, Mc Graw-Hill, New York, 1980.
- [20] M.Rakib, M.Stambouli, J.P.Moulin, D.Pareau, Cinétique du transfert de matière entre deux phases. Techniques de l'ingénieur, J1075, 10 juin 2008.
- [21] W.K.Lewis, W.G.Withman, Industrial engineering chemical, 1924
- [22] R.Higbie, Trans AICH.E.Journal, 31(1935), 365.
- [23] P.V.Danckwerts, Industrial engineering chemical,E.J.1, 456(1955), 456.
- [24] J.Crank, The Mathematics of Diffusion, 1st Ed, Clarendon press, Oxford, London 1956, 42-95.
- [25] Site web : <http://www.medecine-integree.com/attachments/882Inula%20viscosa.pdf>.
- [26] O.Bensebia, Extraction supercritique des huiles essentielles Détermination expérimentale et modélisation, Thèse de Doctorat, Spécialité chimie physique, USTHB, Alger, 2009.
- [27] I.E.Haoui, Extraction et valorisation des huiles essentielles de l'*Inula viscosa*L., Thèse de magister, Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique Alger, mai 2011.
- [28] H.K.Kiriamiti, E.Rascol, A.Marty, J.S.Condoret, Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide. Chemical Engineering and Processing, 41(2001), 711-718.

- [29] S.Zhang, Y-G.Zu, Y-J.Fu, M.Luo, W.Liu, J.Li, T.Efferth, Supercritical carbon dioxide extraction of seed oil from yellow horn (*Xanthoceras sorbifolia Bunge.*) and its anti-oxidant activity. *Bioresource Technology*, 101(2010), 2537-2544.
- [30] S.Zarinabadi, R.Kharrat, A.Vaziri Yazdi, Extraction of oil from canola seeds with supercritical carbon dioxide : Experimental and Modeling. *Journal of American Science*, 6(2010), 368-373.
- [31] I.Papamichail, V.Louli, K.Magoulas, Supercritical fluid extraction of celery seed oil. *Journal of Supercritical Fluids*, 18(2000), 213-226.
- [32] B.C.Roy, M.Goto, T.Hirose, Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide : Experiments and Modeling. *Ind.Eng.Chem.Res*, 35(1996), 607-612.
- [33] B.Bozan, F.Temelli, Extraction of Poppy Seed Oil Using Supercritical CO₂. *Journal of Food Science*, 68(2003), 422-426.
- [34] S.Gökhan Özkal, Supercritical carbon dioxide extraction of apricot kernel oil. the department of food engineering, THE MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY, march 2004.
- [35] A.C.Kumoro, M.Hasan, H.Singh, Extraction of sarawak black pepper essential oil using supercritical carbon dioxide. *The Arabian Journal for Science and Engineering* 35(2010), 7-16.
- [36] R.L.Mendes, A.D.Reis, A.P.Pereira, M.T.Cardoso, A.F.Palavra, J.P.Coelho, Supercritical CO₂ extraction of γ -linolenic acid (GLA) from the cyanobacterium *Arthrospira (Spirulina) maxima* : experiments and modeling. *Chemical Engineering Journal*, 105(2005), 147-152.
- [37] B.E.Poling, J.M.Prausnitz, J.P.O'Connell, *The properties of gases and liquids*, fifth edition 2004.

- [38] R.Montero- Vázquez, J.Cota-Galán, A.Roselló-Segado, F.J.González-Vila, Kinetics of the extraction of pyrene using carbon dioxide in dense phase. *Chemosphere*, 53(2003), 789-793.
- [39] C-S.Tan, S-K.Liang, D-C.Liou, Fluid-Solid Mass Transfer in a Supercritical Fluid Extractor. *The Chemical Engineering Journal*, 38(1988), 17-22.
- [40] N.Wakao, T.Funazkri, Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 33(1978), 1375-1384.
- [41] D.Mongkholkhajornsilp, S.Douglas, P.L.Douglas, A.Elkamel, W.Teppaitoon, S.Pongamphai, Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds - a modelling study. *Journal of Food Engineering*, 71(2005), 331-340.
- [42] H.Sovová, Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂-I. Modelling of extraction curves. *Chemical Engineering Science*, 49(1994), 409-414.
- [43] K.Rochová, Effect of plant structure modification and natural convection in solvent on the rate of supercritical extraction, Thèse de Doctorat, Institute of Chemical Technology, Prague 2008.
- [44] M.G.Bernardo-Gil, M.Casquilho, Modeling the supercritical fluid extraction of Hazelnut and Walnut oils. *AICHE, Wiley Interscience*, 53(2007), 2980-2985
- [45] H.Sovová, J.Jez, M.Bártllová, J.Stéastová, Supercritical carbon dioxide extraction of black pepper. *J.Supercrit.Fluids*, 8(1995), 295-301.
- [46] M.G.Bernardo-Gil, I.M.G.Lopes, M.Casquilho, M.A.Ribeiro, M.M.Esquível, J.Empis. Supercritical carbon dioxide extraction of acorn oil. *J.of Supercritical Fluids*, 40(2007), 344-348.