

7/04

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie Chimique

PROJET DE FIN D'ETUDE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DUPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE
CHIMIQUE

MODELISATION DE TRANSFERT DE
MATIERE LORS DE L'EXTRACTION DES
ESSENCES DES GRAINES DE CORIANDRE
PAR L'ETHANOL ET LE BINAIRE
ETHANOL-EAU

Dirigé par :

Dr E.H.BENYOUCEF
Dr S.CHARCHARI

Etudié par :

Mr F.KOLIAI

Promotion : Juin 2004

E.N.P, Avenue Hacén BADI El harrach Alger

تتميط نقل المادة عند عملية استخراج الزيت بذور الكسبرة بالإيتانول والثنائي إيتانول-ماء.

هذا العمل يتمثل في دراسة حركية استخلاص زيوت الكسبرة بواسطة محلولين: إيتانول وثنائي إيتانول-ماء بتركيز 75% للإيتانول. إن عملية الاستخلاص في حمولة مبعثرة سمحت لنا بمتابعة تزايد تركيز المستخلص في السائل بدلالة الزمن حتى التوازن. الاستخلاص الكامل لبذور الكسبرة باستعمال طريقة المهد الثابت سمح لنا بتحديد التركيز الأولي في البذور الكسبرة. وأخيراً من أجل تتميط نقل المادة لجملة جسم صلب - سائل، استعملنا الطريقتين: طريقة الحل العددي للمعادلات التفاضلية التي تعبر عن نقل المادة باستعمال برنامج EXDIF، والطريقة المعتمدة على حلول المعادلات التفاضلية لنقل المادة. ومن جهة أخرى تم استعمال طريقتين لإيجاد معامل الانتشار اعتماداً على النتائج المتحصل عليها.

الكلمات المفتاحية: بذور الكسبرة، الاستخلاص صلب-سائل، معامل الانتشار.

Résumé :

Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'essence de coriandre par l'éthanol et le binaire éthanol-eau

Ce travail présente une étude menée sur la cinétique d'extraction des essences de coriandre par l'éthanol et le binaire éthanol-eau à 75% en éthanol. L'extraction en phase dispersée nous a permis de suivre l'évolution de la concentration, en fonction du temps, de l'extrait dans phase liquide jusqu'à l'équilibre.

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

Afin de modéliser le transfert de matière des systèmes solide-liquide étudiés, deux méthodes ont été utilisées: résolution analytique des équations de transfert de matière et la résolution numérique par le logiciel « EXDIF ». Les coefficients de diffusion apparents ont été déterminés par ces deux méthodes, sur la base des données expérimentales.

Mots clés: graines de coriandre, extraction solide-liquide, coefficient de diffusion

Abstract:

Mass transfer modeling during the coriander seeds essence extraction by the ethanol and the binary ethanol-water

This work present the results of kinetic study of coriander seeds essence extraction by the ethanol and the binary ethanol-water at 75% of ethanol. The batch extraction allowed us to follow the extract concentration evolution in liquid phase, versus time, until the equilibrium state.

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

In order to model the solid-liquid system mass transfer, two methods were used: analytical resolution of masse transfer differential equations and numerical resolution by the "EXDIF" logical. The diffusion coefficients were determinate by the two methods using experimental data.

Keys words: coriander seeds, solid-liquid extraction, diffusion coefficient.

Médicaces

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Je dédie ce modeste travail à :

- *mes chers parents*
- *mes frères et sœurs*
- *mon oncle et mes tentes*
- *mes cousins*
- *mes amis, surtout celui qui supporte la
juventus*

Remerciements



Cette étude a été réalisée au Département Génie chimique de l'école nationale polytechnique d'Alger sous la direction de Madame CHARCHARI et de Monsieur BENYOUSSEF.

Je tiens à remercier mes promoteurs : Monsieur BENYOUSSEF et Madame CHARCHARI, maîtres de conférences à l'école nationale polytechnique, pour leurs grande disponibilité, leurs patience et surtout pour avoir su m'accorder leurs confiance. Leurs rigueurs scientifiques et leurs soucis de la perfection m'ont énormément apporté tant sur le plan professionnel qu'humain.

Je tiens également à remercier Monsieur le professeur C.E.CHITOUR pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

Je remercie vivement Madame DERRICHE et Mademoiselle BOUTEKDJERET, maîtres de conférences à l'école nationale polytechnique pour avoir accepté de juger ce travail et de me faire le privilège de faire parties de ce jury.

Je tiens à remercier aussi mes collègues de département génie chimique, avec qui j'ai eu plaisir à travailler, surtout A.AOUANE et A.BOUFASSA.

Introduction	1
CHAPITRE I : La matière végétale	
I.1.Historique.....	2
I.2.Déscription.....	2
I.3.Culture et récolte.....	3
I.4.Composition chimique.....	4
I.5.Localisation de l'huile essentielle dans le fruit de coriandre.....	5
I.6. Usage des essences de coriandre.....	5
I.7. Travaux antérieures.....	6
CHAPITRE II. Extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol et par le binaire éthanol-eau	
II.1. Extraction solide –liquide.....	7
II.1.1.Extraction par solvants volatils.....	8
II.1.2.Facteur intervenants dans l'extraction solide-liquide	9
II.1.2.1. Nature et état du solide et du soluté.....	9
II.1.2.2. Nature du solvant.....	9
II.1.2.3. Température.....	10
II.1.2.4. Degré d'agitation.....	10
II.1.2.5 Le taux d'humidité.....	10
II.1.2.6 Durée d'extraction	10
II.1.2.7. Hydromodule.....	10
II.2.Définition des systèmes solide liquide étudiés.....	11
II.2.1.La phase solide.....	11
II.2.1.1. Théorie d'échantillonnage.....	11
II.2.1.2. Procédure.....	11
II.2.1.3. Diamètre moyen et sphéricité des graines.....	12
II.2.1.4. Détermination de la masse volumique des graines de coriandre	12
II.2.2. La phase liquide.....	13
II.2.2.1.L'éthanol.....	13
II.2.2.2.Le binaire éthanol-eau.....	13
II.2.3.Le soluté.....	13

II.3.Extraction de l'essence de graines de coriandre en charge dispersée.....	13
II.3.1.Déscription de l'appareillage.....	14
II.3.2.Protocole expérimental.....	14
II.3.3.Résultats et interprétations.....	16
II.3.3.1.Extraction par l'éthanol.....	16
II.3.3.2.Extraction par le binaire éthanol-eau.....	17
II.4. Extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant.....	18
II.4.1. Extraction par l'éthanol.....	18
II.4.1.1.Déscription de l'appareillage.....	18
II.4.1.2.Mode expérimental.....	18
II.4.1.3.Résultat et discussion.....	20
II.4.2. Extraction par le binaire binaire éthanol-eau.....	20
II.4.2.1.Déscription de l'appareillage.....	20
II.4.2.2.Mode opératoire.....	21
II.4.3.3.Résultats et discussions.....	23

C HAPITRE III : Modélisation de transfert de matière solide-liquide

III.1.Introduction.....	24
III.2.Notions théoriques sur le transfert de matière entre phases.....	24
III.2.1.Théorie de doubles films.....	24
III.2.2.Théorie de la pénétration.....	25
III.2.3.La couche limite.....	26
III.3.Diffusion dans des solides poreux.....	26
III.4.Présentation du modèle.....	26
III.4.1.Bilan de matière.....	27
III.4.2.L' équation de continuité dans le cas d'une sphère.....	29
III.4.3.Conditions aux limites.....	30
III.5. Résolution des équations de transfert de matière.....	30
III.6.Application des modèles.....	32
III.6.1.Résolution numérique au moyen d'un logiciel EXDIF.....	32
III.6.2.Application du modèle donnant le transfert solide-liquide.....	33
III.6.2.1.Evolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps.....	33

Introduction



Les essences de coriandre obtenues lors de leurs extraction par solvant volatil sont utilisées dans divers domaines de l'industrie : en agro-alimentaire, en cosmétologie et en pharmacie.

C'est dans ce contexte, que nous nous sommes intéressés à la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction solide-liquide des essences de coriandre en utilisant deux solvant différents, tels l'éthanol et le binaire éthanol-eau à 75% en éthanol.

Ce travail est constitué de trois chapitres, dont le premier a été consacré à la description de la matière végétale utilisée et aux travaux antérieures effectués sur cette espèce. Le deuxième chapitre porte sur l'étude de la cinétique d'extraction par les deux solvants précités.

Le troisième chapitre traite de la modélisation du transfert de matière solide-liquide. A cet effet, deux modèles ont été développés afin de décrire au mieux le processus de transfert de matière lors de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol et le binaire éthanol-eau.

Ainsi, pour la résolution numérique des équations de transfert, le logiciel EXDIF a été utilisé, après l'avoir adapté à nos mesures expérimentales.

Par ailleurs, nous avons appliqué les solutions analytiques simplifiées des équations de transfert de matière dans une sphère à nos deux systèmes solide-liquide pour la simulation de la cinétique d'extraction. Notons que les deux méthodes ont permis d'atteindre le coefficient de diffusion apparent dans le solide.

I.1.Historique

La coriandre (*Coriandrum sativum L.*), est d'origine incertaine, on ne sait pas encore, si elle est de Moyen Orient, de Caucase ou du bassin méditerranéen. Les graines de coriandre sont parmi les plus anciennes épices connues ; elles ont été cultivées en Egypte il y a 3500 ans. On en retrouve la trace en Grèce, vers 1400 avant notre ère, où elles étaient utilisées comme médicament [1]. Les romains connaissaient déjà ses propriétés antimycotiques et antibactériennes. La coriandre calme les inflammations, stimule la digestion et dénoue les crampes. La phyto-œstrogène qu'elle contient en est un aphrodisiaque. [2]

I.2.Description

La coriandre (Figure I.1) est une plante annuelle, à racines pivotantes, appartenant à la famille des Ombellifères. Elle peut atteindre jusqu'à 1.4 m de hauteur. Ses feuilles sont pointues et ses fleurs sont de petites ombelles blanches ou mauve pâle. [3] La graine (Figure I.2.), fruit caractéristique de coriandre appelé schizocarpe, est ronde et petite, son diamètre varie de 3 à 5 millimètres. Sa couleur est jaune brunâtre à jaune paille, suivant les variétés. La graine contient plus de 0.7% d'huile essentielle.

La coriandre possède des propriétés carminatives, stomachiques et excitantes. Elle est indiquée dans les digestions pénibles, les spasmes et les fatigues nerveuses. Elle est aussi utilisée dans la synthèse de vitamine A [4].

I.3.Culture et récolte

Cette plante pousse dans toutes les régions tempérées. Elle préfère les sols sains, compacts, qu'ils soient sableux ou argileux, mais aussi des sols calcaires, perméables, frais, bien préparés et ensoleillés. On la trouve aussi dans des terrains acides. [4]

La culture est influencée principalement par le site de location, précisément la latitude. Il a été rapporté que dans un froid extrême et une courte saison de végétation, on obtient un bon rendement en huile volatile. On récolte les graines en Août et Septembre, dès qu'elles sont mûres avec un rendement allant de 120 à 1700 kilogrammes par hectare. La saveur se développe au séchage à l'issue duquel la teneur en eau n'excède pas 12%.

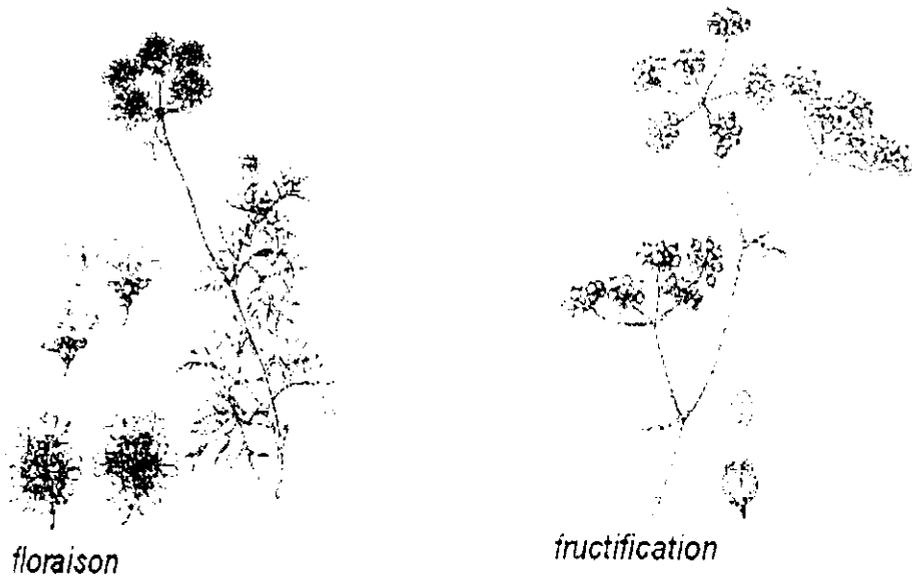


Figure I.1 : Vue d'ensemble du *Coriandrum sativum* L.

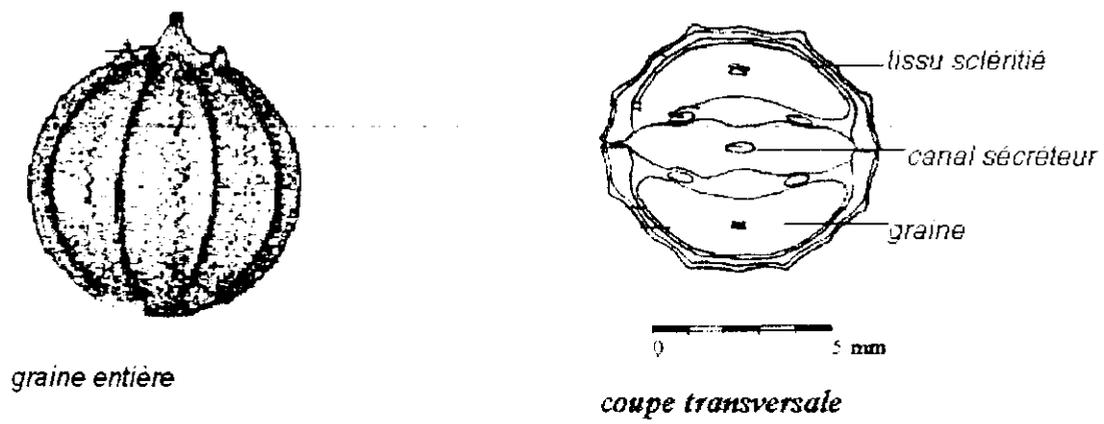


Figure I.2. Fruit de coriandre [3]

I.4. Composition chimique

La graine de coriandre contient de l'eau, des protéines, des fibres, de l'amidon, des sucres, des minéraux, des lipides et de l'huile essentielle. A titre d'exemple, nous présentons dans le tableau I.1 ci-dessous, la composition de cette graine rapportée par Gildemeister & Hoffmann en 1931. [3]

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

<i>Composés</i>	<i>Pourcentage</i>
<i>Eau</i>	<i>11.37</i>
<i>Protéines</i>	<i>11.49</i>
<i>Lipides</i>	<i>19.15</i>
<i>Fibres</i>	<i>28.43</i>
<i>Amidon</i>	<i>10.53</i>
<i>Pentosane</i>	<i>10.29</i>
<i>Sucres</i>	<i>1.92</i>
<i>Constituants minéraux</i>	<i>4.98</i>
<i>Huile essentielle</i>	<i>0.84</i>

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

Tableau 2 : Composition de l'huile essentielle et des lipides contenues dans le fruit de coriandre d'Allemagne en 1995. [3]

Huile essentielle			Lipides	
Composés	Teneur, %	Composés minoritaires - %2	Composés	Teneur, %
Linalol	67.7	β -pinène		
α -pinène	10.5	Camphène		
γ -terpène	9.0	Myrcène	Acide pétrosilinique	68.8
γ -acétate de géranyle	4.0	Limoène	Acide linoléique	16.6
Camphre	3.0	<i>p</i> -thymol	Acide oléique	7.5
Géranol	1.9	Dipentène	Acide palmitique	3.8
		α -terpinène		
		Bornéol		

Le linalol est le constituant majoritaire de l'huile essentielle, avec 67.7%, alors que l'acide pétrosilinique prédomine dans la partie lipidique.

1.5. Localisation de l'huile essentielle dans le fruit de coriandre

La biosynthèse des constituants de huile essentielles de coriandre se fait dans deux sortes de canaux, les uns, périphériques disparaissent lorsque le fruit est mûr, alors que les autres, internes, apparaissent au cours de la maturation.

Certains composés oxygénés se forment dans les canaux périphériques, tandis que les alcools et les terpènes sont élaborés dans les canaux internes. L'accumulation du linalol est achevée quand les fruits sont mûrs. [cité par 5]

1.6. Usage des essences de coriandre

Les essences de coriandre trouvent une utilisation dans les industries alimentaires, en pharmacie et en parfumerie. Elles sont utilisées comme condiment et lors de la fabrication de certaines liqueurs. [6]

I.7. Travaux antérieurs

La composition chimique de l'huile essentielle issue du fruit de coriandre a donné lieu à de nombreuses études, en raison de ses multiples applications dans les domaines les plus variés cités auparavant. La présence de linalol en proportion élevée, allant de 70% à 75% voir 83%, dans l'extrait obtenu par CO₂ supercritique, a été signalée. [Cité par 7]

Des travaux menés sur la composition chimique de l'huile essentielle du coriandre à différents stades de maturité ont montré que la maturité des graines est un paramètre déterminant pour le rendement et la qualité de l'huile essentielle et le linalol s'accumule progressivement dans le fruit au fur et à mesure de leur maturation. [8]

Des travaux récents réalisés au département de Génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, ont concerné la modélisation de transfert de matière lors de l'extraction par le méthanol des essences des graines de coriandre de différents taux d'humidité, à l'aide de deux fonctions : cinétique et standard. Le coefficient de diffusion déterminé par la fonction standard, pour des graines de taux d'humidité naturel s'est avéré nettement inférieur à ceux obtenus avec des graines humidifiées. Par ailleurs, il a été constaté que l'ajout d'eau modifie la structure du solide et que cette modification est indépendante de la quantité d'eau absorbée par les graines. [9]

D'autres travaux ont porté sur la détermination de coefficient de diffusion lors de l'extraction par le méthanol des essences de graines de coriandre entières et broyées. Le coefficient de diffusion apparent a été déterminé par résolution numérique et analytique des équations de transfert de matière. Il a été montré qu'il varie en fonction de la taille des particules solides et présente un maximum. Les auteurs attribuent cette variation à la répartition non uniforme des différentes parties du substrat végétal dans les classes granulométriques étudiées. [10]

Enfin, une étude menée sur la cinétique de l'extraction des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol-eau à différentes concentrations, a montré que, plus la teneur en eau dans le binaire augmente, plus élevée est la concentration du soluté dans la phase liquide. La contribution de l'éthanol sur cette concentration a été trouvée significative pour des compositions du binaire allant de 90% à 98,5%, en éthanol, et négligeable pour des compositions en éthanol, allant de 0 à 75% dans le binaire. [7]

Principaux symboles et notations utilisés dans le Chapitre II

<i>Symbole</i>	<i>Unité</i>	<i>Définition de la grandeur</i>
d_{20}^{20}	—	Densité à 20°C
t	<i>s</i>	Temps
C_0	<i>kg/kg</i>	Teneur initiale de soluté dans le solide
$C_l(t)$	<i>kg/m³</i>	Concentration du soluté dans la phase liquide
R	<i>m</i>	Rayon moyen de la particule
T_e	°C	Température d'ébullition
η_D^{20}	—	Indice de réfraction
ρ_r	<i>kg/m³</i>	Masse volumique des graines de coriandre

II. Extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol et par le binaire éthanol-eau

II.1.Extraction solide-liquide

L'extraction solide liquide, encore appelée extraction par solvant, est une opération de transfert de matière destinée à séparer les principes solubles d'un substrat solide par leur diffusion dans un solvant. En règle générale, la phase noble est constituée par la solution d'extrait tandis que la phase insoluble constitue le résidu. [11]

Quel que soient les constituants contenus dans le solide, ceux-ci ne sont jamais totalement insolubles dans un solvant donné et à côté du produit désiré, on entraîne souvent d'autres produits. Il est impossible d'obtenir la séparation d'un seul constituant et ceci quelque soit le solvant utilisé. [12]

L'extraction solide-liquide est réalisée, en principe, par contact intime du solide avec le solvant suivi d'une séparation mécanique de la solution et le solide. Toutefois, une certaine quantité de solution est retenue dans le solide, ce qui oblige parfois à procéder à des lavages ou à l'opération nommée désolvatisation, consistant à chasser, par évaporation, le solvant imbibant le résidu. [12]

L'extraction solide-liquide est une opération de transfert ou d'échange de matière entre deux phases. Ce transfert exige certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène, c'est-à-dire vitesse de transfert ou vitesse d'extraction, pour définir un appareil d'extraction. Cette vitesse d'extraction résultante est régie par trois processus élémentaires de l'échange de matière :

- La dissolution du soluté au sein des particules par le solvant
- La diffusion de la solution
- La diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante du solvant [12]

Cette vitesse résultante est régie par trois processus élémentaires de l'échange de matière, mis en évidence par Angelidis, dans le cas de l'extraction solide liquide des oléagineux
Cité par [13]

- Imbibition et dissolution de l'huile de surface, qui est une étape rapide, basée sur la théorie du transfert de matière en phase liquide.
- Diffusion de l'huile à l'intérieur des pores : suivant la dimension de ces derniers : celle-ci pourrait être soit : convective, libre ou empêchée.
- Et enfin, transfert du soluté vers la masse restante du solvant : cette étape sera influencée par la vitesse d'écoulement du solvant dans les espaces vides restant des pores capillaires. C'est l'étape la plus lente durant laquelle l'écoulement impose la vitesse et non la diffusion.

De plus, l'extraction solide-liquide est influencée, à la fois par des paramètres thermodynamiques (température, pression, débit, ...etc) et par des paramètres cinétiques (durée de traitement, vitesse de cheminement du solvant à l'intérieur de la matrice du solide,....etc). Dans de nombreux cas, le soluté n'est pas distribué de façon homogène dans les pores du solide. Alors qu'une fraction de l'extrait se trouve très accessible, elle est donc extraite en priorité. L'extraction du reste du soluté est limitée à la fois par sa solubilité et sa diffusion dans le solide. [14]

II.1.1.Extraction par solvants volatils

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

Ce procédé d'extraction est, de nos jours, le moyen le plus efficace pour obtenir des huiles végétales et animales. Obtenus dans des conditions moins agressives, les extraits récupérés par cette technique restituent plus fidèlement que les huiles essentielles l'odeur des plantes et la conservent plus longtemps grâce aux antioxydants et aux fixateurs naturels d'odeurs qu'ils renferment. [15]

II.1.2. Facteurs intervenant dans l'extraction solide-liquide [16]

Les principaux facteurs intervenant dans l'extraction solide-liquide sont :

II.1.2.1. Nature et état du solide et du soluté

La nature et l'état physique du solide et du soluté ont une importance déterminante pour le transfert de matière. Le soluté contenu dans ces corps est réparti plus ou moins régulièrement à des teneurs variables dans le solide.

Au début de l'extraction, le solvant dissout le soluté situé à la surface, en laissant un solide poreux. Il pénètre ensuite cette couche extérieure avant d'atteindre le soluté situé en profondeur. Son cheminement devient de plus en plus difficile et se traduit par une diminution de la vitesse d'extraction.

Le soluté dans les matières végétales est généralement occlus dans des cellules d'où il est extrait par un mécanisme de dialyse ou de diffusion capillaire à travers les parois cellulaires.

II.1.2.2. Nature du solvant [16,17]

Le choix du solvant d'extraction doit tenir compte des critères suivants:

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

Les principaux solvants utilisés sont l'eau, les alcools (méthanol, éthanol), et de moins en moins les hydrocarbures (hexane) et les solvants halogénés.

II.1.2.3. Température

L'élévation de la température permet généralement l'accroissement de la solubilité et de la diffusivité du soluté et la diminution de la viscosité de la solution. Elle est limitée par les risques d'extraire des composés nuisibles, et par les risques de dégradation thermique du soluté.

II.1.2.4. Degré d'agitation

L'agitation mécanique des particules dans le solvant qui permet leur maintien en suspension et l'homogénéisation du milieu à un effet toujours favorable sur l'opération d'extraction.

II.1.2.5. Taux d'humidité du solide

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

II.1.2.6. Durée d'extraction

Il est conseillé d'arrêter l'extraction à l'instant où le rendement en produit de meilleure qualité soit maximal.

II.1.2.7. Hydromodule

L'hydromodule, h , est le rapport entre le volume du solvant et la masse de solide à extraire. Il est exprimé en m^3/kg .

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

II.2. Définition des systèmes solide-liquide étudiés

II.2.1. La phase solide

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

Le lot de graines a subi au préalable un échantillonnage selon la méthode d'usage [18], dans le but d'utiliser des échantillons représentatifs de la population mère pour l'ensemble des essais d'extraction.

II.2.1.1 Théorie d'échantillonnage

Nous souhaitons toujours, en pratique, pouvoir tirer des conclusions valides à propos de groupes étendus ou d'objets. Au lieu de considérer le groupe en entier, dit population, nous sommes conduits à n'envisager qu'une petite partie de celui-ci que nous appelons échantillon. Nous le faisons dans le but d'établir certains faits concernant la population, à partir de résultats obtenus en étudiant l'échantillon ; c'est le procédé d'inférence statistique et le processus de choix de l'échantillon ou l'échantillonnage.

Afin que les conclusions de la théorie de l'échantillonnage et de l'inférence statistique soient valables, les échantillons choisis doivent être représentatifs de la population.

Pour obtenir un échantillon représentatif, on procède à un échantillonnage aléatoire, ce qui revient à considérer que chaque élément de la population a la même chance d'appartenir à un échantillon donné [19].

II.2.1.2. Procédure

Prenons une masse de matière végétale contenant des graines dont la granulométrie n'est pas toujours homogène. Lors de leur conditionnement, ces graines vont se répartir par ordre de masse et de diamètre de façon à ce que les grosses se mettent en haut, les petites avec la poudre en bas et les moyennes au milieu.

Pour avoir une masse ou un échantillon représentatif, qui regroupe les différents diamètres de graines et en se basant sur la théorie de l'échantillonnage décrite précédemment,

on doit tout d'abord homogénéiser la masse globale, puis procéder à l'échantillonnage de la façon suivante :

- Tracer sur un papier de grandes dimensions, un carré et verser sur sa surface la masse globale de graines de coriandre bien mélangée.
- Mélanger bien cette masse et l'étaler sur toute la surface du carré,
- Diviser cette masse en deux masses identiques représentant chacune la somme des deux triangles opposés formés par le deux diagonales du carré.
- Prendre l'une des masses et refaire le même travail jusqu'à obtention de la masse voulue [20].

II.2.1.3. Diamètre moyen et sphéricité des graines

Par le souci de conforter l'hypothèse de la sphéricité des particules solides et l'uniformité de cette géométrie sur laquelle sont basées les méthodes de modélisation utilisées plus loin, nous avons procédé à l'estimation du diamètre moyen sur un échantillon de 100 graines.

Les résultats des mesures montrent une faible variation, l'écart type moyen, dans les deux directions orthogonales de la graine étant estimé à $0,286$. La distribution des diamètres moyens est de forme gaussienne avec pour près de 40% de la population se situant à $3,655mm$. Ainsi, nous avons prouvé statistiquement que nos graines sont des sphères ayant un diamètre s'écartant très peu de la valeur moyenne de $3,655mm$. [9]

II.2.1.4. Détermination de la masse volumique des graines de coriandre

Afin d'évaluer la masse volumique de la graine de coriandre, nous avons pesé trois échantillons de 100 graines chacun et estimé la masse moyenne.

Echantillon 1 : $m_1=1,6558g$

Echantillon 2 : $m_2=1,5361g$

Echantillon 3 : $m_3=1,5670g$

$$m_{\text{moy}} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{3} = 1,5863g$$

Ayant trouvé que les graines sont de forme sphérique de diamètre moyen D_{moy} égal à $3,65$ mm, nous pouvons calculer le volume V d'une particule par la relation :

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3$$

Pour un rayon de la sphère $R=0,182\text{cm}$, le volume d'une graine est de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$

La masse volumique ρ a été calculée par la relation: $\rho = \frac{m}{V}$ et estimée à $634,5 \text{ Kg/m}^3$.

II.2.2 La phase liquide

Deux solvants, largement employés dans diverses industries, ont été utilisés dans nos essais : l'éthanol pur et le binaire éthanol-eau.

II.2.2.1.L'éthanol

L'éthanol utilisé est de qualité Fluka de pureté 99,5% en volume. Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

- Température d'ébullition $T_e = 78,5^\circ\text{C}$
- Densité $d_{20}^{20}=0,79$
- Indice de réfraction $\eta_D^{20}=1,3611$

II.2.2.2. Le binaire éthanol-eau

Le binaire éthanol-eau utilisé a une concentration de 75% en masse en éthanol.

Les propriétés physico-chimiques de ce solvant sont les suivantes :

- Densité $d_{20}^{20}=0,86$,
- Indice de réfraction $\eta_D^{20}=1,3650$.

II.2.3. Le soluté

Le soluté représente l'extrait récupéré après évaporation du solvant. Il renferme les constituants de l'huile essentielle ainsi que d'autres produits solubles dans le solvant tels : les colorants, résinoïdes, cires, acides.....etc [21].

II.3.Extraction de l'essence de graines de coriandre en charge dispersée

L'extraction en charge dispersée est la mise en mouvement d'un solide dans la phase liquide dans des réacteurs agités.

Dans ce type d'extraction, l'agitation assure le contact intime entre les deux phases. Elle permet le maintien en suspension des particules de la phase solide, une bonne homogénéisation du milieu et contribue à réduire la couche limite entourant le solide.

II.3.1. Description de l'appareillage

Le dispositif expérimental utilisé lors de nos essais en charge dispersée est schématisé sur la figure 11.2. Il est composé d'une plaque d'agitation magnétique, d'un bain thermostaté où est placé un ballon à deux cols, muni d'un barreau magnétique. Le premier col est surmonté d'un réfrigérant à reflux, tandis que le second sert à effectuer des prélèvements, à l'aide d'une seringue, des fractions de la phase liquide au cours de l'extraction.

II.3.2. Protocole expérimental

L'ensemble des essais d'extraction en charge dispersée des graines de coriandre ont été réalisés à une température de 20°C, un hydromodule de 0.003 m³/kg (300 ml de solvant pour 100g de matière végétale) et à une vitesse d'agitation de 500tr/mn.

Des prélèvements de volume de 2ml de la phase liquide ont été effectués à des moments précis au cours de l'extraction.

Quant à la durée d'extraction celle-ci a été prolongée jusqu'à l'établissement de l'équilibre entre les deux phases. L'équilibre thermodynamique a été estimé atteint lorsque l'évolution de la concentration dans la phase liquide n'est plus perceptible (de l'ordre de l'erreur expérimentale) et la vitesse d'extraction est supposée nulle.

Ce prolongement de la durée de l'extraction jusqu'à l'équilibre nous permet d'atteindre expérimentalement une grandeur fondamentale pour la modélisation de transfert de matière en régime transitoire qui la concentration du soluté à l'équilibre, dite concentration à l'infini.

Les fractions prélevées sont laissées à l'air libre jusqu'à l'évaporation totale du solvant. La concentration $C_l(t)$ du soluté dans la phase liquide a été déterminé à partir de sa masse dans chaque fraction rapportée au volume de celle-ci exprimée en kg/m³.

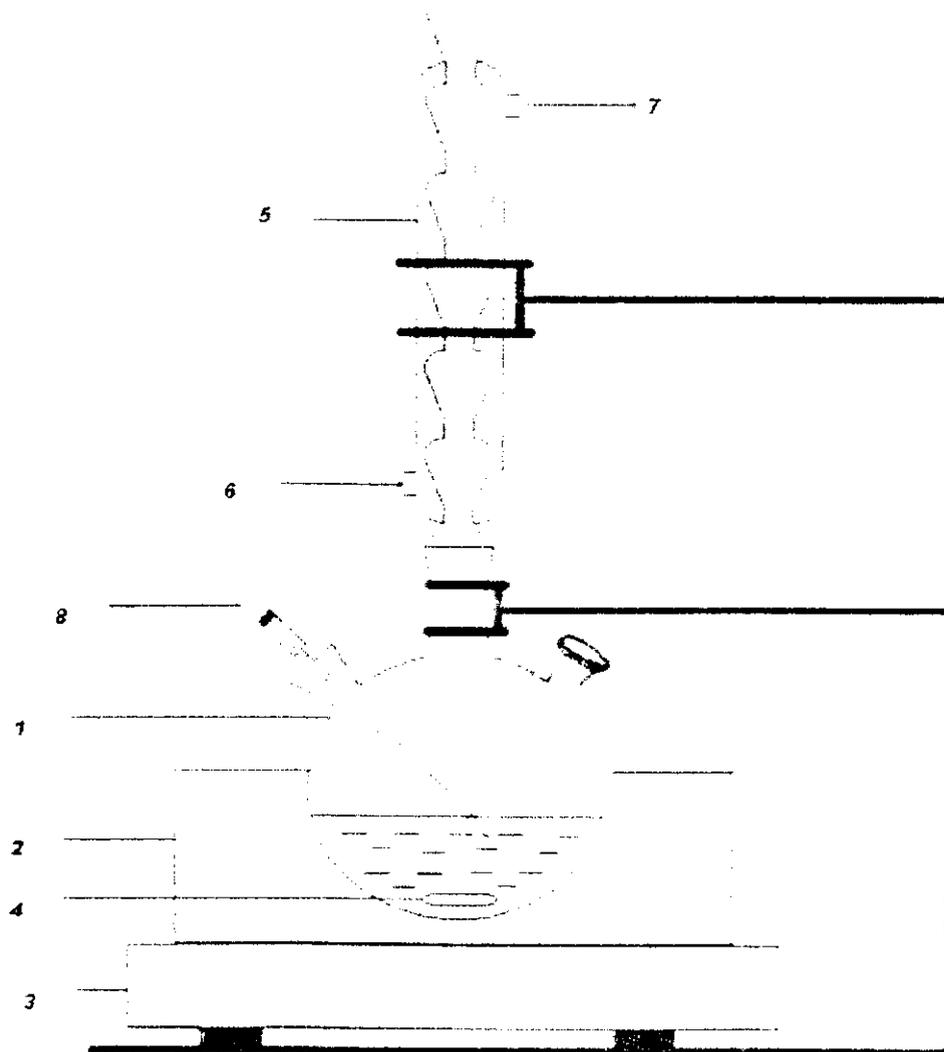


Figure II.1 : Appareillage de l'extraction en phase dispersée

- 1-Ballon
- 2-Bain thermostaté
- 3-Plaque d'agitation magnétique
- 4-Barreau magnétique
- 5-Réfrigérant
- 6-Entrée d'eau de refroidissement
- 7-Sortie d'eau de refroidissement
- 8-Seringue

II.3.3. Résultats et interprétations

II.3.3.1. Extraction par l'éthanol

Nous avons effectué cinq essais dans les mêmes conditions opératoires décrites précédemment. Pour trois d'entre eux, le temps d'extraction a été prolongé jusqu'à 149 heures afin d'atteindre la concentration à l'équilibre dans la phase liquide.

L'évolution de la concentration en extrait dans la phase liquide, en fonction du temps, est présentée sur la figure II.2, ci-dessous.

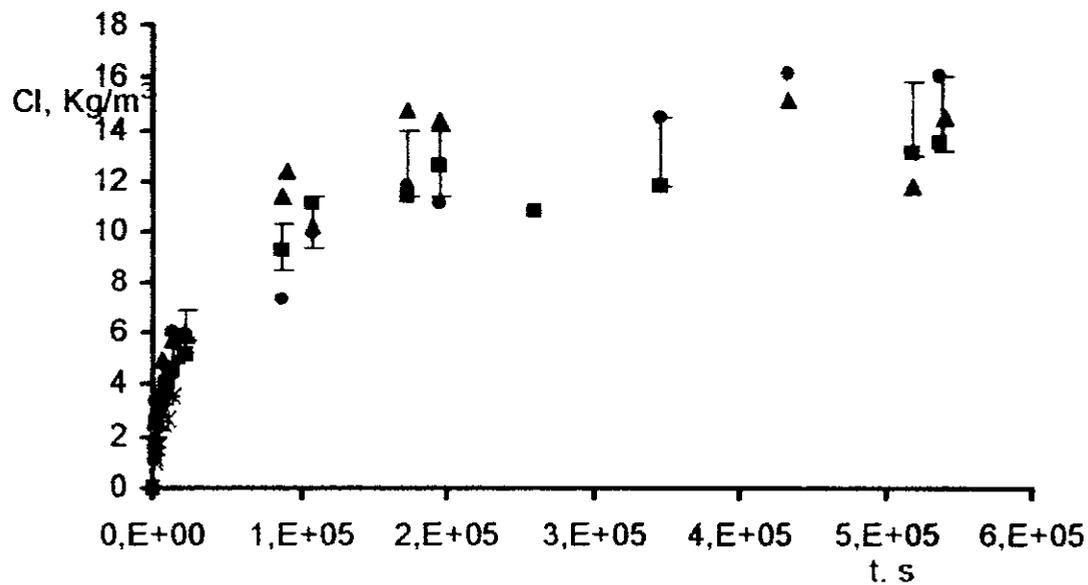


Figure II.2. Extraction des essences de coriandre par l'éthanol en charge dispersée. Evolution, en fonction du temps, de la concentration en extrait dans la phase liquide.

Cette figure montre que les résultats sont reproductibles, et qu'ils s'écartent au maximum de 8% par rapport à leur valeur moyenne. Ainsi l'erreur expérimentale peut être estimée à 8%, précision largement admise dans le domaine de génie chimique.

Par ailleurs, toutes les courbes sont caractérisées par une tendance asymptotique ce qui vient conforter l'hypothèse de l'établissement de l'équilibre dans le système.

Les différents essais font apparaître un pseudo-palier aux voisinages de 4 heures d'extraction, qui correspondrait à deux cinétiques différentes du processus.

II.3.3.2. Extraction par le binaire éthanol-eau

L'extraction par le binaire éthanol-eau en charge dispersée a été menée jusqu'à l'établissement de l'équilibre aux environs de 150 heures.

L'évolution de la concentration de l'extrait dans la phase liquide en fonction du temps est présentée sur la figure II.3.

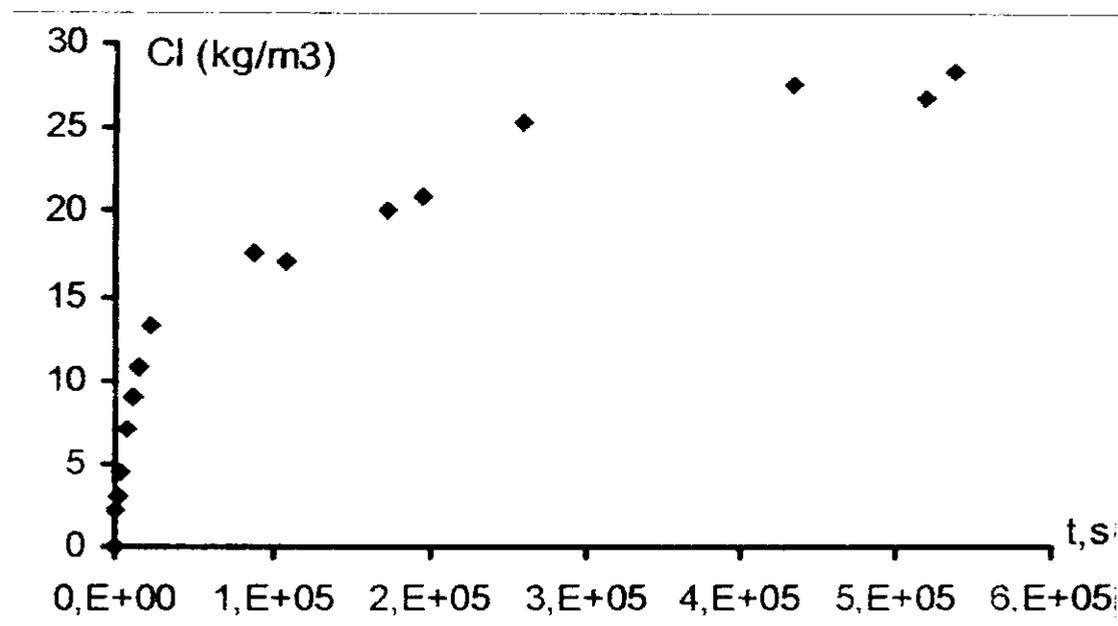


Figure II.3. Extraction des essences de coriandre par le binaire éthanol-eau en charge dispersée. Evolution, en fonction du temps, de la concentration d'extrait dans la phase liquide.

Comme pour les essais précédents nous remarquons une allure asymptotique avec une concentration à l'équilibre qui représente environ le double de celle obtenue avec l'éthanol pur. Notons que cette comparaison est purement quantitative, car les deux solvants utilisés concernent nécessairement des composés appartenant à des classes chimiques différentes.

En outre, nous remarquons l'apparition d'un palier intermédiaire après 24 heures d'extraction. Notons que ce palier est nettement plus prononcé que celui observé dans le cas d'extraction par l'éthanol.

II.4. Extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant

Les extractions en lit fixe avec circulation continue du solvant ont été conduites dans le but de déterminer la concentration initiale du soluté dans le solide. Cette concentration correspond à la masse maximale de soluté extractible par le solvant considéré, rapportée à la masse de matière végétale utilisée.

II.4.1. Extraction par l'éthanol

Pour la détermination de la teneur initiale en extrait dans le solide, on a utilisé la technique de l'extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée. L'extraction en lit fixe repose sur le même principe de transfert de matière entre deux phases, l'une fixe « **la matière végétale** » l'autre mobile « **le solvant d'extraction** ».

Cette technique assurant un contact permanent entre la matière végétale et le solvant frais, permet d'atteindre l'épuisement total de la matière végétale.

II.4.1.1. Description de l'appareillage

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure II.4. Il est constitué d'une colonne thermostatée qui joue le rôle d'extracteur. La matière végétale forme un lit fixe et l'éthanol la traverse de haut en bas. La partie inférieure de la colonne d'extraction est munie d'un système de réglage de débit de solvant et reliée à un ballon, dans lequel est recueillie la miscella sortant de la colonne. Le ballon est surmonté d'une colonne à parois lisses et d'un réfrigérant permettant de condenser les vapeurs de solvant. Cette façon d'opérer assure une alimentation continue de l'extracteur en solvant frais.

II.4.1.2. Mode expérimental

20g de matière végétale sont introduits dans la colonne préalablement thermostatée à 20°C. La colonne est ensuite remplie de solvant pur. Le solvant chargé en soluté est envoyé vers le ballon où il subit une distillation atmosphérique et alimente la partie supérieure de l'extracteur. Le débit du solvant chargé quittant la colonne est réglé de façon à maintenir le niveau de solvant surnageant le lit de graines constant.

L'extraction est arrêtée lorsque l'indice de réfraction du solvant sortant en bas de la colonne est égal à celui du solvant pur. L'extrait est récupéré après une distillation sous vide du solvant chargé dans un évaporateur rotatif (Hüchi), et pesé jusqu'au poids constant.

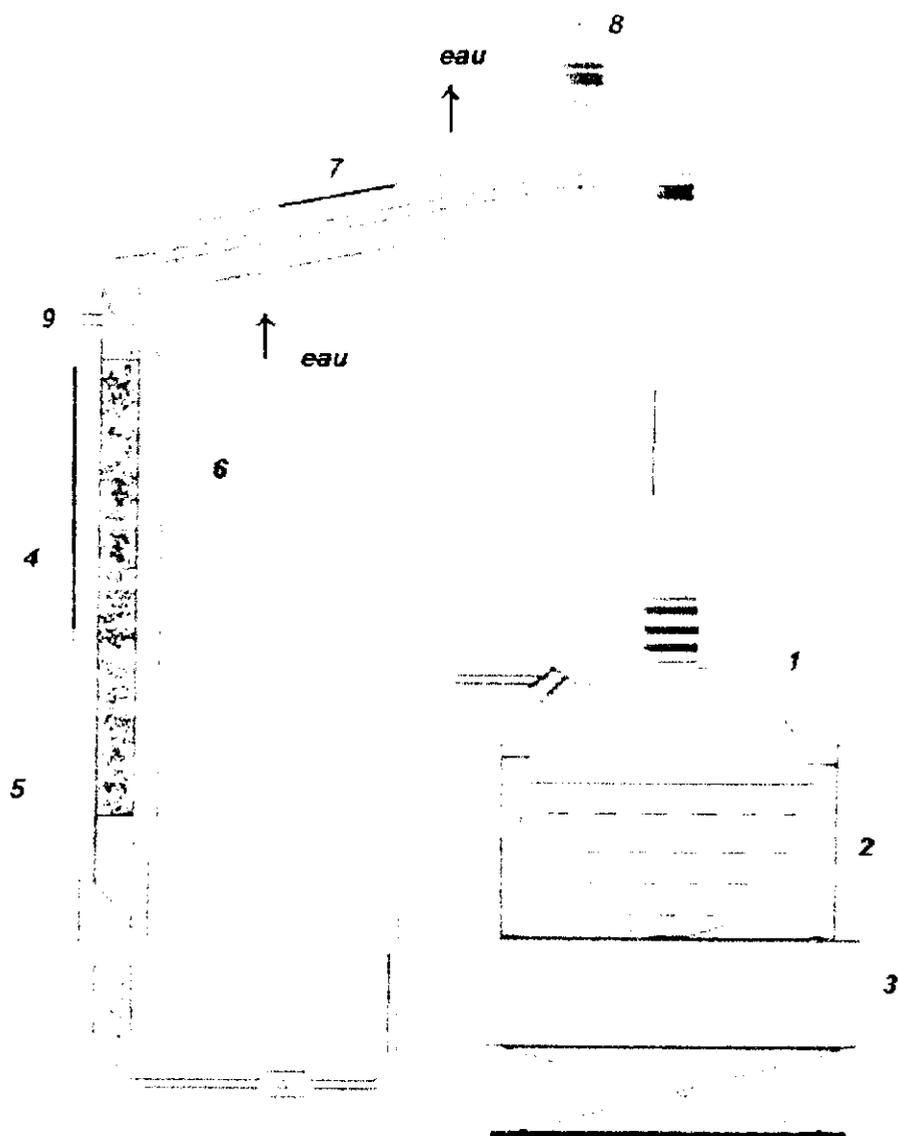


Figure II.4 : Appareillage de l'extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant en boucle fermée

- | | |
|-------------------------|----------------|
| 1-Ballon | 6-Sortie d'eau |
| 2-Chauffe ballon | 7-Réfrigérant |
| 3-Support | 8-Thermomètre |
| 4-Colonne | 9-Prise d'air |
| 5-Arrivée d'eau du bain | |

II.4.1.3. Résultats et discussion

La teneur initiale du soluté dans la phase solide notée C_0 est définie comme étant la masse d'extrait, exprimée en kg, récupérée par épuisement total d'un kilogramme de matière végétale.

Deux essais répétitifs ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires préalablement décrites. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II.2, ci-dessous

Tableau II.2. : Concentration initiale, C_0 , d'extrait dans le solide

Essais	C_0 (10^{-3} kg/kg)
Essai 1	50
Essai 2	48.5

Sur la base de ces deux résultats, nous avons estimé la concentration initiale du soluté dans le solide à $(49.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$ kg/kg.

Notons que l'erreur expérimentale est relativement faible et est inférieur à 1%.

II.4.2. Extraction par le binaire éthanol-eau.

Le binaire utilisé présente un azéotrope à une composition de 95,58% (massique) en éthanol. Afin d'éviter une variation de la composition de binaire alimentant l'extracteur, nous avons utilisé le montage d'extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant par percolation.

II.4.2.1. Description de l'appareillage

L'appareillage utilisé lors de l'extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant est schématisé sur la figure II.5. Il est constitué d'une colonne thermostatée à doubles parois qui joue le rôle de l'extracteur. La matière végétale forme un lit fixe dans cette colonne et le solvant, la traverse de haut en bas, la partie inférieure de l'extracteur est munie d'un robinet de réglage de débit de solvant et reliée à un ballon, dans lequel est recueillie la miscella sortant de la colonne pour subir une distillation atmosphérique. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant qui condense les vapeurs de solvant. Les débits du solvant entrant et sortant de la

colonne sont réglés de façon à ce que, pendant toute la durée de l'opération le volume de solvant dans l'extracteur reste constant.

II.4.2.2. Mode opératoire

On introduit 20g de la matière végétale dans la colonne et on remplit la réserve surmontant la colonne avec le binaire éthanol-eau.

La miscella récupérée à la sortie de la colonne est envoyée vers le ballon où une grande fraction de solvant est évaporée. Les vapeurs de solvant sont condensées dans un réfrigérant et récupérées dans un récipient de recette.

L'extraction est arrêtée lorsque l'indice de refraction du solvant en bas de colonne devient égal à celui du solvant pur.

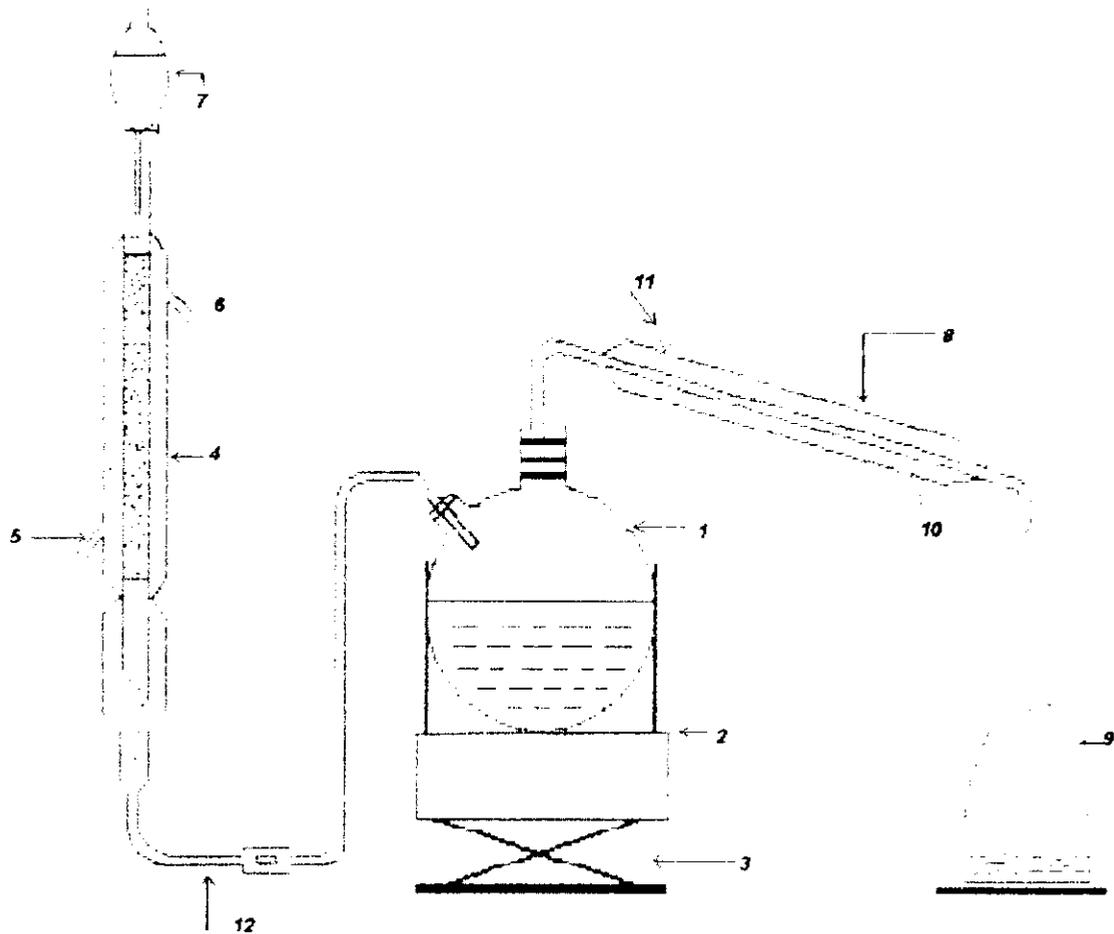


Figure II.5 : Appareillage de l'extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant par percolation

1-Ballon

2-Chauffe ballon

3-Support

4-Colonne d'extraction

5-Entrée du fluide caloporteur

6-Sortie du fluide caloporteur

7-Réserve de solvant

8-Réfrigérant

9-Recette de solvant

10-Entrée de l'eau de refroidissement

11-Sortie de l'eau de refroidissement

12-Réglage du débit de solvant

II.4.3.3. Résultat et discussion

La teneur initiale du soluté dans la phase solide notée C_0 est définie comme étant la masse d'extrait, exprimée en kg, récupérée par épuisement total d'un kilogramme de matière végétale.

La teneur initiale du soluté dans la phase solide est égale 111.10^{-3} kg/kg.

La teneur initiale du soluté dans la phase solide récupérée par le binaire est deux fois supérieure à celle obtenue par l'éthanol. Ceci pourrait être dû à l'extraction par le binaire des composés différents à ceux extraits par l'éthanol.

Les principaux symboles et notations utilisés dans le chapitre III

<i>Symboles</i>	<i>Unité</i>	<i>Signification physique</i>
k	m/s	Coefficient de transfert de matière
r	m	Variable spatiale
t	s	temps
v_i	m/s	Vitesse de déplacement d'un constituant i
v	m/s	Vitesse moyenne locale
Ac	kg/s	accumulation
C_0	kg/kg	Teneur initiale de soluté dans le solide
$C_l(t)$	kg/m^3	Concentration de soluté dans la phase liquide à l'instant t
$C_l(\infty)$	kg/m^3	Concentration de soluté dans la phase liquide à l'équilibre
$C_s(t)$	kg/m^3	Concentration de soluté dans le solide à l'instant t
$C_s(\infty)$	kg/m^3	Concentration de soluté dans le solide à l'équilibre
D	m^2/s	Coefficient de diffusion
En	kg/s	Flux entrant
J_i	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	Densité du flux de diffusion
K	—	Coefficient de partage
N_i	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	Densité du flux de transfert
Re	kg/s	génération ou disparition
So	kg/s	Flux sortant
T_i	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	Densité du flux de transport
V_l	m^3	Volume de la phase liquide
α	—	Rapport des quantités de soluté dans le solide et dans le liquide à l'équilibre
ρ_s	kg/m^3	Masse volumique des particules

III.1.Introduction

La modélisation est une construction mathématique capable de représenter un processus expérimental bien déterminé.

La modélisation en génie chimique permet d'établir le modèle d'un procédé à partir des lois fondamentales de la physique et de la chimie, telles que la conservation de la masse, le premier principe de la thermodynamique, les équilibres entre phases, les lois de transfert... etc. Dans leur formulation la plus générale, ceux-ci s'écrivent.

$$(\text{entrée}) + (\text{création}) = (\text{sortie}) + (\text{accumulation}) \quad [22]$$

Dans notre cas, le transfert de matière solide-liquide lors d'extraction des essences de graines de coriandre va être modélisé par établissement des équations mathématiques, qui décrivent l'évolution de la concentration en extrait dans la phase liquide, en fonction du temps, aussi bien pour des temps courts que des temps suffisamment longs.

III.2.Notions théoriques sur le transfert de matière entre phases [23, 24,25]

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

Nous distinguons trois classes de théories :

- Les modèles de film,
- Les théories de la pénétration,
- La théorie de la couche limite

III.2.1. Théorie de doubles films

Ce modèle a été développé par Lewis et Withman en se basant sur les hypothèses suivantes :

- Film en écoulement laminaire adjacent à l'interface,

- Résistance au transfert localisée dans le film.
- Pas de résistance interfaciale
- Equilibre thermodynamique à l'interface.

Ces auteurs considèrent un régime de transfert permanent.

III.2.2. Théorie de la pénétration

Cette théorie, émise par Higbie, en 1935, a été améliorée par Danckwerts, en 1955.

Modèle de Higbie :

Cet auteur suppose que la surface de séparation entre les deux phases est tapissée d'éléments de fluide qui ont tous le même temps de séjour à l'interface. A tour de rôle les éléments fluides viennent séjourner à la surface durant un temps très court pendant lequel s'effectue le transfert, si bien que le régime permanent n'a pas le temps de s'établir. Le transfert s'effectue par diffusion moléculaire et la concentration à la surface est une valeur d'équilibre.

Modèle de Danckwerts

Danckwerts admet que les temps de d'exposition des éléments fluides à l'interface sont différents. Il modifie le modèle précédent en introduisant une fonction de distribution des temps de séjours de la forme :

$$F(t) = s \exp(-st),$$

Où s représente la vitesse de renouvellement de surface en s^{-1} et t le temps de séjour.

Modèle de Toor et Marchelo:

Partant de l'idée de Danckwerts sur la distribution des temps de séjours, ces auteurs admettent que si la durée de vie des éléments de fluide à la surface est suffisamment longue, le régime permanent a le temps de s'établir. Ainsi, pour les faibles temps de séjours, le système obéit à la théorie de la pénétration, alors que pour des temps de séjours relativement longs, le système satisferait le modèle de film.

III.2.3. Couche limite

Lorsque un solide est placé dans un courant fluide en écoulement turbulent, il se développe une couche au voisinage du solide, dans laquelle l'écoulement du film est laminaire. La diminution de la vitesse d'écoulement est due aux forces de frottement de fluide et la particule solide. La résistance au transfert de matière est localisée dans cette couche en écoulement laminaire.

III.3. Diffusion dans des solides poreux [26]

C'est le cas le plus répandu lors de l'extraction solide-liquide. La diffusion poreuse peut s'effectuer par l'un des trois processus suivant :

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

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

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 surfacique se produit dans le sens des concentrations décroissantes sur la surface.

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

III.4. Présentation du modèle

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

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

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

- Les particules solides sont assimilées à des sphères de distance radiale caractéristique R , et reste constante durant l'extraction.
- La masse volumique du solide reste constante durant toute l'opération d'extraction.
- La température est constante.
- L'extrait sera considéré comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes. [27]
- La répartition initiale du soluté dans le solide est considérée comme étant uniforme.
- A l'interface l'équilibre thermodynamique est atteint quasi-instantanément
- En prenant en considération la symétrie du problème, la concentration du soluté ne dépend que de la variable spatiale (r) et du temps [28].
- Le solvant est parfaitement agité, d'où une résistance au transfert côté liquide négligeable, et la vitesse de processus d'extraction est régie uniquement par la diffusion dans le solide.
- Le coefficient de diffusion est supposé constant durant tout le processus d'extraction.

III.4.1. Bilan de matière

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

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

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

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

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

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

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

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



Figure III.2. Volume V du solide

Le bilan de matière s'écrit alors :

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

Où En : flux entrant ;

So : flux sortant ;

Re : génération (+), disparition (-) ;

Ac : accumulation.

Or

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

En supposant qu'il n'ait pas de réaction chimique ($R=0$)

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

L'équation de bilan devient :

$$\int_S n C_i v_i dS = \int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad (\text{III.6})$$

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

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

Ou encore

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

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

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

III.4.2.L' équation de continuité dans le cas d'une sphère

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

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

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

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

En posant

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

Nous aboutissons à la relation suivante:

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

III.4.3. Conditions aux limites

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

- A l'état initial

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

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

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

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

$$C_s(t,r) = KC_l(t) \quad \text{où } K \text{ est le coefficient de partage}$$

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

$$r = R \quad \forall t \quad -D_s \frac{\partial C_s}{\partial r} = k \left[\frac{C_s(R,t)}{K} - C_l(t) \right]$$

III.5. Résolution des équations de transfert de matière

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

- la méthode de séparation des variables
- transformée de Laplace
- méthode des différences finies

Plusieurs solutions ont été rapportées dans la bibliographie [29] selon le sens de transfert et le domaine du temps. Au voisinage de l'équilibre on parlera de temps longs et au début du processus, c'est-à-dire, bien loin de l'équilibre, on parlera des temps courts.

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

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

$$\frac{C_s(t)}{C_s(\infty)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-Dn^2 \pi^2 t / R^2} \quad (\text{III.13})$$

- 2-La solution correspondante au transfert dans le sens liquide → solide :

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

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

et α , donné par l'équation : $\frac{C_s(\infty)}{V_s C_l(0)} = \frac{1}{1 + \alpha}$

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

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

- 3- La solution correspondant au transfert dans le sens solide → liquide :

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

Pour $r = R$ l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6(1 + \alpha') e^{-Dq^2 n^2 R^2 / R^2}}{9 + 9\alpha' + q^2 n^2 \alpha'^2}$$

Où α' est défini par la relation suivante :

$$\alpha' = \frac{1}{\alpha}$$

Pour les temps courts le même auteur [29] propose l'utilisation de l'équation suivante :

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

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

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

III.6. Application des modèles

En faisant un bilan de matière du soluté entre la phase liquide et la phase solide, nous avons adapté les équations III.13, III.15 et III.17 à nos données expérimentales, à savoir l'évolution de la concentration du soluté en fonction du temps dans la phase liquide, la concentration dans la phase liquide à l'équilibre que nous avons déterminé expérimentalement, ainsi que la géométrie et la taille des particules évaluées par méthode statistique.

III.6.1. Résolution numérique au moyen du logiciel EXDIF

La résolution numérique de la solution générale (III.13) a été effectuée à l'aide du logiciel dénommé « EXDIF ». Ce programme est conçu sur la base des méthodes numériques de Runge-Kutta pour l'intégration des équations différentielles du type III.14.

Pour l'estimation du coefficient de diffusion, le programme emploie un algorithme de régression non linéaire de Levenberg-Marquardt. Cette méthode fait varier progressivement le coefficient de diffusion afin de réduire au maximum la somme des carrés des différences entre les valeurs mesurées et calculées. La valeur initiale du coefficient de diffusion est prise égale à 0.

Le logiciel donne le coefficient de diffusion, le profil de l'évolution de la concentration, en fonction du temps, donnés en annexe 1, ainsi que l'approximation pour les temps courts.

Les valeurs des coefficients de diffusion déterminées pour les deux systèmes étudiés sont présentées dans le tableau III.1

Tableau III.1 Coefficients de diffusion déterminés par EXDIF

Coefficient de diffusion (m ² /s)	Ethanol	Binaire ethanol-eau
Global	2,45 10 ⁻¹²	1,89 10 ⁻¹²
Temps courts	2,46 10 ⁻¹²	2,18 10 ⁻¹²

Ces résultats montrent que pour le système graines de coriandre-éthanol, le coefficient de diffusion est constant que l'on s'intéresse au début de l'extraction ou au voisinage de l'équilibre. Ce résultat vient conforter l'hypothèse de la constance du coefficient de diffusion au cours du processus d'extraction. Par contre, dans le cas du binaire nous observons une faible variation du coefficient de diffusion en considérant les temps courts et l'ensemble du domaine. Ceci pourrait être en relation avec le fait que dans ce cas nous avons remarqué l'existence d'un palier intermédiaire traduisant une cinétique s'effectuant en deux étapes.

III.6.2. Application du modèle donnant le transfert solide – liquide (équation III.15)

III.6.2.1. Evolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps.

Les résultats obtenus lors de l'extraction en charge dispersée pour les deux systèmes solide liquides étudiés, nous ont permis de modéliser le transfert de matière en leur appliquant les solutions décrites par les équations III.15 et III.17.

Nous avons tracé $\ln(1-(C_l(t)/C_{l\infty}))$ en fonction du temps ce qui nous a permis d'atteindre le coefficient de diffusion pour les temps long et d'établir l'équation donnant l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps dans le domaine considéré. Pour les temps courts nous avons tracé $C_l(t)/C_{l\infty}$ en fonction de la racine du temps et estimé le coefficient de diffusion dans ce domaine des temps. Les figures III.1 et III.2 donnent l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, déterminée expérimentalement et simulée pour les domaines de temps considérés.

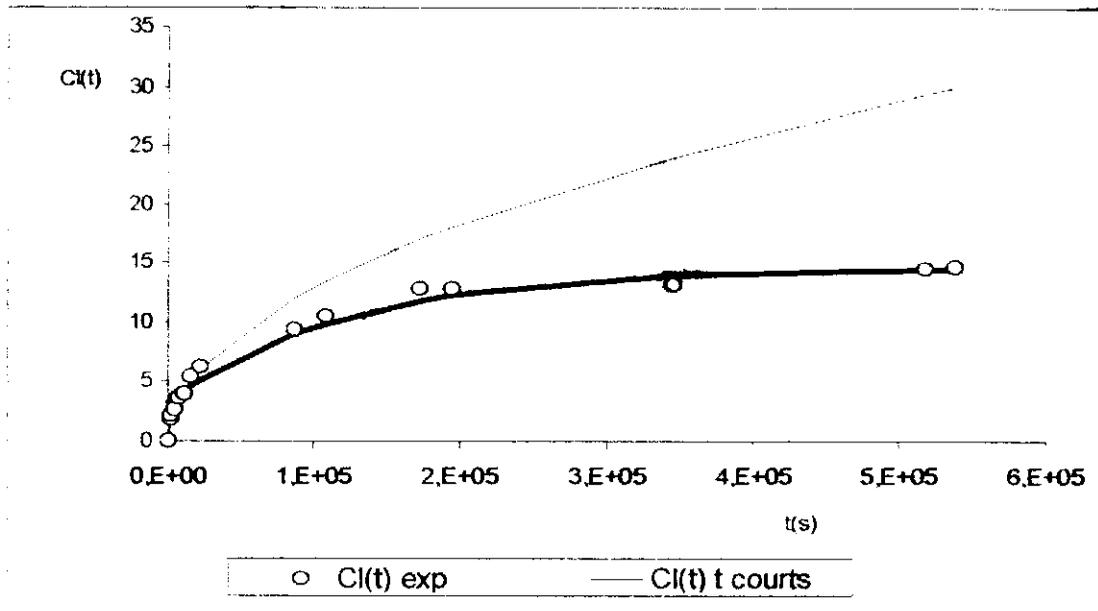


Figure III.1. Système graines de coriandre-éthanol : évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, pour les temps courts et les temps longs

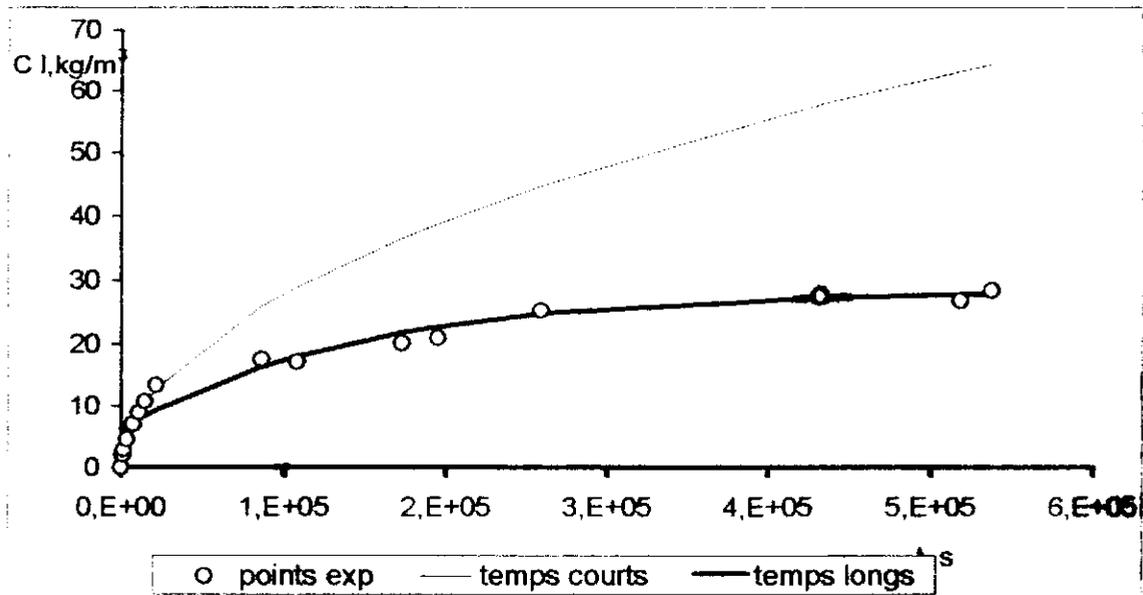


Figure III.2. Système graines de coriandre-binaire : évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, pour les temps courts et les temps longs

Nous remarquons, que l'évolution de la concentration en phase liquide, en fonction du temps, présentée par deux courbes différentes, l'une pour des temps courts et l'autre pour des temps longs. L'équation relative aux temps courts représente fidèlement les points expérimentaux jusqu'à une durée d'extraction de 3 heures pour l'extraction avec l'éthanol et 2 heures pour l'extraction avec le binaire. Au delà de ce temps le modèle n'est plus représentatif de l'évolution de la concentration en fonction du temps. Alors que le modèle relatif aux temps longs s'écarte des points expérimentaux au début du processus et simule bien les valeurs expérimentales par la suite.

Nous présentons sur les figures III.3 et III.4, les simulations des résultats expérimentaux par le modèle relatif aux temps courts en début d'extraction (jusqu'à 2 heures pour le binaire et 3 heures pour l'éthanol) et par le modèle relatif aux temps longs au delà de cet instant.

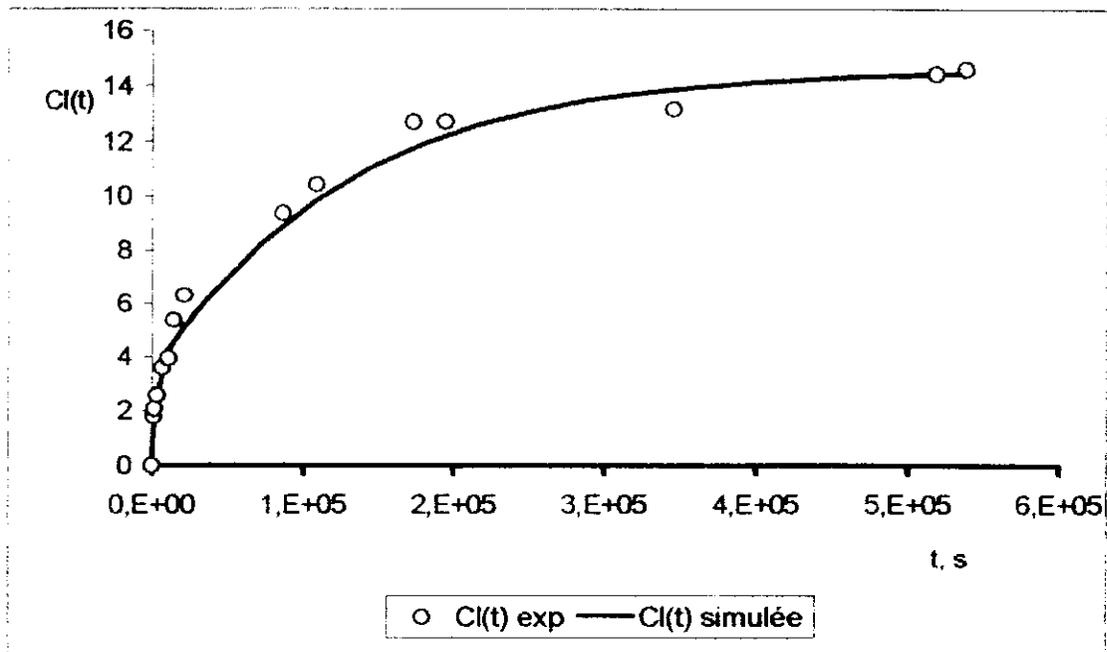


Figure III.3. Système graines de coriandre-éthanol : simulation de l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps.

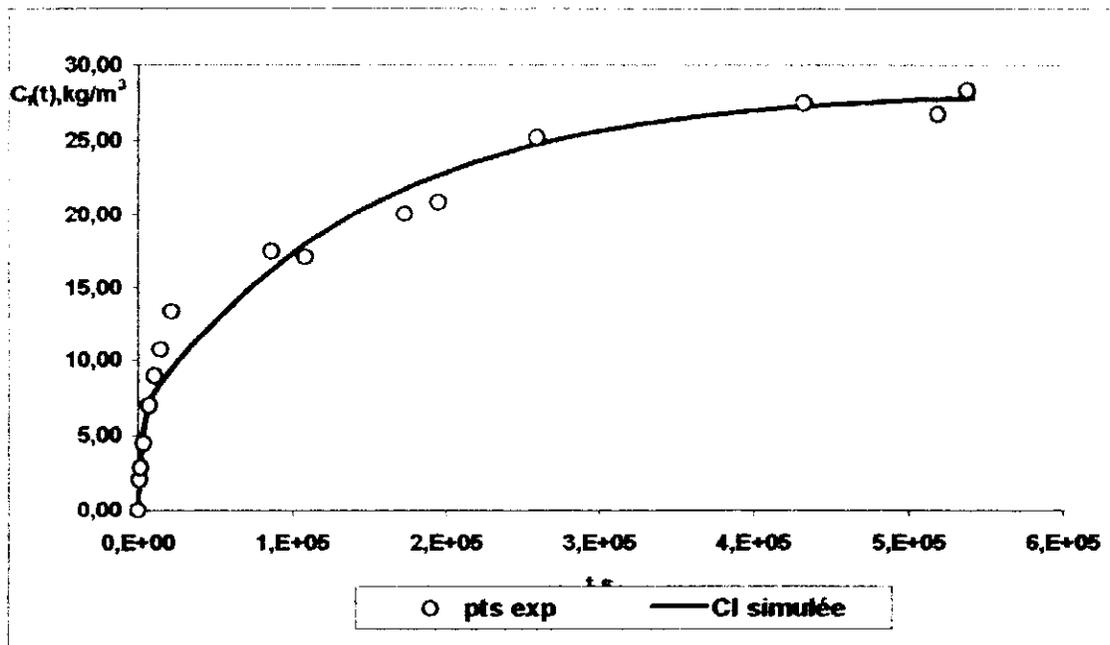


Figure III.4. Système graines de coriandre-binaire : simulation de l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps.

L'évolution de la concentration dans tout le domaine des temps, peut être présentée avec une bonne précision, par une équation du type:

$$C_i(t) = A - Be^{-bt} \quad (\text{III.18})$$

A , B et b sont des constantes déterminées expérimentalement

Sur la base des résultats expérimentaux, nous avons déterminé ces constantes. Les équations pour les deux systèmes s'écrivent :

Ethanol : $C_i(t) = 14,6 - 11,15e^{-0,000006t}$

Binaire : $C_i(t) = 28,35 - 22,87e^{-0,000008t}$

III.6.2.2. Détermination des coefficients de diffusion

A partir des constantes, des équations, III.15 et III.17, déterminées sur la base des données expérimentales et qui nous ont permis de tracer les courbes donnant l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps, nous avons déduit les

valeurs des coefficient de diffusion pour les deux systèmes solide- liquides et ce pour les deux domaines du temps (temps courts et temps longs). Le calcul des coefficients de diffusion pour les temps long a nécessité la détermination des paramètres α' et q_n .

Le tableau III.2 regroupe les valeurs de α' , q_n et les coefficients de diffusion pour les deux systèmes étudiés.

Tableau III.2 : Coefficients de diffusion, paramètres α' et q_n pour les deux systèmes étudiés

Paramètres	Ethanol	Binaire
α'	8,037	3,277
q_n	3,262	3,399
D temps longs,(m ² /s)	$2,49 \cdot 10^{-12}$	$2,01 \cdot 10^{-12}$
D temps courts,(m ² /s)	$2,26 \cdot 10^{-12}$	$2,78 \cdot 10^{-12}$

Ces résultats montrent que le coefficient de diffusion est du même ordre de grandeur pour les deux systèmes. Dans le cas de l'éthanol les valeurs des coefficients de diffusion obtenues par les deux modèles sont comparables, aussi bien pour les temps courts que pour les temps longs. Par contre, une différence est constatée entre les résultats des deux modèles dans le cas de l'extraction avec le binaire. Ceci est au fait que dans le premier modèle « EXDIF », on considère α' comme infini alors que dans le second modèle nous avons déterminé ce paramètre et nous en avons tenu compte pour l'évaluation du coefficient de diffusion. Plus les valeurs de α' tendent vers ∞ et plus l'hypothèse du α' infini est justifiée (les valeurs de α' en fonction de q_0 sont rapportées dans la bibliographie [29]).

C'est le cas lors de l'extraction avec l'éthanol. Cependant, dans le cas du binaire α' ne peut pas être considéré tendant vers l'infini. Par conséquent les valeurs du coefficient de diffusion obtenues avec α' fini reflètent mieux la réalité, dans le cas du binaire.

Comme pour le premier modèle, la valeur du coefficient de diffusion correspondant aux temps courts est supérieur à celui obtenu pour des temps longs, dans le cas de l'extraction par le binaire, ce qui à notre avis est dû à une cinétique s'effectuant en deux étapes dans ce cas.

Conclusion

L'étude entreprise dans le cadre de ce travail a conduit à la détermination du coefficient de diffusion apparent dans le solide, lors de l'extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol et par le binaire éthanol-eau.

A cet effet, l'extraction en charge dispersée dans les mêmes conditions opératoires pour les deux systèmes solide-liquide étudiés, a permis de suivre l'évolution de la concentration du soluté en phase liquide jusqu'à l'équilibre.

Par ailleurs, afin d'estimer la concentration initiale du soluté dans la phase solide, nous avons eu recours à l'extraction en lit fixe avec circulation contenue du solvant en boucle fermée pour l'éthanol et l'extraction en lit fixe par alimentation continue du solvant par percolation pour le binaire éthanol-eau, qui permettent l'épuisement totale de la matière végétale.

La modélisation des cinétiques d'extraction par deux méthodes différentes ; résolution numérique des équations de transfert de matière en utilisant un logiciel dénommé « EXDIF » et la résolution analytique, a permis d'accéder aux coefficients de diffusion apparents des deux systèmes solide-liquide étudiés. Les valeurs des coefficients de diffusion trouvées sont de même ordre de grandeur pour les deux systèmes, aussi bien pour les temps courts que pour les temps longs.

Par ailleurs, une différence entre les coefficients de diffusion, a été constatée dans le cas de l'extraction avec le binaire pour les deux modèles utilisés. Ceci pourrait être dû au fait que dans le premier modèle « EXDIF », on considère que α' tend vers l'infini, en revanche, dans le second modèle nous avons déterminé le paramètre α' et nous avons tenu compte de sa valeur dans le calcul du coefficient de diffusion.

Enfin, ce travail mérite d'être poursuivi et orienté vers la détermination des coefficients de transfert qui sont à la base du dimensionnement des extracteurs.

Bibliographie

[1] : www.ariane6.com

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

[2] : www.google.fr

Marianne Botta Diener
Les dix épices reines, Tabula N°3/Septembre 2002

[3]:www.ipgri.cgiar.org

A.Diederichsen
Coriander
International Plant Genetic Resources Institute, Italy 1996

[4]:www.google.fr

A.Skiredj et H.Elattir
Transfert de technologie en agriculture
Institut agronomique et vétérinaire, Rabat. N°96 Septembre 2002

[5] : H.Mamouni

Application des différents procédés d'extraction aux graines de coriandre
Projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département de Génie chimique 2002.

[6]: F.Vernon, H, Ricard

Quelques épices et aromates et leurs huiles essentielles B.N.I.S.T, Paris,1976

[7] : K.Bourenanc

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

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

[8]: B .M.Lawrence

Progress in essential oils

Perfumer and flavorist, Vol13, Juin-Juillet, 1988 pp49-50

[9]: F.Amokrane

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

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

[10] : M.M.Zaidi

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

Projet de fin d'étude, département de génie chimique Ecole Nationale Polytechnique,
Alger 2001

[11] :P.Mafart et E.Beliard.

« Génie Industriel Alimentaire », Tome 1

Ed Tech et doc ; Lavoisier, Paris (1992)

[12] : N.Zouaghi

Contribution à l'étude du procédé d'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre et de nigelle. Application des résultats à l'échelle industrielle.

Thèse de magister. Département Génie chimique, ENP d'Alger 2001

[13] : R. Amari (Epouse Derriche), Extraction des essences de bois de cèdre de l'atlas Algérien, Thèse de Doctorat d'état, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1997.

[14] : M.Guernet, M.Hamon, Abrégé de chimie analytique. Chimie des solutions,
Tome 1, 2nd Ed., Masson, Paris, 1981, pp1-12.

[15] :R. Gelu,

Les techniques d'extraction par fluide supercritiques appliquées à l'industrie aromatique, Revue de l'industrie agro-alimentaire, CAL/PFIZER, Vol 106,N°9, Paris, Sept 1989, pp766-767

[16] : J.Leybros, P.Fremeaux, Extraction solide-liquide.

Techniques de l'ingénieur, J2780, Paris, 1990, pp7-8, 4-20.

[17]: S.Boustila,

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

Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département de génie chimique, 1995

[18] : J. L.Multon,

Conservation et stockage des grains et produits dérivés.

Vol 1, Paris, 1982, pp470-478

[19]: Murry R.Spiegl

Théorie et application de la statistique (série schum)

Ed (Française) par Alain et Jean François, 1982

[20]: P.Dagnelle

Principes d'expérimentation

Ed: Les presses organiques de Gembloux, A.S.B.L, 1981

[21]: N.Beddek

Extraction de l'huile essentielle de coriandre par différents procédés

Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1995.

[22] : J.P.Gourlia

Modélisation en génie des procédés,

Technique de l'ingénieur, J 1022, 3-1995, p4

[23]: R.B.Bird, W.E.Stewart, E.N.Lightfoot
Transport phenomena
Ed J.Wiley et Sons, 1960, New York

[24]: Treybal
Mass transfer operation
Ed Mc Graw-Hill, 1980

[25]: T.K.Sherwood, R.L.Pigford and C.R.Wilke
Mass transfer
Ed Mc Graw-Hill, 1975

[26] : J.P.Moulin, D.Parreau, M.Stambouli,
Cinétique de transfert de matière entre deux phases,
Technique de l'ingénieur J1075, 1998, pp1-20

[27]: D.Defives, Efficacité des opérations de génie chimique. Willey, New York, 1960.

[28]: W.K.Lewis & Withman W.G,
Industrial engineering chemical.16, 1924p.1215

[29]: J.Crank
The mathematics of diffusion
1st Ed, Clarendon Press, Oxford, London 1956, pp 84-98