

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

PROJET DE FIN D'ETUDE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

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

Proposé par :  
M<sup>me</sup> S.CHARCHARI  
M E.H.BENYOUSSEF

Etudié par :  
M<sup>elle</sup> S.Y.BOUZID

Dirigé par :  
M<sup>me</sup> S.CHARCHARI  
M E.H.BENYOUSSEF

PROMOTION Juin 2002

ENP 10, Avenue Hacén Badi- El Harrach- ALGER-

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des ressources végétales régionales du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Madame S.Charchari et Monsieur E.H.Benyoussef.*

*Avant de l'aborder, il m'est particulièrement agréable d'adresser mes vifs remerciements à M<sup>me</sup> S.Charchari et M<sup>r</sup> E.H Benyoussef et leurs exprimer ma profonde gratitude pour la sollicitude avec laquelle ils m'ont guidé et encouragé, pour leurs conseils pertinents et pour leur dévouement permanent et inlassable dont ils ont fait preuve durant l'élaboration de ce travail.*

*J'exprime mes respectueux remerciements à M<sup>r</sup> le Professeur C.E.Chitour, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.*

*Que Madame R.Derriche, Maître de conférence à l'école nationale polytechnique,*

*Que Mademoiselle C.Boutekdjiret, Maître de conférence à l'école nationale polytechnique,*

*trouvent ici l'expression de mes vifs remerciement pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Aussi, je tiens à remercier tous mes enseignants pour leur suivi durant mon cursus universitaire.*

*Que ma mère trouve ici ma profonde reconnaissance pour le sacrifice témoigné à mon égard.*

*Je remercie vivement Lotfi, pour son aide inestimable et sa compréhension.*

*DEDICACE*

*A ma mère dont le soutien et le sacrifice portés à mon égard n'ont de compensation que mon admiration et profonde affection.*

*A mon père que Dieu ait son âme,*

*A mes très chères sœurs, Safia et Djamilia,*

*A mon très cher Lotfi qui m'a aidé et encouragé pour mener à bien mon travail,*

*A mes amies Imen, Samah, Djalila, Sandra, Mouna et Lamia,*

*A mes frères, Nabil, Salim et Smail,*

*A tous, en signe de reconnaissance et de profonde affection*

*Selma*

## الملخص

إيجاد معامل الانتشار خلال عملية استخراج زيت بذور الكسبرة  
بالميثانول

يتمثل هذا العمل في إيجاد معامل الانتشار خلال عملية استخراج زيت بذور الكسبرة  
بالميثانول ، بحل المعادلات التفاضلية التي تصف ظاهرة نقل المادة، باستعمال طريقة  
الدالة المعيارية.

## Résumé

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

Cette étude consiste en la détermination du coefficient de diffusion par la  
résolution des équations différentielles de transfert de matière en utilisant la  
méthode de la fonction standard.

## Abstract

Determination of the diffusion coefficient during extraction of coriander seeds by  
methanol

The purpose of this work is the determination of the diffusion coefficient based on  
the resolution of differential equations of mass transfer using the standard function  
method.

الكلمات المفتاحية : معامل الانتشار؛ استخراج؛ بذور الكسبرة.

Mots clés : Coefficient de diffusion ; Extraction ; Coriandrum sativum L.

Keywords : Diffusion coefficient ; Extraction ; Coriandrum sativum L.

Introduction.....	1
-------------------	---

## Chapitre I                      La matière végétale « La Coriandre »

I-1-Historique.....	2
I-2-Description botanique.....	3
I-3-Écologie et Culture.....	5
I-4-Huile essentielle de la coriandre.....	5
I-4-1-Lieu et Mode de formation de l'huile essentielle de la coriandre.....	6
I-4-2-Procédés d'extraction.....	7
I-4-3-Composition chimique de l'huile essentielle.....	8
I-5-Utilisations et Vertus.....	9

## Chapitre II                      L'extraction de l'essence de coriandre par le méthanol

II-1-Aspects théoriques.....	10
II-1-1- Définitions.....	10
II-1-2- Processus de transfert de matière.....	10
II-1-3- Facteurs intervenant dans l'extraction.....	11
➤ Nature et état du solide et du soluté.....	11
➤ Nature du solvant.....	12
➤ Température.....	13
➤ Degré d'agitation.....	13
➤ Taux de solvant.....	13
➤ L'humidité.....	14
II-2- Système solide – liquide étudié.....	14
II-2-1-La phase solide.....	14
➤ L'évaluation du taux d'humidité.....	14
➤ Diamètre moyen et sphéricité des graines de coriandre.....	14

➤ Broyage et analyse granulométrique.....	15
II-2-2-La phase liquide.....	20
II-2-3-Le soluté.....	21
II-3-Techniques d'extraction utilisées.....	21
II-3-1-Généralités.....	21
II-3-2- Extraction en charge dispersée.....	22
➤ Description de l'appareillage.....	22
➤ Protocole expérimental.....	22
➤ Résultats expérimentaux.....	24
II-3-3- Extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant en boucle fermée ..	26
➤ Description de l'appareillage.....	26
➤ Protocole expérimental.....	26
➤ Résultats expérimentaux.....	28

### Chapitre III                      La modélisation du transfert de matière solide-liquide

III-1- Notions théoriques sur la diffusion.....	29
III-1-1- Introduction.....	29
III-1-2- Loi de Fick.....	29
III-1-3- Mécanismes de diffusion.....	31
III-1-3-1- Mécanismes de type diffusionnel.....	31
III-1-3-2- Mécanisme de type capillaire.....	31
III-1-3-3- Diffusion dans les solides poreux.....	31
➤ Diffusion ordinaire.....	31
➤ Diffusion de Knudsen.....	31
➤ Diffusion surfacique.....	31
III-1-4-Equation de continuité relative à un constituant.....	32
III-1-5- Diffusion dans une sphère.....	34
III-1-6- Solution analytique des équations de transfert d matière.....	34
III-1-6-1- Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constant.....	34

III-1-6-2- Diffusion dans une sphère plongée dans une solution parfaitement agitée.....	35
III-1-6-3- Diffusion dans une sphère avec transfert de matière par convection à la surface.....	37
III-1-7- Méthodes de mesure du coefficient de diffusion.....	37
III-2- Modélisation du processus d'extraction.....	38
III-2-1- Introduction.....	38
III-2-2- Modélisation à l'aide de la fonction standard.....	38
III-2-2-1- Présentation du modèle.....	39
III-2-2-2- Etablissement de la fonction standard.....	40
III-2-2-3-Aspects théoriques.....	40
III-2-2-4- Détermination de la fonction standard lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol.....	49
III-2-2-5-Détermination du coefficient de diffusion à partir des équations de la fonction standard.....	52
➤ Cas des particules sphériques.....	54
➤ Cas d'une contribution des deux formes géométriques sphère-plan.....	56
<b>Conclusion.....</b>	<b>59</b>

# *Introduction*

L'homme s'est toujours intéressé aux ressources végétales en raison des divers avantages qu'elles possèdent. En effet, les plantes furent, pendant longtemps, son principal remède.

L'Algérie, par la diversité de son climat et ses sols possède une flore particulièrement riche en plantes utiles et a une vocation certaine pour la production des huiles essentielles et des concrètes florales.

L'une des valorisations possibles des espèces végétales est l'extraction par solvant volatils de leurs huiles essentielles qui trouvent des applications dans divers domaines, allant des industries alimentaires, aux industries pharmaceutiques, en passant par les cosmétiques et les parfums.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressé à l'extraction au méthanol des graines de coriandre. Notre intérêt s'est porté sur le fruit de coriandre (*Coriandrum sativum* L) non seulement pour ses différentes utilisations, mais aussi pour sa forme géométrique de nature sphérique.

L'extraction des graines de coriandre par le méthanol a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires, sur sept classes granulométriques différentes. Pour se faire, nous avons employés deux techniques : l'extraction en charge dispersée et en lit fixe avec circulation continue du solvant en boucle fermée.

L'extraction étant basée sur des phénomènes de transfert de matière, sa mise en œuvre nécessite la résolution de problèmes délicats tels que la modélisation. Ainsi, nous avons résolu des équations différentielles en ayant recours à la fonction standard qui nous a permis enfin d'évaluer le coefficient de diffusion.

*Chapitre I*

*Matière végétale*

*"la coriandre"*

## I-1- Historique [1]

La coriandre est l'une des premières plantes aromatiques utilisées par l'homme notamment en Inde, en Egypte et en Chine où l'on utilise depuis le V<sup>ème</sup> siècle.

A la fin de l'âge de Bronze(1400 avant notre ère), elle était entreposée dans les palais de la Grèce antique et utilisée comme médecine en Egypte, on en retrouve même la trace dans les tombes des pharaons. A cette même époque, l'utilisation de la coriandre s'est propagée en Europe de l'ouest jusqu'en Angleterre et fut emportée, un peu plus tard, en Amérique, au Pérou et au Mexique.

Les Anglais l'ont nommé « Dizzicorn » parce que consommée en grande quantité, la Coriandre produit des étourdissements et a un effet narcotique sur l'organisme.

A l'époque du Moyen Age, la Coriandre a donné naissance à deux théories. La première était basée sur une superstition qui consistait en l'éloignement des démons grâce à un jet d'une poignée de coriandre. La seconde prônait le côté aphrodisiaque de la plante.

Durant l'époque Médiévale et de Renaissance, les graines de Coriandre entrent dans la composition des recettes culinaires et de médicaments.

Au XIX<sup>ème</sup> siècle, la coriandre prend un certain recul mais durant la seconde guerre mondiale alors que plusieurs produits bruts était rationnés, on créa le « Sugar Drops » soit la graine enrobée de sucre blanc ou rose que l'on jetait à l'époque du carnaval. C'est l'origine des confettis et le retour triomphal de la Coriandre.

## I-2-Description botanique

La Coriandre ou *Coriandrum sativum* L est une plante herbacée de couleur vert clair luisant de la famille des Ombellifères [2]. Elle est petite et peu atteindre 30 à 60 cm de haut mais possède des racines profondes.

Ses feuilles sont fines et délicates, lobées, rattachées à une tige rameuse mince et fragile qui deviennent de plus en plus découpées en remontant vers le haut de la tige. Les feuilles du bas sont plus large et renferment un arôme plus puissant. Les fleurs groupées en capitules dentelés sont teintées de blanc, de rose et de lavande qui produisent des graines striées, rayées, de la grosseur des grains de poivre[1] qui mesurent en moyenne 3 à 5 millimètres.[3]

Appelées aussi « Schizo-carpes », les graines de Coriandre sont de couleur brun jaunâtre à brun clair à l'état sec et renferment une odeur très aromatique et agréable qui s'accroît notablement lorsque les graines sont écrasées.[4]

La plante fraîche dégage une odeur assez forte, pénétrante, qui rappelle celle de la punaise d'où son surnom « Punaise arabe » et son nom dérivé du grec « Koris ». [1]



Figure-I-1 vue d'ensemble de la plante de coriandre et de sa graine

### I-3-Ecologie et culture

La Coriandre est une plante qui accepte des froids intenses au début et en fin de saison, mais perd de sa vigueur lorsque la température est trop chaude. Elle est résistante mais préfère des endroits abrités du vent.

La Coriandre est cultivée surtout en Méditerranée (France, Egypte, Maroc), en Inde, en Europe de l'est et en Amérique centrale[1].

En Algérie, on la retrouve essentiellement vers l'est du pays, dans les montagnes de Boumerdès, Bejaia, Sétif. Néanmoins, sa production reste régionale et est limitée à l'utilisation culinaire[4].

C'est une plante annuelle à croissance-rapide. Elle requiert un sol bien drainé, moyennement riche et assez sec. Les graines de coriandre doivent être planter à 6 cm de profondeur en créant des espaces de 20 à 25 cm environ. Les fleurs éclosent au bout de 9 semaines et produisent des graines qui, lorsqu'elles virent du vert au jaune brun, elles sont récoltées. On les suspend alors, dans un endroit aéré pour que les graines mûrissent et on les conserve dans des enveloppes hermétiquement fermées[1].

### I-4-L'huile essentielle de la Coriandre [5]

Les parfums qu'exhalent certaines plantes, principalement leurs fleurs, sont dus à la présence de molécules volatiles dans les cellules végétales. Ces molécules volatiles, désignées par le terme « **Essence** », sont des sécrétions naturelles élaborées par l'organisme végétale.

L'huile essentielle est donc l'extrait naturel de l'organisme végétal qui peut être obtenue aussi par différents procédés.

## I-4-1- Lieu &amp; mode de formation [6]

La graine de coriandre de forme sphérique est formée de deux péricarpes. La coupe transversale caractérise la présence dans le péricarpe d'une assise plus ou moins large de tissu lignifié, formé de cellules fibreuses à parois épaisses. La graine est réniforme et présente, au milieu de sa face concave, une proéminence de chaque côté où sont symétriquement placés deux canaux sécréteurs. (Figure I-2)

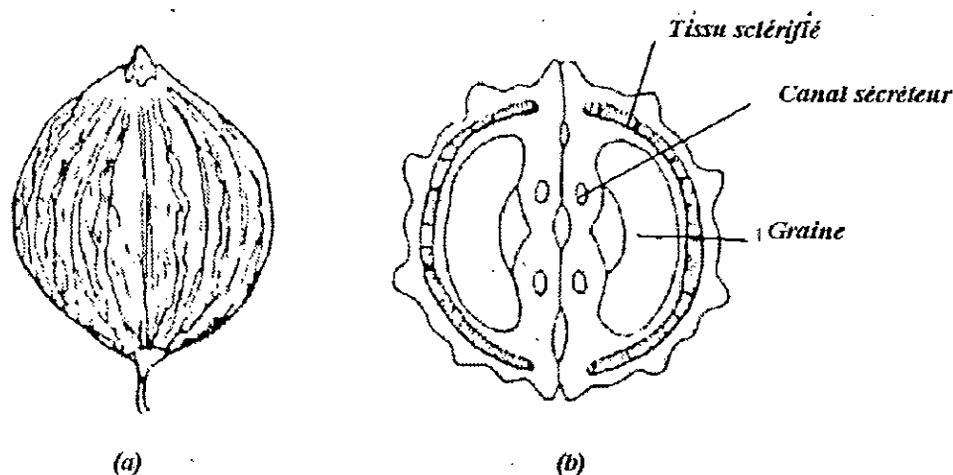


Figure -I-2 : (a) fruit ,(b) coupe transversal

La biosynthèse des constituants de l'huile essentielle se fait dans des sites sécréteurs et leurs accumulations se produit dans des canaux. On distingue deux types de canaux : les périphériques qui disparaissent lorsque le fruit est mûr, et les internes qui apparaissent au cours de la maturation.

On pense que les composés oxygénés sont formés dans les périphériques alors que les alcools et les terpènes sont élaborés dans les internes.

### **I-4-2- Procédés d'extraction [7]**

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'extraction des essences végétales. Cette diversité est liée à la variété des matières premières et à la sensibilité considérable de certains constituants. Nous citerons les procédés suivants:

#### **➤ L'entraînement à la vapeur d'eau et hydrodistillation**

Ce procédé est basé sur le fait que certains composés odorants contenus dans les espèces végétales peuvent être entraînés par des aérosols de vapeurs d'eau. Ainsi, on introduit la plante dans un appareil de distillation traversé par un courant de vapeur d'eau. Les principaux constituants volatils, peu solubles dans l'eau, sont entraînés et après condensation, séparés du distillat par décantation.

L'hydrodistillation, consiste à placer la matière végétale directement dans l'eau, porté ensuite à ébullition.

#### **➤ L'extraction par solvants organiques**

Les huiles essentielles ont la propriété d'être solubles dans des solvants organiques. On opère le plus souvent à température ambiante afin d'éviter toute modification ou altération dans les structures moléculaires de l'extrait. Le produit obtenu, après évaporation du solvant, est appelé « concrète ». Ce terme résulte de la tendance du produit à se solidifier en raison de la présence de matières grasses entraînées par le solvant organique. Le traitement à froid de la concrète par l'alcool absolu permet ensuite de séparer les graisses et d'obtenir après évaporation de l'alcool, la phase dite « absolue » qui contient la majorité des composés odorants.

#### **➤ L'extraction par le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> liquide ou supercritique**

Il s'agit d'un procédé qui utilise le dioxyde de carbone sous deux états liquide et supercritique. Cette technique, appliquée aux industries d'arômes et des parfums, est basée sur le fait que ce solvant, dans des conditions de pressions supercritiques, présente un pouvoir de dissolution accru vis à vis de divers composés tels que : les huiles essentielles, les arômes, les colorants naturels, les graisses etc.

Le dioxyde de carbone est un solvant qui permet de travailler à faible température, limitant ainsi les risques de dénaturations thermiques. Cependant, il exige des pressions trop élevées, donc une technologie sophistiquée.

#### **I-4-3-Composition chimique [8]**

Les travaux menés jusqu'à présent sur la coriandre concernent principalement la composition chimique de son huile essentielle.

Plusieurs investigations ont conduit à établir que l'huile de coriandre contenait entre 60% et 70% de linalol et près de 20% d'hydrocarbures.

Plusieurs autres ont été détectés tels que :  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, limonène, p-cymène,  $\alpha$  et  $\gamma$ -terpinène, terpinolène, décanal, géraniol, boréol, acide acétique, et des traces d'acide décylrique.

On a signalé l'existence d'autres constituants tels que : le citral, cinnamaldéhide, carvone,  $\alpha$ -terpinol, phénalandrène, acétate de linalyle, de géranyle, terpényle et de bornéol.

Les acides gras, tels que les acides oléiques et myléstique, existent en très grande quantité, en revanche, les teneurs en acide palmitique et linoléique sont plus faibles.

On trouve aussi du thymol, sabinène ocimène, camphène, nérolidol, et trans-tridecène-2-al.

Ces différents composés ont été trouvés dans les extraits alcooliques[9,10].

### I-5-Utilisations et Vertus

La coriandre est un ingrédient commun dans la médecine grecque et ses propriétés sont reconnues par Hyppocrate[1].

Ses fruits séchés sont utilisés comme condiment ou aromate[2]. La coriandre peut servir d'aromatisant des vins doux naturels et des mistelles auxquels elle communique un arôme de muscat[4].

Fraîche, la coriandre possède un goût pénétrant, légèrement anisé qui est très appréciée des peuples méditerranéens. Elle aromatiser les poissons, les soupes, les ragoûts, les légumes frais et frits. [1] Elle influe traditionnellement la cuisine moyen-orientale en lui apportant une saveur originale[4].

Les graines de coriandre produisent une huile essentielle possédant diverses vertus médicinales [11]. La coriandre comme toutes les Ombelliféracées, a des propriétés antispasmodiques, anti-grippal, anti-inflammatoires, bactéricides, calmantes (elle soulage les douleurs rhumatismales et articulaires). Elle combat les intoxications intestinales, le mal de dent [1]. L'huile essentielle de coriandre est aussi utilisée en parfumerie, pour l'aromatisation des préparations pharmaceutiques et dans l'industrie alimentaire[11]

*Chapitre III*

*Extraction  
Solide-Liquide*

## II-1-Aspects théoriques [12]

### II-1-1- Définitions

L'extraction est une opération très ancienne utilisée par l'homme, afin de retirer des plantes et de certains organes animaux des produits alimentaires, pharmaceutiques, colorants ou odoriférants en vue de la production de breuvages, drogues, teintures ou parfums.

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants (solides ou liquides) mélangés à un solide.

L'extraction est donc une opération de transfert de matière entre une phase solide c'est à dire la matière à extraire et une phase liquide appelée le solvant d'extraction. Ce dernier, dissout les constituants du solide (solutés), pour donner une solution ou extrait, appelée miscella et un solide épuisé ou résidu.

### II-1-2- Processus de transfert de matière

Le transfert du soluté du solide vers la phase liquide, extraction solide-liquide proprement dite, est réalisé par un contact intime des deux phases. Ce transfert exige un certains temps pour être complet, il est donc important de déterminer la vitesse globale du phénomène c'est à dire la vitesse de transfert ou d'extraction qui est régie par les trois processus élémentaires suivants :

- La dissolution du soluté au sein des particules par le solvant,
- La diffusion de la solution vers l'extérieur de la particule,
- La diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante du solvant.

La diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante du solvant est généralement considérée comme une simple opération de mélange. L'agitation permet de maintenir une suspension homogène et agit favorablement sur la cinétique du transfert de matière en réduisant l'épaisseur de la couche limite qui entoure la particule solide.

### II-1-3- Facteurs intervenant dans l'extraction

Définir un procédé d'extraction c'est :

- ❖ spécifier les facteurs physico-chimiques intervenant dans l'extraction,
- ❖ choisir les méthodes de mise en œuvre,
- ❖ établir les hypothèses sur les concentrations en soluté, les flux entrant et sortant et sur les débits de chaque phase.
- ❖ étudier les caractéristiques du solide telles que : origine, qualité, granulométrie, structure interne etc.

Tous ces paramètres peuvent influencer la qualité de l'extrait, ainsi que son rendement. Il est donc important de les prendre en considération, afin de pouvoir définir un appareil d'extraction.

Les différents facteurs agissant sur l'extraction solide-liquide sont :

#### ➤ Nature et état du solide et du soluté

Ce facteur est d'une importance notable et détermine le processus de transfert de matière.

Le solide peut se présenter sous différentes formes : un ensemble de particules compactes de diverses grosseurs (cas des minerais), un ensemble de fines particules précipitées lors d'une réaction chimique, ou des fragments de consistances et de tailles variables, telles que les matières d'origine végétale.

Le soluté est soit solide soit liquide, stable ou non à la chaleur ou à l'atmosphère, réparti plus ou moins régulièrement à des teneurs variables dans le solide. La distribution du soluté dans le solide a une influence considérable sur le processus de transfert de matière. Lorsque la dispersion est uniforme, la dissolution des parties superficielles par le solvant, lui permet de pénétrer le solide poreux afin d'atteindre le soluté situé en profondeur. Ce cheminement devient de plus en plus difficile au solvant, ce qui affecte notablement la vitesse d'extraction.

Pour ce qui est de la matière végétale, le soluté est localisé dans des cellules à parois très peu perméables ce qui rend son cheminement lent. Le processus est régi par la diffusion à travers une membrane (dialyse) ou la diffusion capillaire. Ainsi, c'est la diffusion interne qui gouverne le phénomène de transfert de matière.

La division fine de la matière permet d'augmenter la surface d'échange et de diminuer le parcours moyen du soluté.

L'expérience a permis d'évaluer la diffusivité d'une huile dans un hydrocarbure et de donner les ordres de grandeurs suivants :

- ✓  $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  dans le solvant libre,
- ✓  $10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  dans le milieu micro poreux,
- ✓  $10^{-14} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$  dans le tissu cellulaire intact.

#### ➤ Nature du solvant

Le choix du solvant doit se baser sur les critères suivants :

- ✓ Une bonne sélectivité,
- ✓ Une grande capacité de dissolution (pouvoir solvant important)
- ✓ Une température d'ébullition très peu élevée, ce qui permet d'éliminer plus facilement le solvant, de réduire les opérations d'évaporations et de purifications, et de travailler à des températures relativement basses,
- ✓ Une faible viscosité, afin de favoriser son agitation et sa diffusion,
- ✓ De plus, le solvant doit être non toxique, ininflammable, chimiquement inerte et peu coûteux.

Les principaux solvants utilisés sont : l'eau, les alcools, tels que le méthanol et l'éthanol, les hydrocarbures, tels que l'hexane, et leurs dérivés halogénés.

➤ **température**

L'élévation de la température permet d'augmenter la solubilité, la diffusivité et de diminuer la viscosité de la solution. Toutefois, cette élévation doit être contrôlée et limitée, afin d'éviter une éventuelle dégradation du soluté ou l'extraction de solutés indésirables.

➤ **Le degré d'agitation**

L'agitation du milieu peut permettre l'augmentation de la vitesse de diffusion à travers le film liquide. Ainsi, par le mouvement des particules, on réduit l'épaisseur de la couche limite et on maintient une suspension homogène du milieu.

➤ **Le taux de solvant**

Appelé aussi hydromodule, il représente le rapport du volume du solvant et de la masse du solide. Il est exprimé en  $m^3/Kg$

$$h = \text{volume du solvant/masse du solide}$$

Plus le taux de solvant est grand, plus important sera le gradient de concentration et par voie de conséquence, l'extraction sera favorisée.

➤ **L'humidité**

La diffusion du soluté est liée à la nature du solvant utilisé: hydrophobe ou hydrophile. De ce fait, le rendement en extrait diminue et augmente respectivement en fonction de la teneur en eau du solide.

## II-2-Système solide-liquide étudié

### II-1-La phase solide

La matière végétale utilisée est constituée de graines de coriandre achetées sur le marché local et provenant de la région de Sétif, située à 300Km à l'Est d'Alger.

#### ➤ Evaluation du taux d'humidité

Le taux d'humidité de ses graines a été déterminé par la méthode de Dean et Starck [13] et a été évalué à 10.8%.

Nous avons effectué un échantillonnage du lot de graines selon la méthode d'usage[14], afin d'obtenir des échantillons semblables et représentatifs de la population mère qui seront utilisés pour l'ensemble des essais d'extraction.

#### ➤ Diamètre moyen et sphéricité des graines de coriandre

Nous avons procédé à l'estimation du diamètre moyen de 100 graines à l'aide d'un pied à coulisses digital. Etant donné que les graines ne sont pas parfaitement sphériques, la mesure du diamètre a été effectuée selon les deux directions orthogonales. Les résultats obtenus nous ont permis d'assimiler les graines entières à des sphères de diamètre moyen égal à 3.65mm avec un écart type de 0.286.

La figure II-1 montre la répartition des diamètres des particules solides.

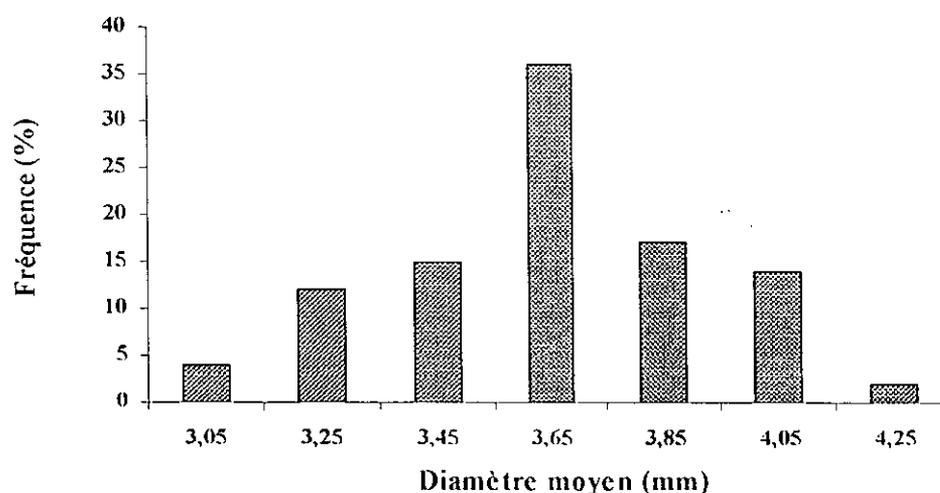


Figure II-1 : Répartition des diamètres des graines de coriandre.

### ➤ Broyage et distribution granulométrique

En se basant sur les résultats des travaux antérieurs [8], nous avons retenu des classes granulométriques nécessaires à notre étude. Pour ce faire, nous avons procédé au broyage des graines entières de coriandre, auxquelles nous avons fait subir, par la suite, un tamisage. Le broyage a été réalisé à l'aide d'un broyeur « Pulverisette ».

En premier lieu, nous avons fixé la durée de broyage à 15 minutes. Les résultats obtenus après tamisage, nous ont poussé à opérer dans d'autres conditions. En effet, une durée de broyage de 15 minutes, s'est avérée trop longue et donnait surtout des classes de très faible granulométrie. Pour l'obtention des classes granulométriques désirées en quantités suffisantes nous avons effectué des broyages pendant 10, 5, 3, 2, 1 minute et 30 secondes. Les résultats obtenus sont donnés par les figures suivantes, qui toutes représentent l'effet de la durée de broyage sur la répartition des différentes classes granulométriques :

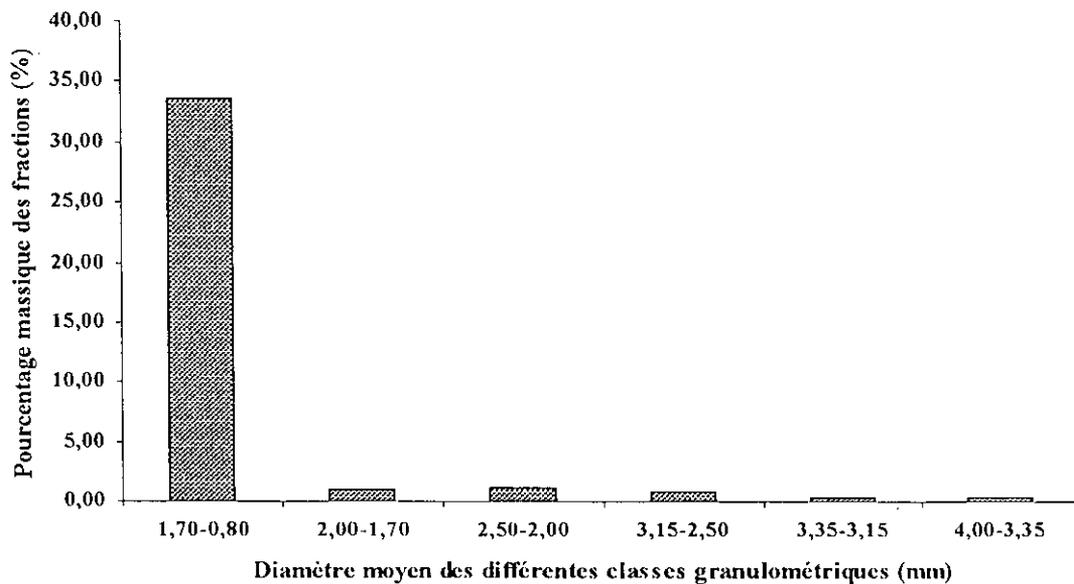


Figure II-2 : Répartition massique des classes granulométriques pour une durée de broyage de 15 minutes

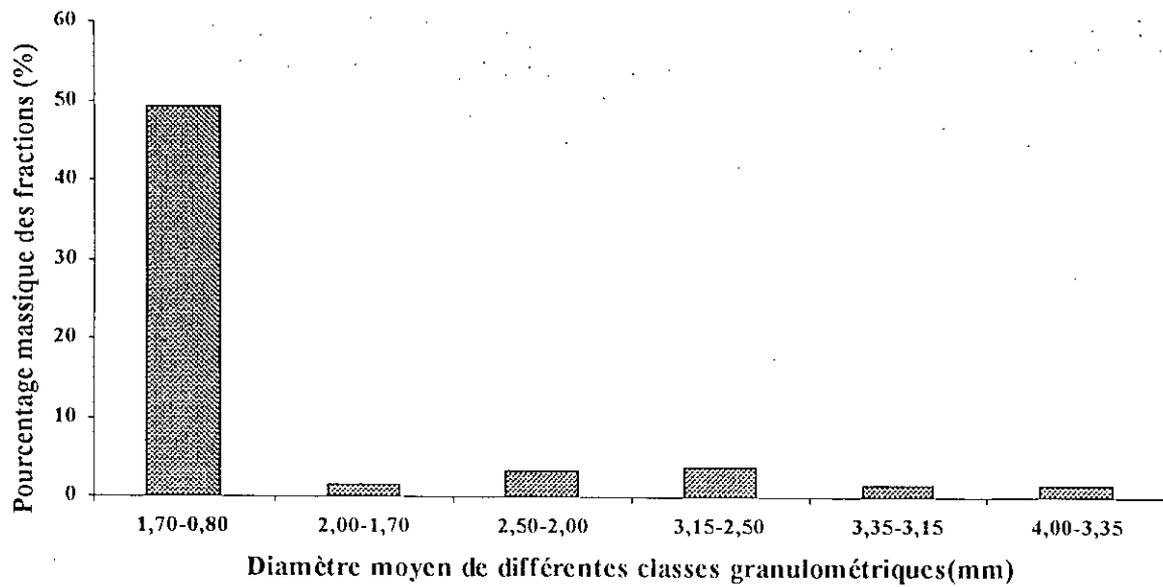


Figure II-3: Répartition massique des classes granulométriques pour une durée de broyage de 10 minutes.

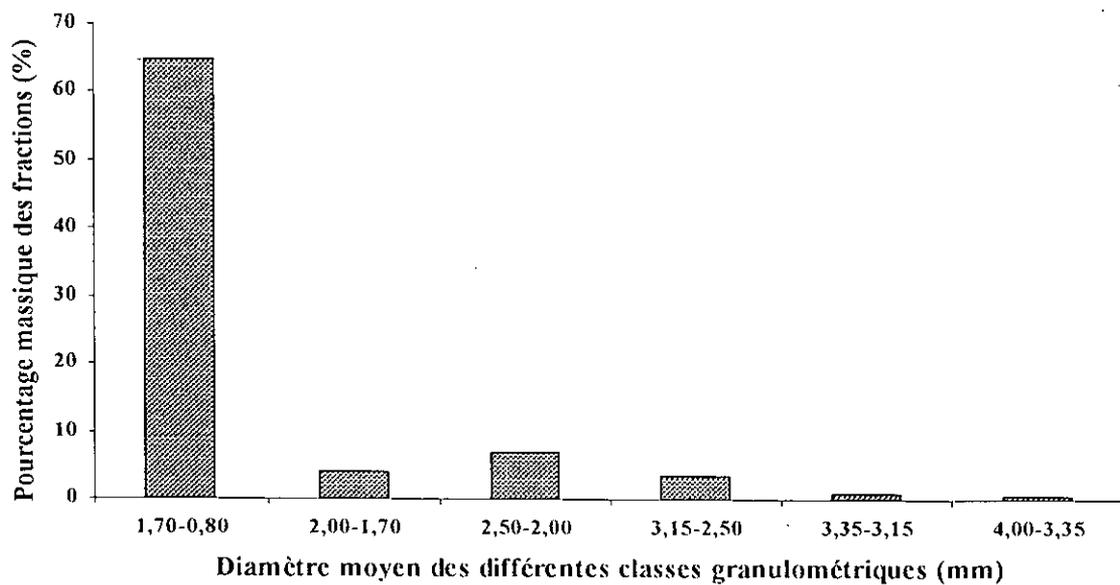


Figure II-4 : Répartition massique des classes granulométriques pour une durée de broyage de 5 minutes.

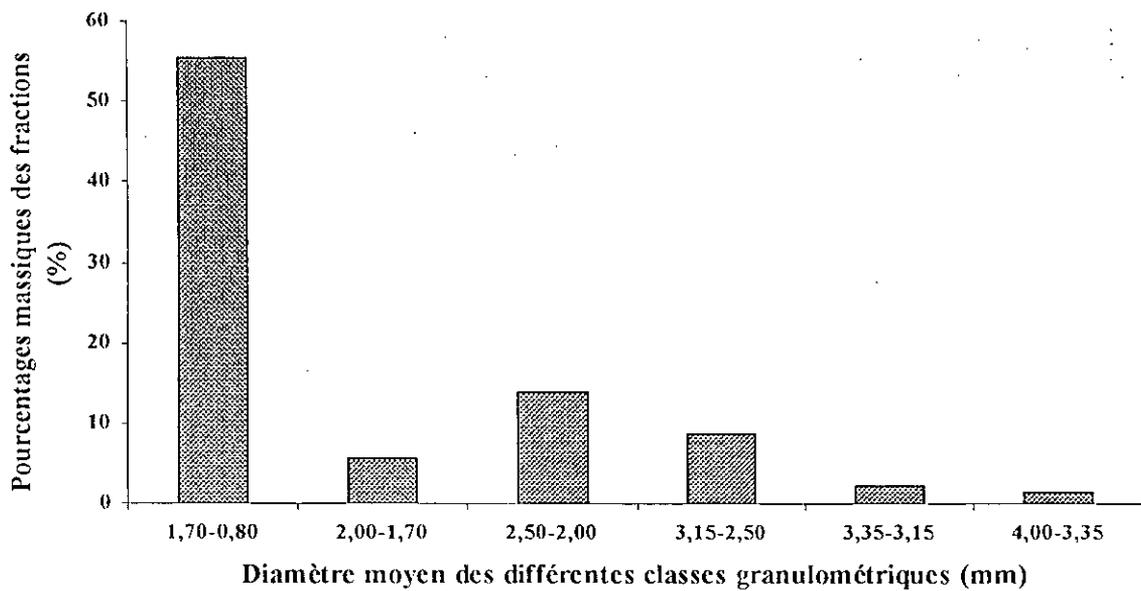


Figure II-5 : Répartition massique des classes granulométriques pour une durée de broyage de 3 minutes.

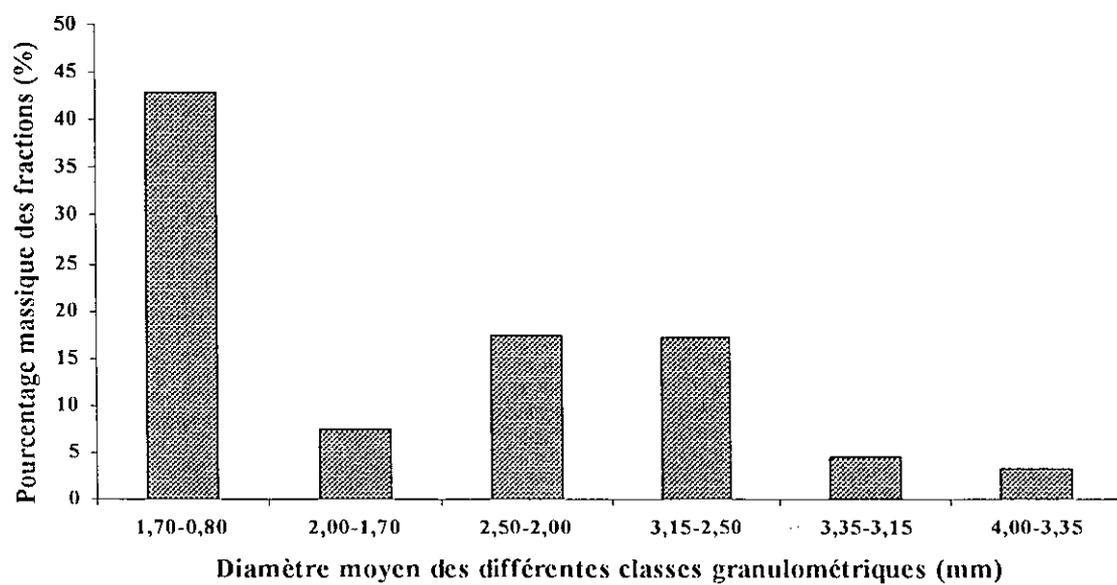


Figure II-6: Répartition massique des classes granulométriques pour une durée de broyage de 2 minutes.

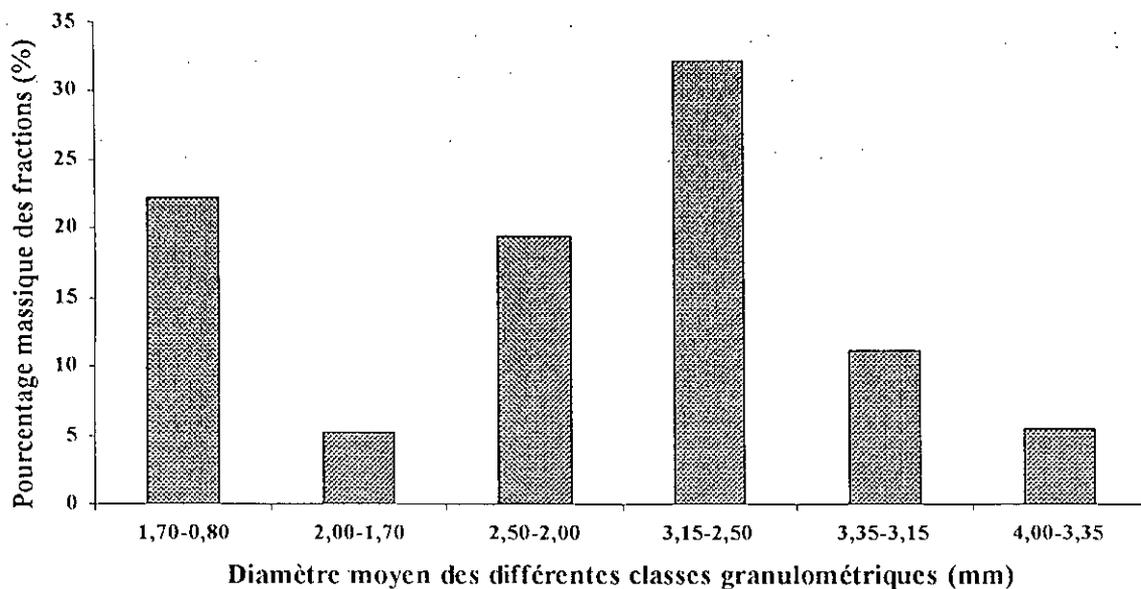


Figure II-7: Répartition massique des classes granulométriques pour une durée de broyage d'une minute.

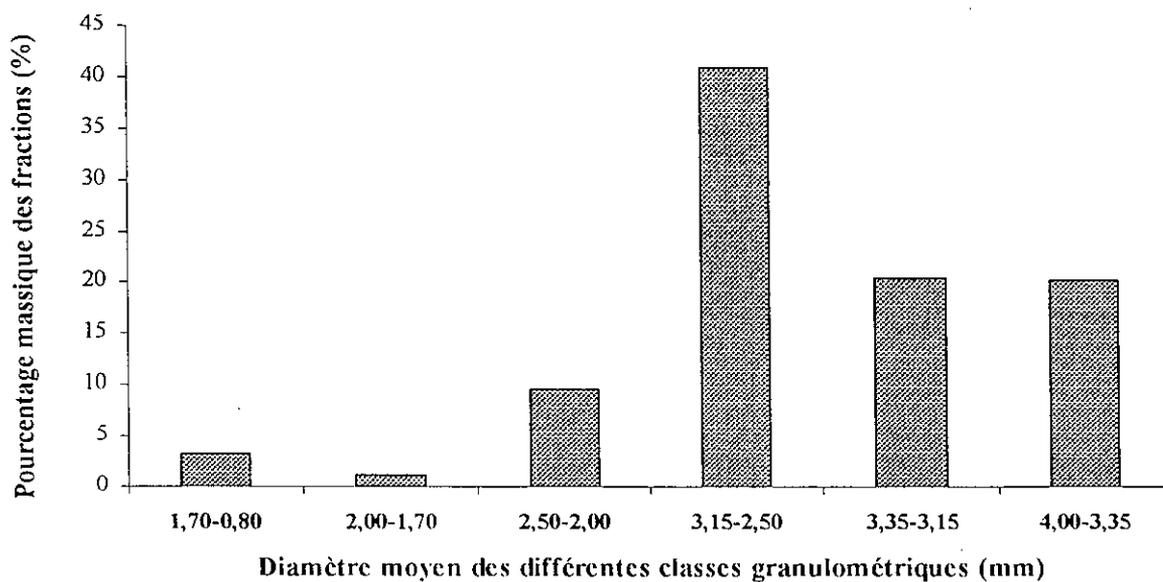


Figure II-8 : Répartition massique des classes granulométriques pour une durée de broyage de 30 secondes.

Ainsi, nous avons fixé la durée de broyage à 30 secondes car elle permet de récupérer les fractions désirées pour nos expériences en quantité suffisante.

Nous avons donc procédé au broyage de 1010g de graines auxquelles nous avons, ensuite, fait subir, un tamisage. Le tableau II-2 regroupe la répartition massique des particules de différentes dimensions.

**Tableau II-1 : Répartition massique des particules de différentes dimensions.**

Classe granulométrique (mm)	Masse (g)
4.00-3.35	140.8
3.35-3.15	142.0
3.15-2.50	132.5
2.50-2.00	145.9
2.00-1.70	126.6
1.70-0.8	160.5
< 0.8	137.7

Les pertes ont été évaluées à 0.8%

Afin d'étudier l'effet du broyage sur la quantité extraite, nous avons fait subir un tamisage aux graines entières pour ne retenir que celles qui ont même diamètre moyen que la première classe granulométrique [4.00-3.35 mm]

Ces opérations de broyage et de tamisage nous ont permis de préparer des échantillons de classes granulométriques données dans le tableau II-2.

**Tableau II-2 : Diamètre moyen des classes granulométriques étudiées.**

Classe granulométrique		Diamètre moyen(mm)*
1	Graines entières	3.68
2	4.00-3.35	3.68
3	3.35-3.15	3.25
4	3.15-2.50	2.83
5	2.50-2.00	2.25
6	2.00-1.70	1.85
7	1.70-0.80	1.25

(\*) : le diamètre moyen des particules solides correspondant à la moyenne des ouvertures des tamis.

## II-2-La phase liquide

Le solvant utilisé lors de notre étude est le méthanol de qualité Fulka dont les propriétés physico-chimiques sont :

- ✓ Température d'ébullition : 63°C-65°C
- ✓ Densité :  $d_{20^{\circ}\text{C}}^{20^{\circ}\text{C}} = 0.791$
- ✓ Indice de réfraction :  $\eta_D^{20^{\circ}\text{C}} = 1.329$

Bien qu'il soit très toxique, le méthanol est choisi pour: sa grande volatilité, sa faible viscosité et son important pouvoir solvant. Divers travaux antérieurs mettent en évidence sa capacité à extraire la majorité des constituants de l'huile essentielle de la coriandre.[9,10]

Le méthanol a été préféré à l'éthanol, car ce dernier peut donner un mélange azeotropique avec l'eau de constitution des graines.

### II-3-Le soluté

L'extraction des végétaux par solvant volatil fournit une phase liquide chargée en extrait des graines de coriandre. Séparée du résidu, cette phase ou l'extrait méthanolique subit une distillation qui permet d'obtenir le soluté et de récupérer le solvant.

L'extrait méthanolique des graines de coriandre contient l'huile essentielle et d'autres produits d'une grande affinité à ce solvant tels que : les colorants, les résinoides, acides etc.[9]

### II-3-Techniques d'extraction utilisées [15]

#### II-3-1-Généralités

La diversité des matières premières traitées en extraction solide-liquide se traduit par l'emploi de techniques très variées. Ainsi, plusieurs procédés sont utilisés mettant en œuvre les processus continus ou discontinus, avec la phase solide en lit fixe, mobile ou dispersé.

#### ➤ Les opérations continues

Caractérisées par le cheminement ininterrompu du solide et du solvant, elles constituent l'essentiel des procédés industriels.

#### ➤ Les opérations discontinues

Elles sont généralement utilisées afin de traiter de faibles quantités de matières aussi bien au laboratoire qu'à l'industrie. Le principe consiste à mettre en présence une quantité de solide ou charge et de solvant, puis à séparer les solides épuisés ou inertes de la solution, après un temps de contact déterminé.

### II-3-2- Extraction en charge dispersée

Cette technique a été utilisée afin de recueillir des données relatives à la cinétique de l'extraction

#### ➤ Description de l'appareillage

Le dispositif expérimental utilisé lors de nos expériences, schématisé sur la figure II-9, est constitué d'un bain thermostaté où est placé un ballon à deux cols muni d'un agitateur magnétique. Le premier col supporte le réfrigérant tandis que le second a permis d'effectuer des prélèvements, à l'aide d'une seringue, de la phase liquide au cours de l'extraction.

#### ➤ Protocole expérimental

L'extraction au méthanol en charge dispersée a été réalisée à 25°C avec un hydromodule de 0.003m<sup>3</sup>/Kg, soit 300ml de solvant pour 100g de matière végétale. Le contact intime des deux phases est assuré par l'agitation magnétique qui permet d'éliminer la résistance au transfert de matière dans la phase liquide.

La durée d'extraction  $t$  a été fixée à 240mn. Des prélèvements de la solution liquide à des instants bien déterminés, nous ont permis de suivre l'évolution de la concentration de l'extrait en fonction du temps et de tracer les courbes cinétiques. Les volumes de la phase liquide prélevés sont suffisamment petits pour éviter une variation trop importante de l'hydromodule. Cette dernière a été évaluée à  $\pm 6\%$ . En effet, le volume du solvant introduit dans le ballon est de 316ml et l'ensemble des volumes prélevés est de 32ml, ce qui permet de maintenir un volume moyen de 300ml entre le début et la fin de l'extraction.

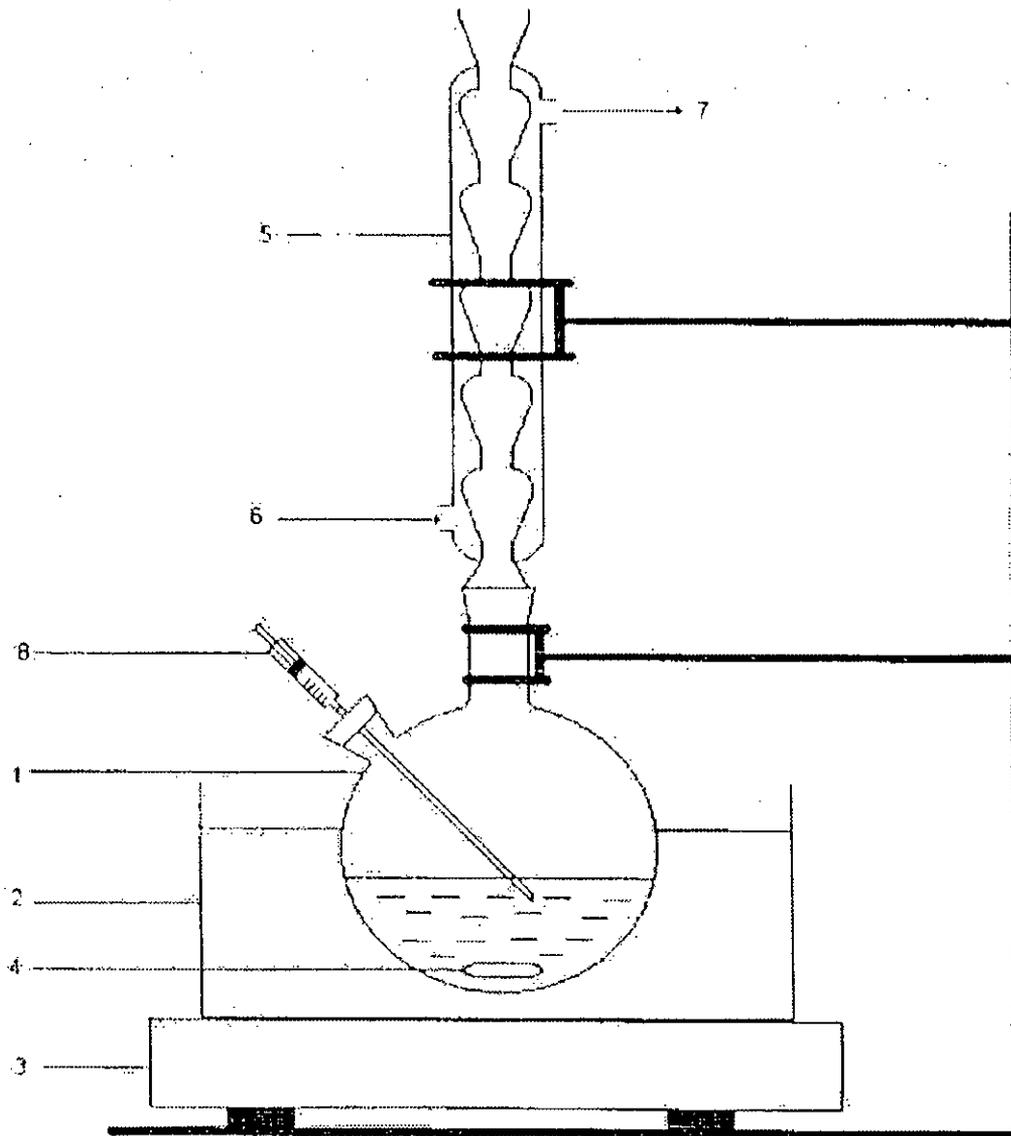


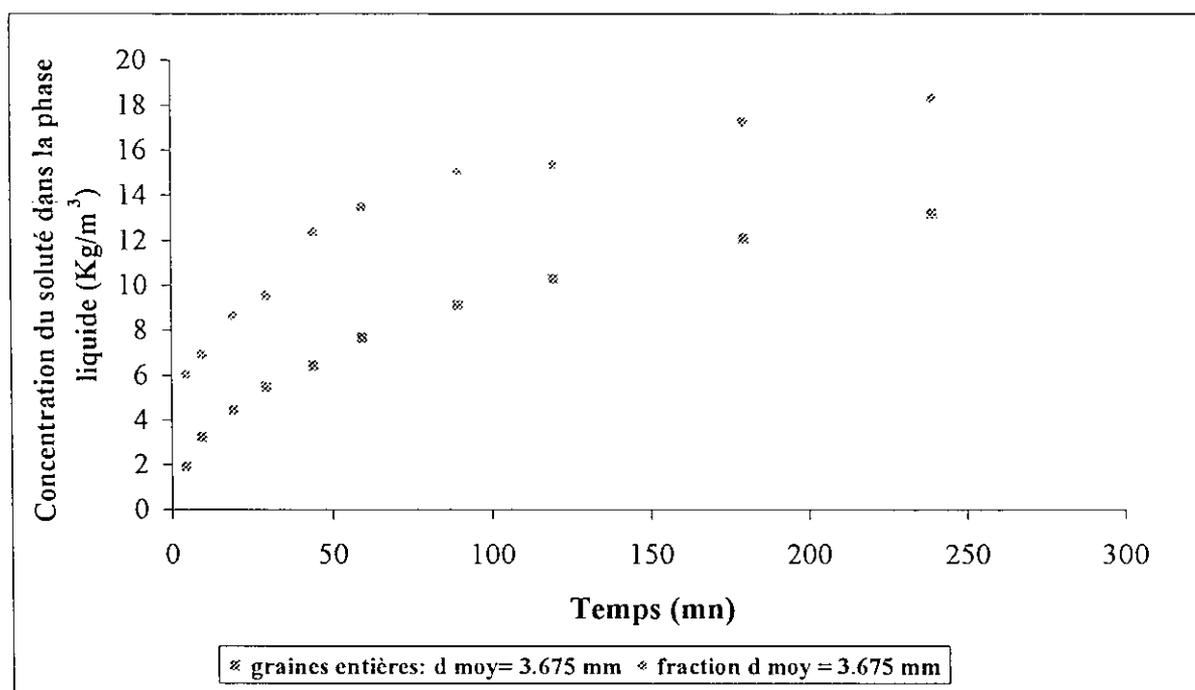
Figure II-9 : Appareillage de l'extraction en charge dispersée.

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

### ➤ Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux nous ont permis de tracer les courbes cinétiques donnant l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, pour l'ensemble des essais réalisés. Elles ont toutes une allure similaire constituée d'une partie ascendante et d'une autre partie tendant vers un palier.

La figure II-10 réunit les courbes cinétiques obtenus lors de l'extraction des graines entières et broyées du même diamètre moyen égal à 3.675 millimètres.



**Figure II-10 : Evolution, en fonction du temps  $t$ , de la concentration du soluté  $C_L$  dans la phase liquide, lors de l'extraction des graines de coriandre entières et broyées ayant le même diamètre moyen.**

Nous constatons une augmentation significative de la concentration du soluté dans la phase liquide lors de l'extraction des graines broyées. Le broyage est donc un traitement efficace qui permet d'augmenter la quantité d'extrait récupérée.

La figure II-11 regroupe les courbes cinétiques correspondant aux différentes classes granulométriques des graines ayant subi un broyage.

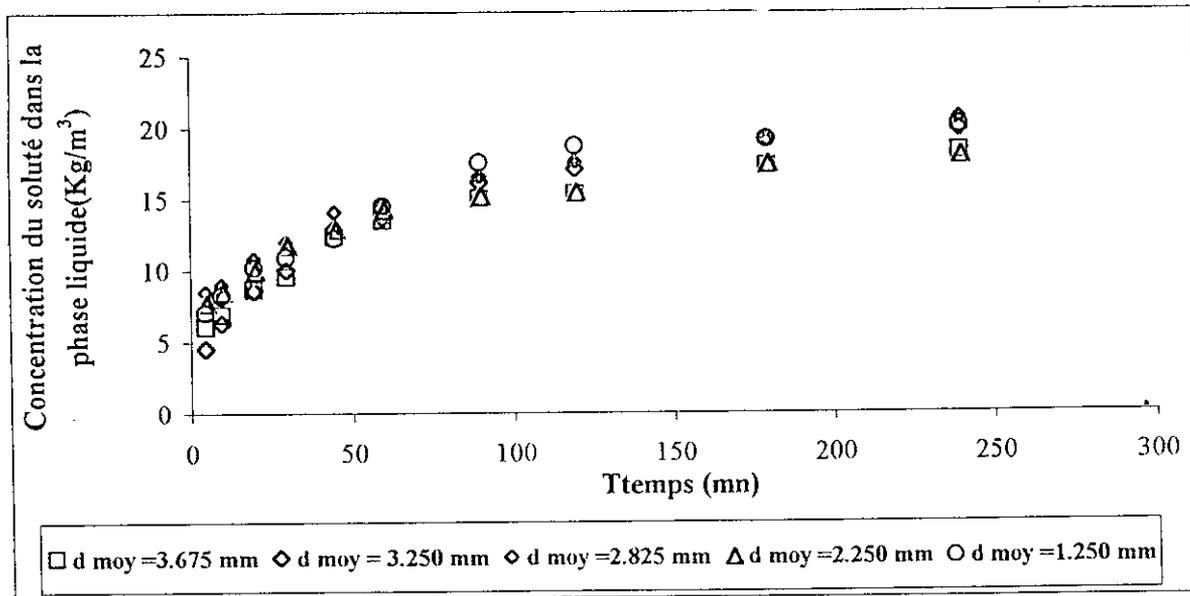


Figure II-11 : Evolution, en fonction du temps  $t$ , de la concentration du soluté  $C_L$  dans la phase liquide, lors de l'extraction des graines de coriandre des différentes classes granulométriques.

On remarque que la variation de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du diamètre moyen des particules, est faible de sorte que toutes les courbes se confondent. Ce résultat nous amène à conclure que la diminution de la taille des particules n'a pas d'incidence considérable sur la quantité d'extrait récupérée.

Par ailleurs, nous avons observé, lors de l'extraction des classes granulométriques de faible diamètre, un tassement des particules solides dans le ballon, alors que pour les classes granulométriques de diamètre plus élevé, le système présentait une certaine homogénéité et ce pour une même vitesse d'agitation.

Ainsi, l'extraction des classes granulométriques de diamètre inférieur à 1.25 mm ne peut être conduite de la même manière que pour les autres classes et dans les mêmes conditions opératoires citées auparavant.

### II-3-3- Extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant en boucle fermée

Cette technique assure en permanence un gradient de concentration dans le système solide-liquide. Elle permet d'atteindre un degré élevé d'épuisement de la matière végétale et par conséquent d'atteindre expérimentalement la concentration initiale du soluté dans le solide.

#### ➤ Description de l'appareillage

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la figure II-12 . Il est constitué d'une colonne thermostatée, faisant office d'un extracteur, dans laquelle est tassée la matière végétale baignant dans le solvant. La partie inférieure de la colonne est reliée par une conduite, munie d'un système de réglage de débit, à un ballon dans lequel est recueillie la miscella sortant de la colonne. Le ballon est surmonté d'une colonne et d'un réfrigérant descendant dont l'extrémité est reliée à l'extracteur. Celui-ci est ainsi alimenté, en continu, par du solvant issu de la distillation atmosphérique de la miscella contenue dans le ballon.

#### ➤ Protocole expérimental

On verse 20g de matière végétale dans l'extracteur thermostaté à 25°C. Le solvant est introduit par son extrémité inférieure afin d'éviter la retenue de bulles d'air. Dès l'arrivée du flux de solvant de la zone de distillation atmosphérique, le débit de solvant chargé en soluté quittant l'extracteur est réglé de façon à maintenir le niveau de solvant surnageant le lit de particules constant.

L'extraction est arrêtée lorsque l'indice de réfraction du solvant quittant l'extracteur devient égal à celui du solvant pur. Dans ces conditions, la matière végétale est épuisée de toutes les substances solubles dans le méthanol.

La miscella contenue dans le ballon, préalablement pesé, est soumise à une distillation atmosphérique pour évaluer la masse du soluté et récupérer le solvant.

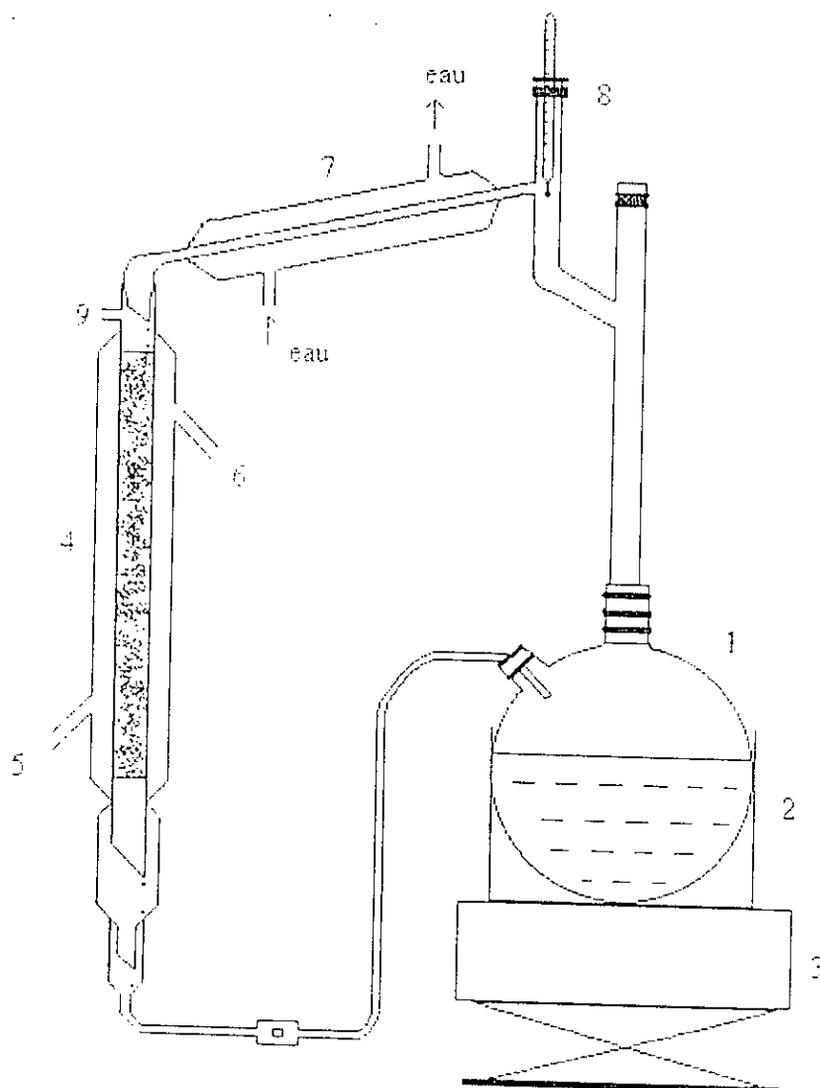


Figure II-12 : Appareillage de l'extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant en boucle fermée.

1. ballon
2. chauffe ballon
3. support
4. colonne d'extraction
5. arrivée d'eau du bain
6. sortie d'eau
7. réfrigérant
8. thermomètre
9. prise d'air

### Résultats expérimentaux

L'épuisement de la matière végétale a été effectué sur deux classes granulométriques : les graines entières et la classe 2.50-2.00.

La valeur de la teneur initiale en soluté a été trouvée égale à  $107 \pm 6$  grammes par kilogramme de matière végétale.

Ce résultat montre que la quantité totale de soluté extractible ne dépend pas de la granulométrie des particules solides.

## *Chapitre III*

# *Modélisation du transfert de matière Solide-Liquide*

**PRINCIPAUX SYMBOLES ET NOTATIONS UTILISES**

Symbole	Unité	Définition
F	mole/m <sup>2</sup> .s	Densité de flux de transfert
D <sub>a</sub>	m <sup>2</sup> /s	Coefficient de diffusion apparent
D	m <sup>2</sup> /s	Coefficient de diffusion
C	mole/m <sup>3</sup> ou Kg/m <sup>3</sup>	Concentration de la substance diffusante
C <sub>L</sub>	mole/m <sup>3</sup> ou Kg/m <sup>3</sup>	Concentration du soluté dans la phase liquide
C <sub>S</sub>	mole/m <sup>3</sup> ou Kg/m <sup>3</sup>	Concentration du soluté dans la phase solide
C <sub>P</sub>	Kg/Kg	Concentration du soluté dans le liquide emplissant le pore
C <sub>e</sub>	mole/m <sup>3</sup> ou Kg/m <sup>3</sup>	Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre
C <sub>0</sub>	Kg/Kg	Teneur initiale du soluté dans la matrice solide
K		Coefficient de partage $K=C_L(t_\infty)/C_S(t_\infty)$
k	m/s	Coefficient de transfert de matière par convection
m <sub>L</sub> (t)	Kg	Masse du soluté ayant diffusée vers l'extérieur du solide
m <sub>S</sub> (t)	Kg	Masse du soluté présente dans le solide à l'instant t
R	m	Rayon de la sphère
r	m	Distance radiale
t	s	Temps
t <sub>∞</sub>	S	Temps infini
V <sub>L</sub>	m <sup>3</sup>	Volume de la phase liquide
x	m	Variable spatiale
β		Rapport $\beta=(m_s(0)-m_i(t_\infty))/ m_i(t_\infty)$
h	m <sup>3</sup> /Kg	Hydromodule
L		Transformée de Laplace
ε		Volume des pores contenant le soluté/ masse du solide
$\overline{\varphi^*(t)}$		Fonction standard $\overline{\varphi^*(t)} = 1 - \frac{C_P(t)}{C_P(0)}$
G(t)		$G(t) = 1 - \frac{C_L(t)}{C_P(0)}$

### III-1- Notions théoriques sur la diffusion

#### III-1-1-Introduction

La diffusion est le processus au cours duquel de la matière est transférée d'une région de l'espace vers une autre région, du fait du mouvement aléatoire des molécules[16].

L'agitation moléculaire produit de nombreux chocs entre les molécules qui sont par conséquent diffusées. Pour que la diffusion ait lieu, il faut que la distribution dans l'espace de la substance soit non homogène. Ainsi, aussitôt qu'existe une hétérogénéité de concentrations, on observe une évolution spontanée vers l'uniformité de ces concentrations[17].

La notion de vitesse de transfert de matière au sein d'un substrat solide est difficile d'accès car il est impossible de définir l'allure des cheminements au travers desquels s'effectue le transfert[15].

Les expressions analytiques de la diffusion moléculaire pour un mélange binaire sont données par les lois de Fick[16]

#### III-1-2-Loi de Fick [15,16]

Soit  $F$  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.

Si la substance est homogène, la densité  $F$  est nulle et il n'y a aucun transfert de matière. Dans le cas contraire, un transfert de matière se produit du fait de la variation de la concentration d'un point à un autre.

L'intuition physique confirmée par l'expérience, suggère que la densité de courant est d'autant plus grande que la variation de concentration  $C(x)$ , par unité de longueur, est importante.

L'expérience montre aussi, qu'il existe une relation de proportionnalité entre la densité de flux de transfert  $F$  et le gradient de concentration. Ainsi, à température et pression constantes, la densité de flux de transfert s'exprime par :

$$F = -D * \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III-1})$$

où :

$F$  la densité de flux de transfert est exprimée en  $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ou  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

$C$  la concentration de l'espèce diffusante exprimée en  $\text{g.m}^{-3}$  ou  $\text{mol.m}^{-3}$ .

la constante de proportionnalité  $D$  représente le coefficient de diffusion dont l'unité est indépendante de celle de la quantité de matière diffusante. Elle s'exprime toujours en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Le signe  $-$  indique que le flux globale a pour direction celle des concentrations décroissantes.

En considérant une seule dimension, le coefficient de diffusion est défini comme étant le flux de transfert de la substance diffusante normal à une surface unité d'une section considérée, divisé par le gradient de concentration dans cette section.

Dans le cas général  $F$  s'écrit :

$$F = -D \vec{\text{grad}}(C) \quad (\text{III-2})$$

L'équation (III-1), appelée loi de Fick, a été proposée en 1855 par le physiologiste Allemand Adolf Fick (1829-1901). Elle est analogue à celle de Fourier concernant le transfert de chaleur. La plus part des processus de diffusion satisfont très bien cette relation sauf lorsque la concentration  $C$  est extrêmement faible, très élevée ou varie brusquement sur une courte distance de sorte que le raisonnement statistique n'est plus applicable.

### III-1-3-Mécanismes de diffusion [16]

La diversité des mécanismes de diffusion est liée à la nature du solide et du soluté.

#### III-1-3-1-Mécanisme de type diffusionnel

La diffusion à travers une membrane ou dialyse, est un phénomène important pour bon nombre de procédés d'extraction solide-liquide. Par définition, c'est le transfert d'un soluté à travers une membrane par diffusion d'une solution concentrée vers une autre diluée. Simultanément, on observe une diffusion en sens inverse.

#### III-1-3-2-Mécanisme de type capillaire

Certains processus d'extraction sont apparentés à l'hydrodynamique des phénomènes capillaires.

#### III-1-3-3-Diffusion dans les solides poreux [18]

De nombreux cas d'extraction solide-liquide sont associés à ce mécanisme. La diffusion dans les solides poreux s'effectue selon les trois processus suivants :

- Diffusion ordinaire ou moléculaire.
- Diffusion de Knudsen
- Diffusion surfacique.

La diffusion poreuse est affectée par la taille et la forme des pores. Lorsque ces derniers sont de grande dimension et la concentration moléculaire est importante, le nombre de chocs molécules-molécules est supérieur au nombre de choc molécules-parois. Dans ces conditions, La diffusion résulte du mouvement aléatoire des particules, elle est de type ordinaire ou moléculaire. Par contre, dans le cas des solide micro poreux et des faibles concentrations moléculaires, la diffusion est de type de Knudsen.

L'existence d'un gradient de concentration à la surface du solide, susceptible d'adsorber des molécules, provoque une migration des particules des régions concentrées vers les moins concentrées. Le transfert de matière par mouvement moléculaire est appelé diffusion surfacique.

### III-1-4-Equation de continuité relative à un constituant [18]

Considérant un système quelconque comportant J espèces et soit j l'espèce à laquelle nous nous intéresserons.

La densité de flux de transfert du constituant j s'obtient par la relation suivante :

$$N_j = F_j + T_j$$

$$N_j = -D \vec{\text{grad}}(C_j) + C_j * v \quad (\text{III-3})$$

avec :

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

où :

- ✓  $N_j$  : représente la densité de flux de transfert,
- ✓  $F_j$  : désigne la densité de flux de diffusion ,
- ✓  $T_j$  : est la densité de flux de transport,
- ✓  $C_j$  : représente la vitesse de déplacement du constituant i,
- ✓  $v_i$  : est sa vitesse de déplacement.

Isolons un volume V limité par une surface S invariante dans le temps.

Soit n le vecteur unitaire de la normale à la surface orientée vers l'extérieur.

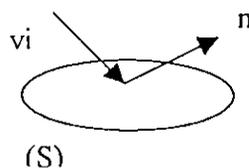


Figure III-1 : Volume V

Le flux de transfert obéit à l'équation de bilan qui exprime la conservation de la masse dans un élément de fluide. L'équation s'obtient en introduisant les grandeurs  $e$ ,  $s$ ,  $r$  et  $a$  définies comme suit :

- ✓  $e$  : quantité de  $j$  entrant dans  $V$ ,
- ✓  $s$  : quantité de  $j$  sortant de  $V$ ,
- ✓  $r$  : quantité de  $j$  générée ou disparue dans  $V$ ,
- ✓  $a$  : quantité de  $j$  accumulée dans  $V$ ,
- ✓  $r_j$  : représente la vitesse de réaction du constituant

$$e - s + r = a \quad (\text{III-4})$$

or,

$$e - s = - \int_S \vec{n} \cdot (C_j \vec{v}_j) \cdot dS \quad (\text{III-5})$$

$$r = \pm \int_V r_j dV \quad (\text{III-6})$$

$$a = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{III-7})$$

Compte tenu des expressions précédentes l'équation (III-4) devient :

$$- \int_S \vec{n} \cdot (C_j \vec{v}_j) \cdot dS \pm \int_V r_j dV = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{III-8})$$

En remplaçant l'intégrale de surface par l'intégrale de volume (théorème de Green - Ostrogradsky), l'équation devient

$$- \int_V \text{div}(C_j \vec{v}_j) dV \pm \int_V r_j dV = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{III-9})$$

ou encore :

$$- \text{div} N_j \pm r_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{III-10})$$

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

$$\text{div}(D \text{grad}(C_j)) \pm r_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{III-11})$$

**III-1-5-Diffusion dans une sphère [16]**

Soit C la concentration de l'espèce diffusante.

En coordonnées sphériques  $r, \theta$  et  $\varphi$  et en absence de réaction chimique, l'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( D \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right) \quad (\text{III-12})$$

Si on admet maintenant, que le coefficient de diffusion est indépendant des coordonnées spatiales et que la diffusion est radiale, l'équation (III-12) devient

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{III-13})$$

En posant

$$u = Cr \quad (\text{III-14})$$

L'équation (III - 13) devient

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (\text{III-15})$$

L'équation (III-15) peut être résolue par différentes méthodes parmi lesquelles nous citerons :

- ✓ La méthode de séparation des variables.
- ✓ La méthode de la transformé de Laplace.
- ✓ La méthode des différences finies.

**III-1-6- Solutions analytiques des équations de transfert de matière**

Nous donnerons dans ce qui suit quelques exemples de solutions des équations de transfert de matière dans une sphère pour différentes conditions aux limites.

**III-1-6-1- Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante**

Si la sphère est initialement à une concentration uniforme  $C_S(0)$  et si la surface est maintenue à une concentration constante  $C_L$ , la solution s'écrit :

$$\frac{C_s(r,t) - C_s(0)}{C_L - C_s(0)} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp(-Dn^2\pi^2 t/R^2) \quad (\text{III-16})$$

Il est commode d'exprimer la solution du problème en introduisant la grandeur  $m_L(t)$ , l'équation (III-16) devient :

$$m_L(t) = \int \int \int_{R} (C_s(0) - C(r,t)) r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\varphi \quad (\text{III-17})$$

$m_L(t)$  représente la quantité totale de matière qui a diffusé ou migré vers l'extérieur de la sphère. Cette grandeur est obtenue en intégrant la différence  $C_s(0) - C(r, t)$  sur le volume totale de la sphère comme le montre l'équation (III-17). Cette quantité de matière ayant diffusée à l'instant  $t$ , est aussi exprimée par rapport à la quantité de matière qui diffuse après un temps infini  $t = \infty$  est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{m_L(t)}{m_L(t_\infty)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2 t/R^2) \quad (\text{III-18})$$

### III-1-6-2 Diffusion dans une sphère plongée dans une solution parfaitement agitée

Une sphère de volume  $\frac{4}{3} \pi R^3$ , dans laquelle la concentration en substance diffusante est uniforme et initialement égale à  $C_s(0)$ , est immergée dans une solution de volume  $V_L$  et dont la concentration initiale en substance diffusante est nulle. La concentration de la solution en substance diffusante au cours du processus ne dépend que du temps puisque la solution est supposée parfaitement agitée donc homogène.

Le problème consiste à résoudre le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_s}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) & 0 < r < R \\ V_L \frac{K \partial C_s}{\partial t} = -4\pi R^2 D \frac{\partial C_s}{\partial r} & r = R \end{cases} \quad (\text{III-19})$$

où  $K$  : représente le coefficient de partage entre la phase solide et la phase liquide. Il est donné par le rapport de la concentration en substance diffusante dans le liquide et la concentration de la même substance dans le solide lorsque l'équilibre est atteint, selon l'équation suivante :

$$C_L(t_\infty) = KC_S(t_\infty) \quad (\text{III-20})$$

La deuxième équation de ce système exprime le fait que le flux de matière traversant la surface de la sphère est égal à celui entrant dans la solution.

La méthode de la transformée de Laplace nous permet d'obtenir la solution suivante :

$$\frac{m_L(t)}{m_L(t_\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6(1+\beta)}{\mu_n^2 + 9\beta(1+\beta)} \exp\left(-D\mu_n^2 t / R^2\right) \quad (\text{III-21})$$

La solution présentée ci-dessus converge d'autant plus rapidement que la valeur de  $t$  est grande. Pour les faibles instants, des solutions mieux adaptées sont proposées.

$\mu_n$  : représentent les solutions de l'équation caractéristique suivante :

$$\tan \mu_n = \frac{3\mu_n}{3 + \frac{1}{\beta}\mu_n^2} \quad (\text{III-22})$$

et  $\beta$  est donné par la relation suivante

$$\beta = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right)}{KV_L} \quad (\text{III-23})$$

Le bilan de matière établie à  $t_\infty$ , nous permet d'écrire :

$$\frac{m_L(t_\infty)}{m_S(0)} = \frac{1}{1+\beta} \quad (\text{III-24})$$

où

$m_s(0)$  représente la quantité de matière diffusante présente initialement dans la sphère :

$$m_s(0) = \frac{4}{3} \pi R^3 C_s(0) \quad (\text{III-25})$$

### II-1-6-3-Diffusion dans une sphère avec transfert de matière par convection à la surface

Si la sphère est initialement à une concentration uniforme  $C_s(0)$ , et s'il existe une condition à la surface telle que :

$$-D \frac{\partial C_s}{\partial r} = k(C_s - C_L) \quad , \quad r = R \quad (\text{III-26})$$

où :

$C_s$  représente la concentration en substance diffusante à la surface de la sphère

$C_L$  désigne la concentration de la même substance dans la phase entourant la sphère

La solution s'écrit :

$$\frac{m_L(t)}{m_L(t_\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2 \exp(-q_n^2 Dt / R^2)}{q_n^2 (q_n^2 + L(L-1))} \quad (\text{III-27})$$

Les  $q_n$  représentent la solution de l'équation caractéristique suivante :

$$q_n \cot q_n + L - 1 = 0 \quad (\text{III-28})$$

avec

$$L = Rk/D \quad (\text{III-29})$$

### III-1-7-Méthodes de mesure du coefficient de diffusion [16]

La plus part des méthodes de mesure du coefficient de diffusion admettent que celui-ci est constant. Lorsque ces méthodes sont appliquées à un système dans lequel le coefficient de diffusion n'est pas constant, une valeur moyenne est déterminée pour les conditions de l'expérimentation.

Selon que le régime étudié soit permanent ou transitoire, nous distinguons deux catégories de méthodes de mesure du coefficient de diffusion.

Lorsqu'un flux permanent est observé à travers une membrane, par exemple, le coefficient de diffusion est obtenu directement par le rapport du flux de transfert et le gradient de concentration.

Par contre, lorsque le régime est transitoire, une étude cinétique de la diffusion est nécessaire. Le coefficient de diffusion, dans ce cas, est obtenu en comparant les courbes expérimentales et les courbes théoriques, établies pour des conditions initiales appropriées.

C'est la deuxième méthode que nous utiliserons dans notre travail, puisque l'extraction solide-liquide fait intervenir des phénomènes transitoires.

### **III-2- Modélisation du processus d'extraction [19]**

#### **II-2-1-Introduction**

La modélisation en Génie chimique permet d'établir une relation décrivant le processus à partir des lois fondamentales de la physique et de la chimie telles que la conservation de la masse, les équilibres entre les phases, les lois de transfert etc.

Le modèle est donc une représentation réaliste et simple des phénomènes, en se reposant sur des bases physiques solides qui tiennent compte des résultats expérimentaux.

#### **III-2-2- Modélisation à l'aide de la fonction standard**

La théorie de la fonction standard a vu le jour dans les années 50[20]. Elle a été établie dans le but de décrire le phénomène de transfert de matière lors de l'extraction solide-liquide, en ne tenant compte que des particularités de la phase solide.

Appliquée initialement à l'extraction des solides de nature minérale[21], son utilisation s'est élargie dans les années 70 à l'extraction par solvant des solides d'origine végétale. Depuis, cette fonction a été déterminée et utilisée avec succès pour décrire la cinétique d'extraction par solvant des plantes aromatiques et médicinales telles que le tabac, les aiguilles du pin, les graines de coriandre, différentes espèces de géranium et d'armoise[22,29].

Pour la première fois la fonction standard a été appliquée dans les années 80, à la détermination du coefficient de diffusion lors de l'extraction des racines de *Géranium macrorrhizum* L par l'éthanol[30]. S'inspirant de ces travaux, nous avons établi expérimentalement l'expression de la fonction standard pour le système coriandre-méthanol, afin d'atteindre le coefficient de diffusion.

### III-2-1-1-Présentation du modèle

Le modèle adopté pour établir la fonction standard, est basé sur le mécanisme de transfert de matière dans un solide poreux, schématisé sur la figure III-2.

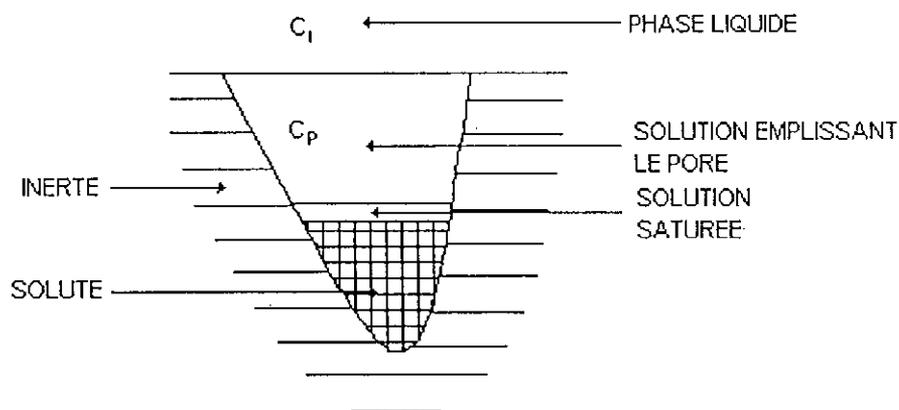


Figure III-2 : Représentation schématique du modèle.

Le solide poreux renferme le soluté dans ses pores. Par conséquent, seule une partie de la phase solide est concernée par le processus d'extraction. Le reste du solide reste inerte vis à vis du solvant.

Après la mise en contact des deux phases, le solvant pénètre dans les pores et dissout le soluté. Ce dernier diffuse vers la phase liquide à l'extérieur du pore, jusqu'au moment où sa concentration  $C_L$ , dans celle-ci, devient égale à celle dans la solution imbibant le solide inerte  $C_P$  à l'équilibre. En effet, le flux de transfert étant nul à l'équilibre, ceci suggère qu'il n'y a plus de gradient de concentration entre la phase liquide et le liquide imbibant la particule solide.

### III-2-1-2- Etablissement de la fonction standard

#### ➤ Aspects théoriques

La fonction standard représente la variation de la concentration moyenne du soluté dans la phase solide, en fonction du temps. Elle a été proposée comme une des solutions possibles du système des deux équations de transfert de matière (III-30).

Elle a été établie en faisant les hypothèses suivantes :

- ✓ Le solide est constitué de particules de formes régulières et de dimensions identiques,
- ✓ Initialement, le soluté est uniformément réparti dans la matrice solide.

Par conséquent, dans le cas particulier des solides d'origine végétale, le milieu hétérogène, caractérisé par une distribution irrégulière des pores, est assimilé à un milieu homogène équivalent, dont les propriétés sont représentées par la valeur constante du coefficient de diffusion apparent dans toutes les directions.

Dans ce cas, les équations décrivant le processus de transfert de matière sont :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_P(t)}{\partial t} = D_a \nabla^2 C_P(t, r) \\ -D_a \left( \frac{\partial C_P(t, r)}{\partial r} \right)_R = k(C_P(t, R) - C_L(t)) \end{cases} \quad (III - 30)$$

Où :

$C_p(t)$  représente la concentration du soluté dans le liquide emplissant les pores du solide,

$C_L(t)$  est la concentration du soluté dans la phase liquide,

$D_a$  désigne le coefficient de diffusion apparent,

$k$  représente le coefficient de transfert de matière.

Lors de l'établissement de la fonction standard, la concentration  $C_L(t)$  du soluté dans la phase liquide est supposée constante et nulle. En pratique, ceci correspondrait à une dilution infinie de la phase liquide, permettant de négliger la variation de la concentration du soluté et de ne pas tenir compte de son influence sur le processus.

L'expression de la fonction standard est donnée par la relation :

$$\overline{\varphi^*(t)} = \frac{C_p(0) - \overline{C_p(t)}}{C_p(0)} = 1 - \frac{\overline{C_p(t)}}{C_p(0)} \quad (III - 31)$$

L'équation (III-31) est une des formes de la solution du système (III-30) avec les conditions aux limites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{lll} t = 0 & \overline{C_p(t)} = C_p(0) & \overline{\varphi^*(t)} = 0 \\ t > 0 & \overline{C_p(t)} = \overline{C_p(t)} & 0 < \overline{\varphi^*(t)} < 1 \\ t = \infty & \overline{C_p(t)} = 1 & \overline{\varphi^*(t)} = 1 \end{array} \right. \quad (III - 32)$$

où  $C_p(t)$  représente la concentration moyenne du soluté dans le liquide emplissant le pore.

La détermination expérimentale de la fonction standard, ainsi définie, présente de grandes difficultés. En effet, la variation de la concentration du soluté dans la matrice solide est expérimentalement inaccessible.

On a donc recours à l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide et au bilan de matière. A cette démarche s'oppose le fait que l'expérience doit être réalisée en utilisant un hydromodule très élevé. Or, la mesure de la concentration du soluté dans la phase liquide est quasiment impossible si celle-ci est infiniment diluée.

C'est la mérite de Axelrooth et col[21] vers les années 70 d'avoir proposer une solution à ce problème en faisant appel à la transformé de Laplace.

Appliquée au système (III-30), celle-ci permet d'éliminer la variable temps et donne l'expression de la concentration du soluté en fonction des coordonnées spatiales. Cette expression est ensuite transformée de manière à aboutir à une relation qui satisfait les conditions limites (III-32).

L'expérience est réalisée avec un hydromodule permettant de suivre l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide. Pour ce faire, deux autres conditions doivent être satisfaites :

- ✓ Une agitation suffisante des phases en contact, pour éliminer la résistance au transfert de matière dans la phase liquide de sorte que le processus soit régi par la diffusion interne.
- ✓ Une durée de contact des deux phase suffisante pour se rapprocher de l'équilibre.

Réalisée dans ces conditions, l'expérience permet d'accéder aux courbes expérimentales  $C_L(t)$  et par extrapolation à la concentration du soluté à l'équilibre  $C_L(t_e)$ .

Ainsi, la détermination de la concentration moyenne du soluté dans les pores  $C_P(t)$  est possible en établissant l'équation de bilan matière et en ayant  $C_L(t)$  comme donnée.

Nous pouvons donc écrire l'équation suivante pour un solvant pur:

$$m_s(0) - m_s(t) = m_L(t) \quad (III-33)$$

avec :

$m_s(t)$  qui est la masse du soluté retenue dans la matrice solide,  
 $m_L(t)$  représente la masse du soluté qui a migré vers la phase liquide,  
 $m_s(0)$  désigne la masse initiale présente dans la phase solide.

La masse  $m_L(t)$  satisfait la relation suivante :

$$C_L(t) = \frac{m_L(t)}{V_L(t)} \quad (III - 34)$$

où  $V_L$  représente le volume de la phase liquide.

Si on suppose que la quantité de soluté retenue dans le solide se trouve entièrement dissoute dans le liquide emplissant les pores, nous pouvons écrire l'équation :

$$\overline{C_p(t)} = \frac{m_s(t)}{\varepsilon M} \quad (III - 35)$$

où :

$M$  représente la masse de la matière végétale,  
 $\varepsilon$  désigne le volume des pores remplis par la solution, rapporté à l'unité de masse de la matière végétale tel que :

$$\varepsilon = \frac{\text{volume des pores contenant le soluté}}{\text{masse de matière végétale}} \quad (III - 36)$$

Aussi, à  $t=0$  nous avons

$$C_p(0) = \frac{m_s(0)}{\varepsilon M}$$

En introduisant ces équations dans celle de bilan de matière (III-33), il vient que :

$$\begin{aligned} \varepsilon M C_p(0) - \varepsilon M \overline{C_p(t)} &= V_l C_l(t) \\ \varepsilon C_p(0) - \varepsilon \overline{C_p(t)} &= \frac{V_l}{M} C_l(t) \end{aligned} \quad (\text{III-37})$$

Or, le rapport  $\frac{V_l}{M}$  désigne l'hydromodule  $h$ , d'où :

$$\begin{aligned} \varepsilon C_p(0) - \varepsilon \overline{C_p(t)} &= h C_l(t) \\ C_l(t) &= \frac{\varepsilon}{h} (C_p(0) - \overline{C_p(t)}) \end{aligned} \quad (\text{III.38})$$

En posons :  $\beta = \frac{\varepsilon}{h}$ , nous aurons alors :

$$C_l(t) = \beta (C_p(0) - \overline{C_p(t)}) \quad (\text{III-39})$$

$\beta$  est une grandeur constante qui peut être déterminée à partir des résultats expérimentaux relatifs à l'équilibre.

En effet, d'après les hypothèses du modèle évoqué ci-dessus, à l'équilibre, il y a égalité des concentrations  $\overline{C_p(t_e)}$  et  $C_l(t_e)$  :

$$\overline{C_p(t_e)} = C_l(t_e) = C_e \quad (\text{III-40})$$

Il suffit, alors, d'extrapoler la courbe  $C_l(t)$  afin de déterminer  $C_e$  et en déduire  $\beta$ .

$$\beta = \frac{C_e}{C_p(0) - C_e} \quad (\text{III-41})$$

ou encore

$$\beta = \frac{C_0 - C_e^* h}{C_e^* h} \quad (\text{III-42})$$

Où  $C_0$  désigne la masse du soluté présente initialement dans la matrice solide, rapportée à l'unité de masse du solide et est donnée par la relation suivante :

$$C_0 = \frac{m_s(0)}{M} \quad (\text{III-43})$$

$\beta$  est donc le rapport de la masse du soluté retenue dans la phase solide et la masse de soluté qui a migré vers la phase liquide. Il est clair que  $\beta$  tend vers 0 lorsque  $h$  tend vers  $\infty$  ( $\epsilon/h$ ).

A partir des données expérimentales :  $C_L(t)$ ,  $C_0$ ,  $C_e$ , et en utilisant l'équation de bilan de matière, on peut aboutir à la fonction standard en faisant appel à la transformée de Laplace.

Pour ce faire nous introduisons deux nouvelles variables définies comme suit :

$$G(t) = \frac{C_p(0) - C_L(t)}{C_p(0)}$$

et

$$\varphi(t) = \frac{C_p(0) - C_p(t)}{C_p(0)}$$

En remplaçant dans le système d'équations (III-30), il vient que :

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = D_a \nabla^2 \varphi(t, r) \\ -D_a \left( \frac{\partial \varphi(t, r)}{\partial r} \right)_R = k(\varphi(t, R) - G(t)) \end{cases} \quad (\text{III-44})$$

Pour un hydromodule infiniment grand, nous avons :

$$\varphi(t) \rightarrow \varphi^*(t),$$

$$G(t) = 1 \text{ car } C_L(t) = 0,$$

Ainsi, le système d'équations (III-44) devient :

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi_P'(t)}{\partial t} = D_a \nabla^2 \varphi_P^*(t, r) \\ -D_a \left( \frac{\partial \varphi_P'(t, r)}{\partial r} \right)_R = k(\varphi_P^*(t, R) - 1) \end{cases} \quad (\text{III-45})$$

Soit  $N(s)$ ,  $M(s)$  et  $M^*(s)$  les transformées de Laplace de  $G(t)$ ,  $\varphi(t)$  et  $\varphi^*(t)$  respectivement telles que :

$$N(s) = L(G(t)),$$

$$M(s) = L(\varphi(t)),$$

$$M^*(s) = L(\varphi^*(t)).$$

Alors les transformées de Laplace des deux systèmes (III-44) et (III-45) sont :

$$\begin{cases} sM(s) = D_a \nabla^2 M(s) \\ -D_a \left( \frac{\partial M(s)}{\partial r} \right)_R = k(M(s)_R - N(s)) \end{cases} \quad (\text{III-46})$$

et

$$\begin{cases} sM^*(s) = D_a \nabla^2 M^*(s) \\ -D_a \left( \frac{\partial M^*(s)}{\partial r} \right)_R = k \left( M^*(s)_R - \frac{1}{s} \right) \end{cases} \quad (\text{III-47})$$

Par ailleurs, puisque  $s$  et  $N(s)$  sont indépendantes des coordonnées spatiales, nous obtenons, en multipliant chacun des membres des équations du système (III-47), le système suivant :

$$\begin{cases} s[sN(s)M^*(s)] = D_a \nabla^2 [sN(s)M^*(s)] \\ -D_a \left( \frac{\partial [sN(s)M^*(s)]}{\partial r} \right)_R = k([sN(s)M^*(s)]_R - N(s)) \end{cases} \quad (\text{III-48})$$

La comparaison des deux systèmes d'équations (III-46) et (III-48) permet de déduire que :

$$M(s) = sN(s)M^*(s) \quad (\text{III-49})$$

En intégrant les deux membres de l'équation (III-49) sur le volume total des pores de la particule, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \iiint M(s) dv &= sN(s) \iiint M^*(s) dv \\ \frac{1}{v} \iiint M(s) dv &= \frac{1}{v} sN(s) \iiint M^*(s) dv \end{aligned}$$

ou encore :

$$\overline{M(s)} = sN(s) \overline{M^*(s)} \quad (\text{III-50})$$

Or,  $\overline{M(s)}$  n'est rien d'autre que la transformée de Laplace de  $\overline{\Phi(t)}$  telle que :

$$\overline{\Phi(t)} = \frac{C_p(0) - \overline{C_p(t)}}{C_p(0)} \quad (\text{III-51})$$

Aussi, le bilan de matière (III.39) permet d'écrire :

$$G(t) + \beta \overline{\Phi(t)} = 1 \quad (\text{III-52})$$

La transformée de Laplace de cette équation est donnée par la relation (III.53) :

$$N(s) + \beta \overline{M(s)} = \frac{1}{s} \quad (\text{III-53})$$

Les deux équations (III.50) et (III.53) nous amènent à écrire :

$$\overline{M^*(s)} = \frac{1}{\beta} \left[ \frac{1}{s} \left[ \frac{1}{sN(s)} - 1 \right] \right] \quad (\text{III-54})$$

L'expression de la fonction standard est la transformée inverse de Laplace de  $\overline{M^*(s)}$  :

$$\overline{\Phi^*(t)} = L^{-1}[\overline{M^*(s)}]$$

$$\overline{\Phi^*(t)} = L^{-1}\left[\frac{1}{\beta} \frac{1}{s} \left(\frac{1}{sN(s)} - 1\right)\right] \quad (\text{III.55})$$

La figure (III-3) résume la démarche adoptée pour la détermination de la fonction standard

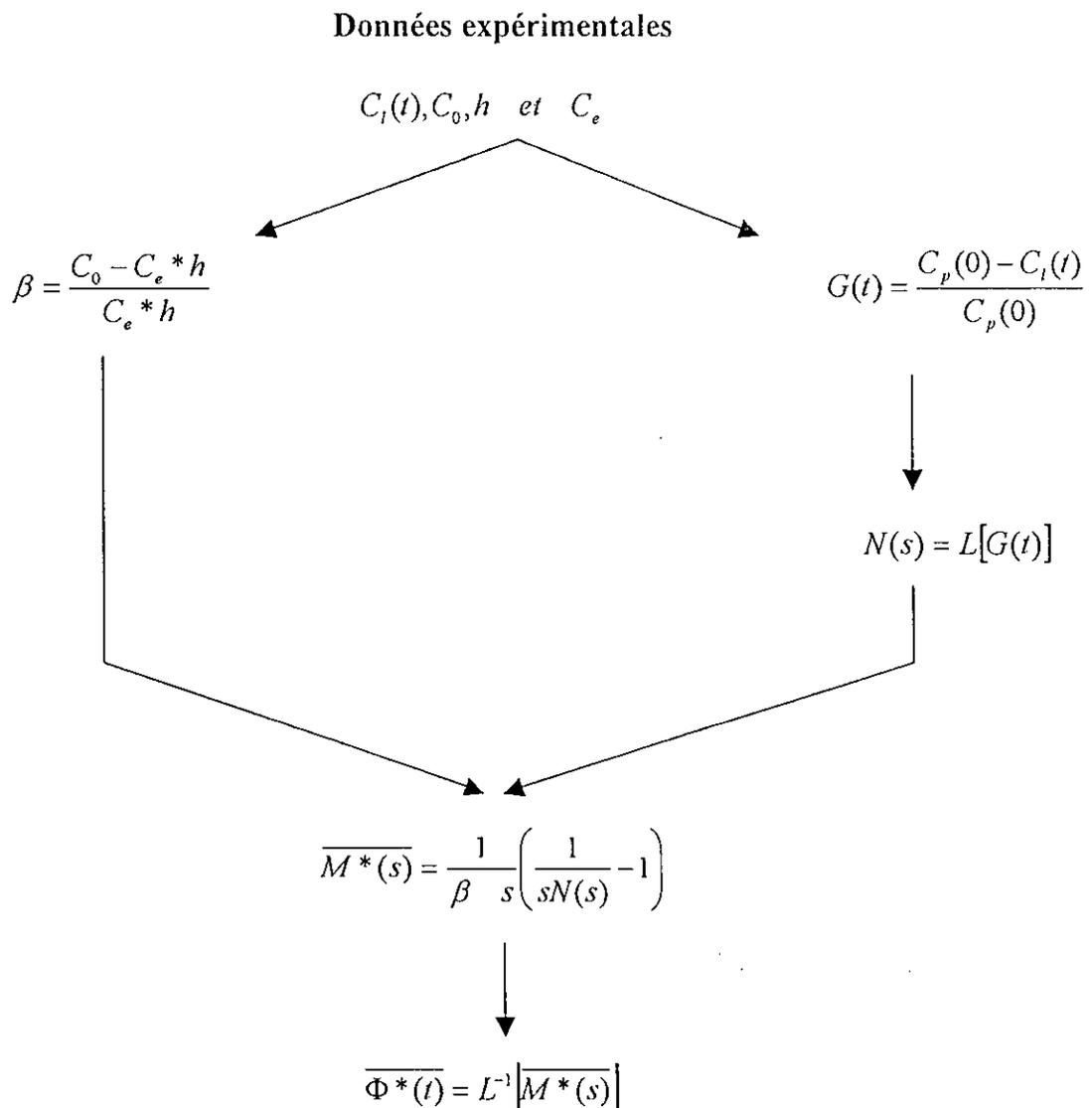


Figure III-3 : Schéma de détermination de la fonction standard

➤ **Détermination de la fonction standard lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol**

Les résultats des essais d'extraction au méthanol des graines de coriandre des différentes classes granulométriques étudiées, ont permis de tracer les courbes cinétiques, donnant l'évolution de la concentration  $C_L(t)$  du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps  $t$  et d'établir leurs équations du type :

$$C_L(t) = A - Be^{-bt} \quad (\text{III-56})$$

Cette équation désigne le fait que pour des temps infiniment grands, la concentration  $C_L(t_\infty)$  est représentée par le coefficient  $A$ , car le terme  $Be^{-bt}$  tend vers 0. Les essais d'extraction menés pendant 4 heures ne nous permettent pas d'atteindre expérimentalement le coefficient  $A$ . A partir des résultats expérimentaux relatifs à l'extraction des particules les plus fines, nous avons déterminé graphiquement la valeur de  $A$ , qu'on a gardé constante pour les autres classes granulométriques, car la concentration d'équilibre ne dépend que de la température, de la concentration initiale dans le solide et de l'hydromodule.

Les équations donnant l'évolution de la concentration  $C_L(t)$  du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps pour les différentes classes granulométriques étudiées ainsi que pour les graines entières sont représentées dans le tableau III-1.

**Tableau III-1: Equations des courbes cinétiques  $C_L=f(t)$  pour les différentes classes granulométriques étudiées.**

Classe	Rayon de la classe (mm)	Equations $C_L(t)(\text{Kg/m}^3)$
1(Graines entières)	1.84	$21.65-18.33e^{-0.0035t}$
2	1.84	$21.65-14.11e^{-0.0064t}$
3	1.63	$21.65-15.22e^{-0.0095t}$
4	1.41	$21.65-13.48e^{-0.0105t}$
5	1.13	$21.65-12.30e^{-0.0056t}$
6	0.63	$21.65-13.60e^{-0.0098t}$

Ces équations expriment correctement l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps, comme le montre la figure (III-4) où sont tracées, par un trait continu, les courbes déterminées à partir des relations présentées dans le tableau III-1 et par les points sont représentés les résultats expérimentaux.

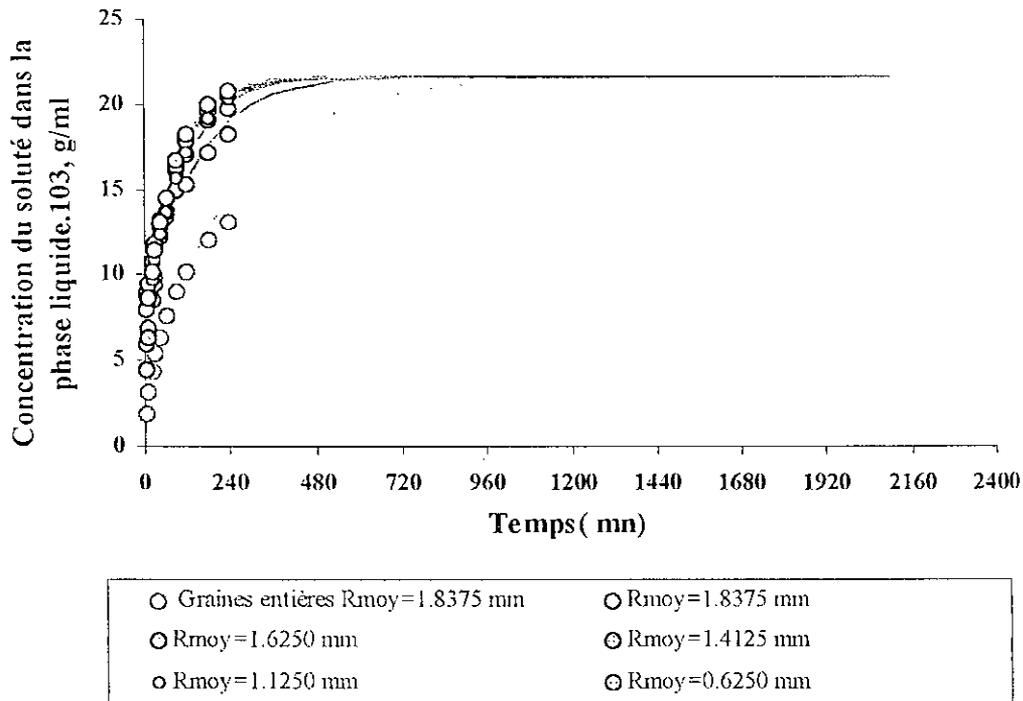


Figure III-4: Evolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps pour les différentes classes granulométriques.

Les équations données précédemment dans le tableau (III-1), nous ont permis d'évaluer le temps d'équilibre  $t_e$ ,  $C_e$ , et les autres paramètres  $\beta$ ,  $\varepsilon$  ainsi que les équations de la fonction standard comme suit :

L'équilibre est atteint pour des temps longs, ce qui se traduit par le fait que le terme

$Be^{-bt} \ll A$ , soit  $Be^{-bt} = a \cdot A$  avec  $a = 10^{-3}$  (équations(III-56).

De cette façon nous obtenons  $t_e$  :

$$t_e = \frac{1}{b} \ln \frac{B}{aA} \quad (\text{III-57})$$

par conséquent :

$$C_e(t_e) = A - B e^{-bt_e}$$

or

$$\beta = \frac{C_0 - C_e^* h}{C_e^* h}$$

et

$$\varepsilon = \beta^* h$$

En se basant sur la figure (III-3), nous obtenons l'expression de la fonction standard suivante :

$$\overline{\phi^*(t)} = A^* - B^* \exp(-b^* t) \quad (\text{III-58})$$

où :

$$\left\{ \begin{array}{l} A^* = \frac{-\varepsilon A}{\beta(\varepsilon A - C_0)} \\ B^* = \frac{\varepsilon C_0 B}{\beta(\varepsilon A - C_0)(\varepsilon(A - B) - C_0)} \\ b^* = \frac{\varepsilon A - C_0}{\varepsilon(A - B) - C_0} b \end{array} \right.$$

Disposons de toutes les données expérimentales telles que, la concentration initiale du soluté dans la phase solide  $C_0$ , les grandeurs  $\beta$  et  $\varepsilon$  évaluées à :

$$C_0 = 107.10^{-3} \text{Kg/Kg}$$

$$\beta = 0.65$$

$$\varepsilon = 1,95.10^{-3} \text{m}^3/\text{Kg}$$

Nous aboutissons aux équations de la fonction standard représentées dans le tableau (III-2)

**Tableau III-2: Equations de la fonction standard établies pour les différentes classes granulométriques étudiées.**

Classe	Rayon de la classe(mm)	Equations $\phi^*(t)$
1(Graines entières)	1.84	$1.001-0.90e^{-0.002261t}$
2	1.84	$1.001-0.76e^{-0.00450t}$
3	1.63	$1.001-0.80e^{-0.00652t}$
4	1.41	$1.001-0.73e^{-0.00747t}$
5	1.13	$1.001-0.69e^{-0.00409t}$
6	0.63	$1.001-0.74e^{-0.00696t}$

### III-2-1-3-Détermination du coefficient de diffusion à partir des équations de la fonction standard

Il existe diverses méthodes de détermination du coefficient de diffusion apparent. Ces méthodes sont classées en trois catégories :

- ✓ La méthode stationnaire de diffusion à travers une membrane.
- ✓ La méthode de division du solide en lamelles.
- ✓ La méthode basée sur l'utilisation des solutions analytiques des équations de diffusion , établies pour des solides de formes régulières.

Les deux premières méthodes nécessitent la mise en œuvre d'un protocole expérimental très complexe, alors que la troisième fait appel à plusieurs hypothèses telles que :

- ✓ Une structure isotrope du solide
- ✓ Une répartition uniforme du soluté dans la matrice solide à l'instant initial.
- ✓ Des coefficients cinétiques constants durant tout le processus d'extraction.

Ainsi, cette méthode permet de déterminer, de manière rapide, le coefficient de diffusion apparent sur la base des solutions analytiques des équations de diffusion, établies dans le cas limite , où le nombre de Biot tend vers l'infini, et la grandeur  $\beta$  tend vers 0. C'est à dire que l'on étudie le cas où le transfert de matière est régie par la diffusion interne.

Dans ces conditions, la solution analytique des équations de diffusion, établie pour les trois formes classiques ; sphère, cylindre, plan infini, en ne considérant que la première racine de l'équation caractéristique  $\mu_i$ , est représentée par [16]:

$$1 - \frac{\overline{C_p(t)}}{C_p(0)} = \frac{1}{1 + \beta} - \frac{4(v+1)}{\mu_i^2 + 4(v+1)^2 \beta(\beta+1)} \exp\left(-\mu_i^2 \frac{D_a t}{R^2}\right) \quad (\text{III - 59})$$

où :

- $v=0.5$  pour une sphère,  $v=-0.5$  pour un cylindre,  $v=0$  pour un plan.
- $R$  désigne le rayon de la sphère, du cylindre ou la mi- épaisseur du plan.

Or l'expression de la fonction standard est la suivante :

$$\overline{\varphi^*(t)} = A^* - B^* \exp(-b^* t) \quad (\text{III - 60})$$

Par identification des deux équations (III-59) et (III-60) il vient que :

$$\begin{cases} A^* = \frac{1}{1 + \beta} \\ B^* = \frac{4(v+1)}{\mu_i^2 + 4(v+1)^2 \beta(\beta+1)} \\ b^* = -\mu_i^2 \frac{D_a}{R^2} \end{cases} \quad (\text{III - 61})$$

Lors de l'établissement de la fonction standard la grandeur  $\beta$  a été prise égale à 0, ce qui correspond à un hydromodule infiniment grand, le terme  $A^*$  de l'équation (III-60) de la fonction standard est égal à 1.

La valeur expérimentale de  $\beta$  est, bien entendu, différente de 0, mais la fonction standard permet de nous affranchir de cet inconvénient.

L'expression du coefficient de diffusion apparent est donné par l'équation suivante :

$$D_a = \frac{b^* R^2 B^*}{2(\Gamma + 1)} \quad (\text{III - 62})$$

où  $\Gamma$  prend les valeurs suivantes :

- ✓  $\Gamma=2$  pour une sphère.
- ✓  $\Gamma=1$  pour un cylindre.
- ✓  $\Gamma=0$  pour un plan.

Dans notre étude, nous avons considéré les cas suivants:

- Particules solides assimilées à des sphères uniquement,
- Particules solides constituées de sphères et de plaques.

#### ❖ Cas des sphères

Les particules solides de toutes les classes granulométriques sont assimilées à des sphères. Par conséquent, le coefficient de diffusion apparent  $D_a$  est calculé à partir de l'équation (III-63) suivante :

$$D_a = \frac{b^* R^2 B^*}{6} \quad (\text{III-63})$$

où :

$B^*$  et  $b^*$  représentent les coefficients des équations de la fonction standard données dans le tableau III-2.

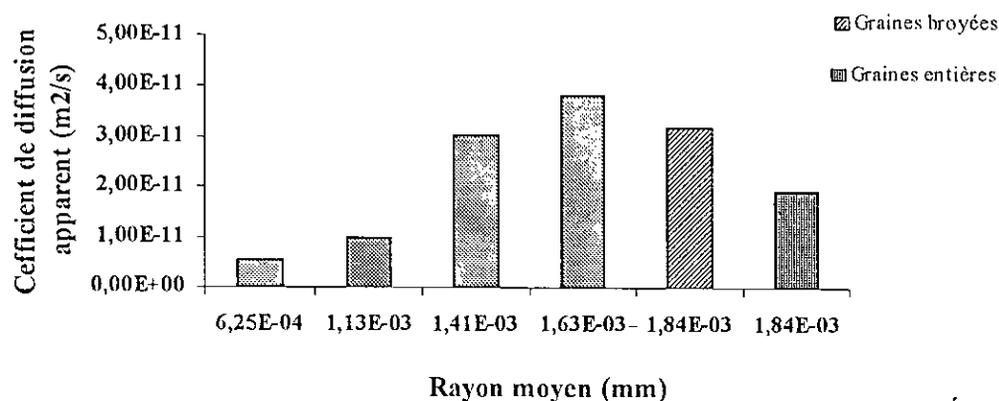
$R$  désigne le rayon des particules solides qui correspond aux ouvertures des tamis.

Nous regroupons dans le tableau III-3 les résultats obtenus précédemment

**Tableau III-3: Valeurs du coefficient de diffusion apparent  $D_a$ , calculées à partir des équations de la fonction standard pour des particules solides sphériques.**

Rayon(mm)	$C_L(t)$ ( Kg/m <sup>3</sup> )	$\overline{\varphi^*(t)}$	$D_a$ (m <sup>2</sup> /s)
1.84	$21.65-18.33e^{-0.0035t}$	$1.001-0.90e^{-0.002261t}$	1.91E-11
1.84	$21.65-14.11e^{-0.0064t}$	$1.001-0.76e^{-0.00450t}$	3.20E-11
1.63	$21.65-15.22e^{-0.0095t}$	$1.001-0.80e^{-0.00652t}$	3.84E-11
1.41	$21.65-13.48e^{-0.0105t}$	$1.001-0.73e^{-0.00747t}$	3.03E-11
1.13	$21.65-12.30e^{-0.0056t}$	$1.001-0.69e^{-0.00409t}$	9.86E-12
0.63	$21.65-13.60e^{-0.0098t}$	$1.001-0.74e^{-0.00696t}$	5.57E-12

La figure III-5 représente les valeurs du coefficient de diffusion apparent pour les différentes classes granulométriques étudiées par la méthode de la fonction standard en fonction du rayon des particules solides supposées sphériques.



**Figure III-5: Valeurs du coefficient de diffusion apparent  $D_a$ , pour les différents rayons des particules solides sphériques.**

Dans ce cas, nous remarquons que le coefficient de diffusion apparent varie notablement en fonction du rayon moyen et présente une valeur maximale. Un comportement similaire du coefficient de diffusion en fonction du rayon moyen des particules solides a été rapporté dans la littérature concernant l'extraction par l'éthanol des racines de *Géranium macrorrhizum* L [30] et lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol [8].

Par ailleurs, l'erreur expérimentale a été évaluée en réalisant deux essais répétitifs d'extraction des graines de coriandre à  $\pm 9\%$ . Si nous considérons une telle incertitude, les variations entre les cinétiques des graines broyées des différentes classes granulométriques ne sont pas significatives, vu qu'elles sont du même ordre de grandeur que l'erreur expérimental, comme le montre la figure III-6 suivante :

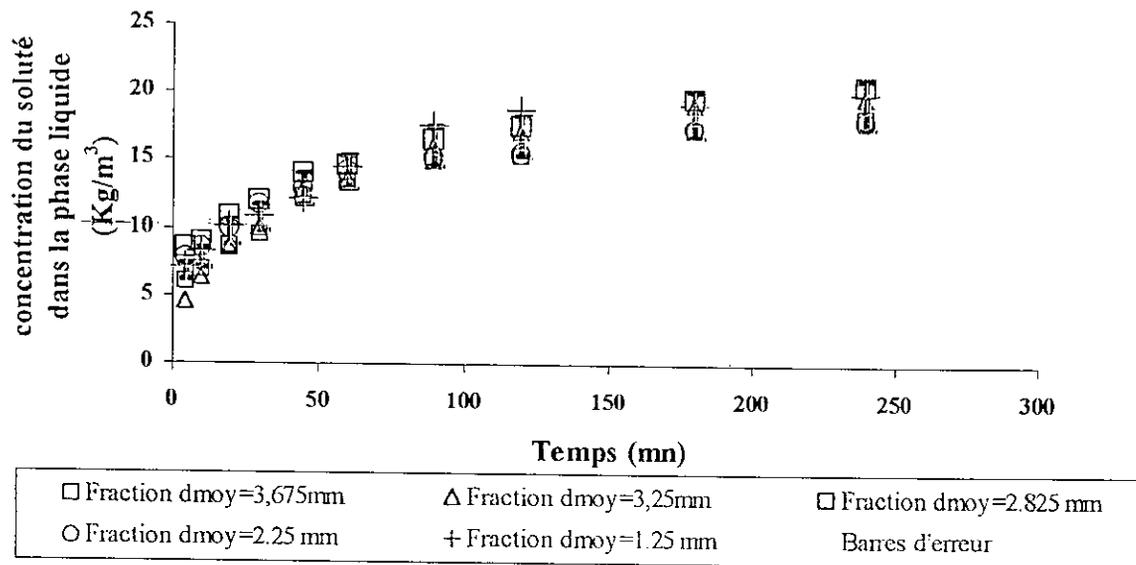


Figure III-6 : Evolution en fonction du temps  $t$ , de la concentration du soluté dans la phase liquide  $C_L$ , lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol des différentes classes granulométriques.

En effet, nous remarquons que toutes les cinétiques d'extraction peuvent être représentées par une seule courbe. Nous avons retenu, pour la suite, la cinétique des particules solides ayant le même rayon moyen que celui des graines entières.

#### ❖ Cas de la contribution sphère-plaque

Les particules solides de la classe granulométrique qui a le même rayon moyen que les graines entières ne sont pas toutes sphériques. Elles se trouvent sous deux formes : sphérique et plane. Ainsi, nous avons évalué le coefficient de diffusion en tenant compte des deux formes géométriques coexistantes.

Pour se faire, nous avons estimé, à l'aide d'un pied à coulisses mécanique, l'épaisseur des particules assimilées à des plaques, le diamètre moyen des particules sphériques et par pesée, nous avons déterminé le pourcentage massique des deux formes géométriques constituant la classe granulométrique considérée.

Le coefficient de diffusion dans le cas de la contribution sphère-plaque plane est calculé en utilisant la formule suivante :

$$D_a = m_s * D_{as} + m_p * D_{ap}$$

Où :

$D_a$  représente le coefficient de diffusion apparent de la classe granulométrique tenant compte des deux formes géométriques sphère - plaque plane.

$D_{as}$ ,  $D_{ap}$  désignent le coefficient de diffusion apparent en considérant les particules sphériques et plaques planes respectivement.

$m_s$ ,  $m_p$  représentent le pourcentage massique des particules sphériques et des plaques planes respectivement, constituant la classe granulométrique considérée.

Le coefficient de diffusion apparent pour une sphère est obtenu en utilisant l'équation (III-63), et celui d'une plaque plane est obtenu par la relation suivante :

$$D_a = \frac{b^* R^2 B^*}{2} \quad (\text{III-64})$$

où  $R$  représente la mi-épaisseur de la plaque considérée.

$B^*$ ,  $b^*$  sont les coefficients des équations de la fonction standard données dans le tableau III-2.

Le tableau III-4 regroupe les valeurs du coefficient du diffusion apparent pour les différentes formes géométriques adoptées (sphère-plaque plane et sphère uniquement).

**Tableau III-4: Valeurs du coefficient de diffusion apparent  $D_a$ , calculées à partir des équations de la fonction standard, en considérant les deux formes géométriques pour les particules du solide : (sphère- plan) et sphère.**

Classe	$R_s$ (mm)	Mi-épaisseur (mm)	$m_s$	$m_p$	$D_{as}$ ( $m^2/s$ )	$D_a$ ( $m^2/s$ )
Graines entières	1.84		100		1.91E-11	1.91E-11
Graines broyées	1.84	0.4100	53	47	3.20E-11	1.92E-11

Avec:

$R_s$ : est le rayon de la sphère pour les graines entières et la classe du même rayon moyen.

Nous remarquons une variation considérable du coefficient de diffusion dans le cas des particules solides supposées sphériques. Par contre, le fait de tenir compte de la contribution de chacune des géométries, la valeur du coefficient de diffusion est comparable à celle obtenue pour des graines entières sphériques.

Par conséquent, nous venons de montrer que le coefficient de diffusion est indépendant de la granulométrie.

En effet, le coefficient de diffusion est constant, il ne dépend pas de la taille des particules solides mais de la structure interne du solide qui, apparemment n'est pas affectée par le broyage effectué.

# *Conclusion*

L'étude entreprise dans ce travail a conduit à l'évaluation du coefficient de diffusion apparent lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol.

A cet effet, l'extraction en charge dispersée dans les mêmes conditions opératoires des différentes classes granulométriques du substrat végétal, a permis de suivre la cinétique du processus et a montré d'une part, que la concentration du soluté dans la phase liquide augmente du fait de l'augmentation de la surface d'échange.

D'autre part, la durée expérimentale d'extraction, fixée à quatre heures, est insuffisante pour atteindre l'équilibre, en particulier dans le cas de l'extraction des graines entières. Nous avons donc procédé à l'extrapolation des courbes cinétiques afin d'estimer la concentration à l'équilibre du système solide-liquide.

Aussi, l'extraction des classes granulométriques, de faibles diamètres moyens, ne peut être réalisée dans les mêmes conditions établies pour nos expériences.

En outre, des essais répétitifs nous ont permis d'évaluer l'erreur expérimentale. 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 continue du solvant en boucle fermée permettant d'épuiser totalement la matière végétale.

La mise en modèle des cinétiques d'extraction par la résolution analytique des équations différentielles de transfert de matière à l'aide de la fonction standard a permis d'évaluer le coefficient de diffusion apparent du système solide-liquide étudié.

Ainsi, nous avons constaté que le coefficient de diffusion apparent varie en fonction de la taille des particules solides assimilées à des sphères et présente un maximum. Ce comportement a déjà été rapporté par des travaux antérieurs[9,22].

Cependant, dans le cas où l'on a considéré la contribution de deux formes géométriques sphère-plaque plane, nous avons montré que le coefficient de diffusion n'est pas affecté par la taille des particules mais par la forme géométrique adoptée pour son évaluation. Ce résultat est en accord avec le fait que le broyage effectué sur les graines de coriandre permet d'augmenter la surface d'échange sans modifier la structure interne du solide.

Ce travail pourrait être approfondi en accordant une attention particulière à la structure interne des particules solides étudiées.

# *Bibliographie*

[1] [www.saveurs.sympatico.ca](http://www.saveurs.sympatico.ca)

[2] **H.Richard**

« Quelques épices et aromates et leurs huiles essentielles »

Ed. Lavoisier, 1992.

[3] **P.Quezel et S.Santa**

« Nouvelle flore de l'Algérie et de régions désertiques méridionales »

Tome II, Ed. C.N.R.S, 1963.

[4] **F.Amokrane,**

« Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol », thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Février 2002.

[5] **E.Charabot, J.Dupont,**

« Les huiles essentielles et leurs principaux constituants »

Ed. Beranger, Paris 1899.

[6] **R Waverlye,**

« Herbes et épices »

Ed. Berger- Levrault, 1982.

[7] **S.Hasni,**

« Modélisation de l'extraction solide-fluide simulation et dimensionnement d'une unité industrielle d'entraînement à la vapeur d'eau. », projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, juillet 1997.

[8] **M.Zaïdi,**

« Calcul du coefficient de diffusion lors de l'extraction des graines de coriandre », projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, juin 2001.

---

[9] **N.Bedek,**

« Extraction de l'essence des graines de *Coriandrum sativum* L par différents procédés », thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1995.

[10] **E-H Benyoucssef,**

« Développement des procédés d'extraction des essences de coriandre et de nigelle », Thèse de doctorat d'état, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1999.

[11] **J.LEYBROS et P.FREMAUX,**

« Huiles essentielles », techniques de l'ingénieur, Paris, K345,

[12] **J.LEYBROS et P.FREMAUX,**

« Extraction solide-liquide », technique de l'ingénieur, Paris, j 2780, 1990.

[13] **E-Gueoguiev,**

« Technologies des produits aromatiques naturels »,

Ed de l'institut supérieur de technologie alimentaire, Plovdiv, 1980.

[14] **E-Gueoguiev,**

« Technologies des produits aromatiques naturels »,

Ed de l'institut supérieur de technologie alimentaire, Plovdiv, 1988.

[15] **J.LEYBROS et P.FREMAUX,**

« Extraction solide-liquide », technique de l'ingénieur, Paris, j 2782n 1990.

[16] **J.Crank,**

« The mathematics of diffusion », Oxford University Press, 1975.

[17] **Alonso et Finn,**

« Physique Générale » InterEditions, Paris, 1986.

---

[18] **R.Bugarel & M.Hemati,**

« Transfert de matière, notes de cours », Institut national polytechnique de Toulouse, E.N.S.I.G.C., Avril, 1988.

[19] **J.Villiermaux,**

« Génie de la réaction chimique conception et fonctionnement des réacteurs », Ed technique et documentations, 1985.

[20] **G.A.Axelrooth ,**

« Journal de chimie physique N°10 », 1950.

[21] **G.A.Axelrooth & W.M.Lisiansky.**

« Extraction des systèmes solide-liquide », Ed de l'université de Lvov, 1970.

[22] **A.Minchev.C.Totev,D.Elenkov,**

« Izvastia po khimia, 12, N°12 », Sofia, 1979.

[23] **A.Minchev, S.Minkov,**

« Pharmatsia », 32 , N°4, Sofia, 1982.

[24] **A.Minchev, S.Minkov,**

« Pharmatsia », 39 , N°4, Sofia, 1984.

[25] **A.Minchev, L.Bayadjiev, H.Totev, S.Minckov,**

« Pharmatsia », 37, N°4, Sofia, 1984.

[26] **N.E.H.Benhables,**

« Concrète d'Artemisia Juaica Linn : extraction et étude cinétique », projet de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1993.

---

[27] **Y.Dahoun,**

« Etude de l'extraction de la concrète d'Artemisia herba-alba Asso »,  
thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1993.

[28] **A.R.Sary-Bey,**

“ Modélisation de l'extraction au méthanol des graines de coriandre”, projet de fin  
d'étude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1999.

[29] **S.Charchari,**

« Contribution à la connaissance de l'huile essentielle de deux espèces d'Artemisia :  
A.heba-alba-Asso et A.judaciaL. aspects technologiques de l'extraction de cette-huile  
et de leur concrète », thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1994.

[30] **A.Minchev,**

« Description et calcul de l'extraction solide-liquide, In tendances actuelles dans la  
production de produits aromatiques naturelles, recueil de post-graduation spécialisée,  
Ed de l'institut supérieur de technologie alimentaire, Plovdiv, 1980.

---