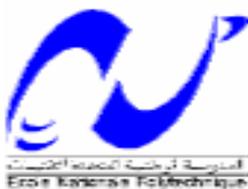


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie Chimique  
**MEMOIRE DE MAGISTER**

Pour l'obtention du Diplôme de Magister en Génie Chimique

Présenté par

**ASSELAH Amel**

Ingénieur d'Etat en Génie des procédés Chimiques  
Option : Industrie Pharmaceutique

PHENOMENES DE DIFFUSION DANS LES  
SOLIDES D'ORIGINE VEGETALE

Soutenu en Janvier 2008 devant le jury composé de :

<b>M<sup>me</sup> S.CHARCHARI</b>	Professeur (ENP)	Présidente
<b>M<sup>me</sup> R.DERRICHE</b>	Professeur (ENP)	Rapporteuse
<b>M<sup>r</sup> E.H.BENYOUSSEF</b>	Professeur (ENP)	Rapporteur
<b>M<sup>r</sup> A. SELATNIA</b>	Professeur (ENP)	Examineur
<b>M<sup>me</sup> F. MOHELLEBI</b>	Maître de Conférences (ENP)	Examinatrice
<b>M<sup>me</sup> S. ZEBOU DJ</b>	Maître de Conférences (ENP)	Examinatrice

Année Universitaire 2007/2008

A mes très chers parents qui m'ont tout donné et qui ont veillés perpétuellement à ma réussite

A mes soeurs et mes frères tant aimés

A mes adorables: Lydia, Lyna, Reda, Dallel, Yanis et Malik

A la merveilleuse personne qui m'a toujours soutenu et poussé vers l'avant

A ma belle sœur et mes beaux frères

A mes amis et tous ceux que j'aime

## REMERCIEMENTS

Ce modeste travail a été réalisé au sein du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP), sous la direction de Madame R.Derriche et de Monsieur E.H.Benyoussef à qui je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude, leurs rigueurs scientifiques et leurs soucis de la perfection m'ont énormément apporté et m'ont permis de mener à bien cette étude, Merci Madame, Merci Monsieur de m'avoir fait confiance et de m'avoir soutenue.

Madame S.CHARCHARI, Professeur à l'ENP, vous avez accepté de présider ce jury, je suis sincèrement honoré.

Monsieur A. SELATNIA : Professeur à l'ENP, Madame F.MOHELLEBI : Maître de conférence à l'ENP et Madame S.ZEBOUDJ : Maître de conférence à l'ENP me font l'honneur de participer au jury de soutenance. Qu'ils soient assurés de ma profonde considération.

Tous mes enseignants du Département de Génie Chimique.

Tout le personnel de la bibliothèque de l'ENP.

Je remercie vivement Monsieur A.GANA, Directeur du bureau d'études TAD Consult, qui m'a permis d'allier entre travail et études.

## المخلص: ظواهر الانتشار في المواد الصلبة ذات الأصل النباتي

الهدف من هذه الدراسة هو تفسير ظاهرة الانتشار في المواد الصلبة ذات الأصل النباتي و دراسة مختلف النماذج المستعملة لتميط نقل المادة, نذكر منها: النمط المقدم من طرف كرونك, الدالة المعيارية, الدالة الحركية, أنماط سبيرو و سوفوفا و النمط المستند على إيجاد معامل نقل المادة عملنا يتمثل في التحقق من تقبل النظريات المقترحة أثناء تميط ظاهرة نقل المادة كإهمال مختلف حدود متتالية كرونك, قيمة معامل القسمة و مالا نهاية المعامل  $\alpha$ .  
الكلمات الأساسية: معامل الانتشار, نقل المادة للنظام جسم صلب- سائل, الاستخراج.

## Résumé: PHENOMENES DE DIFFUSION DANS LES SOLIDES D'ORIGINE VEGETALE

L'objet de la présente étude est d'expliquer le phénomène de diffusion dans les solides d'origine végétale et d'étudier les différents modèles relatifs au transfert de matière à savoir : le modèle cité par Crank, la fonction standard, la fonction cinétique, les modèles de Spiro et Sovova et le modèle basé sur la détermination du coefficient de transfert. Notre travail consiste à vérifier l'acceptabilité des hypothèses émises lors de la modélisation du phénomène de transfert de matière telles que : la négligence des différents termes de la série de l'équation de Crank, la valeur du coefficient de partage et l'infinité du paramètre  $\alpha$ .

Mots clés : coefficient de diffusion, transfert de matière du système solide- liquide, extraction.

## Abstract: PHENOMENA OF DIFFUSION IN THE SOLIDS OF VEGETABLE ORIGIN

The object of this study is to explain the phenomenon of diffusion in the solids of vegetable origin and to study the various equations used for the mass transfer modeling such as: the model reported by Crank, the standard function, the kinetic function, models of Spiro and Sovova and the model based on the determination of the transfer coefficient. Our work consists in checking of the assumptions acceptability used for mass transfer models establishments such as: negligence of the various terms of the Crank series, the value of the partition factor and the infinity of the parameter  $\alpha$ .

Key words : coefficient of diffusion, mass transfer of the liquid solid system, extraction.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

## CHAPITRE I Extraction solide liquide

I.1.Aspects théoriques.....	2
I.1.1.Définitions.....	2
I.1.2. Performances industrielles de l'extraction solide- liquide.....	3
I.1.2.1. Débit.....	3
I.1.2.2. Rendement.....	3
I.1.2.3. Sélectivité.....	3
I.1.2.4.Concentration de l'extrait.....	3
I.1.3. Facteurs influençant les performances de l'extraction.....	4
I.1.3.1. L'état du solide et du soluté.....	4
I.1.3.2. La nature du solvant.....	5
I.1.3.3. Température d'extraction.....	6
I.1.3.4. PH du milieu.....	6
I.1.3.5. Taille et forme des particules.....	6
I.1.3.6. L'agitation du milieu.....	6
I.1.3.7. Taux d'humidité du solide.....	7
I.1.3.8. Durée d'extraction.....	7
I.1.3.9. Hydromodule.....	7
I.1.4. Procédé d'extraction en batch.....	7

## CHAPITRE II Transfert de matière

Introduction.....	8
II.1. Généralités.....	9
II.1.1. Flux de transfert de matière.....	9
II.1.2. Transfert de matière par transport.....	10
II.2. Processus de transfert de matière.....	10
II.2.1. Théories de transfert de matière.....	12

II.3. Notions théoriques sur la diffusion.....	15
II.3.1. Définition.....	15
II.3.2. Mécanismes de diffusion.....	16
II.3.3. Lois de Fick.....	19
II.3.4. Définition du coefficient de diffusion.....	21

## **CHAPITRE.III**

### **Modèles**

Introduction.....	24
III. Les modèles .....	25
III.1. Modèle cité par Crank.....	25
III.1.1. Diffusion dans une plaque plane.....	25
III.1.2. Diffusion dans une sphère.....	30
III.1.3. Diffusion dans un cylindre.....	34
III.2. La fonction standard.....	38
III.3. La fonction cinétique .....	46
III.4. Modèle de Spiro .....	49
III.5. Modèle de Sovová.....	50
III.6. Modèle basé sur la détermination du coefficient de transfert.....	53
III.7. Comparaison des modèles.....	56
III.7.1. Avantages .....	56
III.7.1.1. Le modèle cité par Crank .....	56
III.7.1.2. La fonction standard .....	56
III.7.1.3. La fonction cinétique.....	56
III.7.1.4. Modèles de Spiro et de Sovová .....	56
III.7.1.5. Modèle basé sur la détermination du coefficient de transfert.....	57
III.7.2. Inconvénients .....	57
III.7.2.1. Le modèle cité par Crank.....	57
III.7.2.2. La fonction standard.....	57
III.7.2.3. La fonction cinétique.....	57
III.7.2.4. Modèle de Spiro et de Sovová .....	57
III.7.2.5. Modèle basé sur la détermination du coefficient de transfert.....	58
III.8. Travaux antérieurs .....	58

## CHAPITRE.IV

### Etude et applications des solutions analytiques

Introduction.....	61
4.1. Signification des différents termes.....	62
4.2. Infinité du paramètre « $\alpha$ ».....	63
4.3. Coefficient de partage .....	69
CONCLUSION GENERALE.....	79

### LISTE DES FIGURES

<b>Figure II.1</b> : Volume V .....	21
<b>Figure III.1</b> : Distribution des concentrations à différents temps dans une plaque plane.....	27
<b>Figure III. 2</b> : Les courbes de sorption ou désorption pour la condition à surface.....	30
<b>Figure III. 3</b> : Distribution des concentrations à différents temps dans une sphère.....	31
<b>Figure III. 4</b> : Distribution des concentrations à différents temps dans un cylindre.....	35
<b>Figure III. 5</b> : Les courbes de sorption et de désorption pour la condition à la surface.....	37
<b>Figure III.6</b> : Représentation schématique du modèle.....	39
<b>Figure III. 7</b> : Etapes de calcul de la fonction standard $\Phi$ .....	45
<b>Figure III.8</b> : Etapes de calcul de l'évolution de la concentration $C_1(t)$ à partir de $\varepsilon$ et $\Phi$ ...	46
<b>Figure IV.1</b> : Le polynôme $q_1=f(\alpha)$ .....	65
<b>Figure IV.2</b> : Les courbes donnant $C_1(t)/C_1(\infty)$ en fonction du temps [60] pour les temps longs .....	70
<b>Figure IV.3</b> : $R^2=f(P)$ pour les temps longs [60].....	71
<b>Figure IV.4</b> : Les courbes donnant $C_1(t)/C_1(\infty)$ en fonction de $t^{1/2}$ [60] pour les temps courts .....	72
<b>Figure IV.5</b> : $R^2=f(P)$ pour les temps courts.....	73
<b>Figure IV.6</b> : La courbe donnant $C_1(t)/C_1(\infty)$ en fonction du temps pour les temps longs [57] .....	75
<b>Figure IV. 7</b> : Les courbes donnant $C_1(t)/C_1(\infty)$ en fonction de $t^{1/2}$ [57].....	76

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau IV.1:</b> Les valeurs de $A_i$ .....	63
<b>Tableau IV.2 :</b> Les valeurs du terme $Ln \left[ 1 - \frac{C_i(t)}{C_i(\infty)} \right]_{\alpha F}$ données par la table de Crank.....	64
<b>Tableau IV.3 :</b> Les valeurs du terme $Ln \left[ 1 - \frac{C_i(t)}{C_i(\infty)} \right]_{\alpha F}$ données par interpolation .....	83
<b>Tableau IV.4 :</b> Les valeurs du terme $\left[ 1 - \frac{C_i(t)}{C_i(\infty)} \right]_{\alpha F}$ .....	68
<b>Tableau .IV.5 :</b> Les valeurs du coefficient de diffusion pour les temps longs [60].....	69
<b>Tableau IV.6 :</b> Les valeurs du coefficient de diffusion pour les temps courts [60].....	71
<b>Tableau IV.7 :</b> Les valeurs du coefficient de diffusion donnés par l'Exdif [60]... ..	73
<b>Tableau IV.8 :</b> Les valeurs du coefficient de diffusion pour les temps longs [57] .....	75
<b>Tableau IV.9 :</b> Les valeurs du coefficient de diffusion pour les temps courts [57].....	76
<b>Tableau IV. 10 :</b> Les valeurs du coefficient de diffusion donnés par l'Exdif [57].....	77

## **SYMBOLES ET ABREVIATIONS**

A	L'aire d'échange de la phase solide, ( $m^2$ )
$B_i$	Le nombre de Biot
$B_2$	Un paramètre du modèle de Sovová
$C_j$	La concentration du constituant j (moles/ $m^3$ ou g/ $m^3$ )
$C_l(t)$	La concentration du soluté dans la phase liquide, en (Kg/Kg)
$C_l(\infty)$	La concentration du soluté à un temps infini, en (Kg/Kg)
$\overline{C_p(t)}$	La concentration moyenne du soluté dans les pores, en (Kg/Kg)
$\overline{C_s(t)}$	La concentration moyenne du soluté dans la phase solide, en (Kg/Kg)
$C_s(0)$	La concentration initiale du soluté en (Kg/Kg)
$D_{AB}$	Le coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant b en $cm^2/s$
$D_a$	Le coefficient de diffusion apparent, en $cm^2/s$
$D_c$	Le coefficient de diffusion pour les temps courts, en $cm^2/s$
$D_{eff}$	Le coefficient de diffusion effectif, en $cm^2/s$
$D_k$	Le coefficient de diffusion de Knudsen, en $cm^2/s$
$D_G$	Le coefficient de diffusion pour les temps longs, en $cm^2/s$
d	Le diamètre des molécules en cm
$d_p$	Le diamètre des pores en cm
f	Un paramètre du modèle de Sovová
$f_1, f_2$	Les fractions du corps dissous répendant à deux taux différents
H	Le taux d'humidité (%)
h	L'hydromodule ( $m^3/kg$ )
$h'$	Paramètre du modèle de Sovova
$J_j$	La densité du flux de transfert de matière par diffusion (moles/ $m^2s$ )
$J_0$ et $J_1$	Les fonctions de Bessel d'ordre zéro et d'ordre 1
K	Le coefficient de transfert ( $s^{-1} m^{-2}$ )
$k_v$	Le coefficient de partage vapeur- liquide
$k_w$	Le coefficient de partage entre les cellules cassées et le liquide

L	La longueur caractéristique de la phase où a lieu la diffusion
M	La masse de la matière végétale, en g
$M_A$	La masse molaire du soluté, en g
$M_B$	La masse moléculaire du solvant, en g
$M_l(t)$	La masse du soluté qui a migré vers la phase liquide, en g
$M(s)$	La transformée de Laplace de $\phi(t)$
$M_l(\infty)$	La quantité de matière qui diffuse après un temps infini, en g
$M_s(t)$	La masse du soluté retenue dans le solide, en g
$M_s(0)$	La masse du soluté initiale présente dans la phase solide, en g
$M^*(s)$	La transformée de Laplace de $\phi^*(t)$
$\dot{m}$	Le débit massique de transfert du soluté (kg/kg s)
N	La masse de la matrice végétale, Kg,
$N_j$	La densité du flux de transfert de matière (moles/m <sup>2</sup> s)
$N_k$	Le nombre de Knudsen
$N(s)$	La transformée de Laplace de G (t)
n	Le nombre de moles
P	Le coefficient de partage entre la phase solide et la phase liquide
p	Le facteur de corrélation du changement de viscosité
$p_1, p_2$	Les paramètres du modèle de Sovovà
Q	Le débit de vapeur, kg. s <sup>-1</sup> .
$q_n$	Les solutions de l'équation caractéristique
$R_c$	Le rayon du capillaire où a lieu la diffusion
$R'_e$	Le rendement en extrait à l'équilibre
$R'(t)$	Le rendement en extrait à l'instant t, en g/Kg
$R^2$	Le coefficient de corrélation
$r_m$	Le rayon des molécules diffusantes, en cm
$S_s$	La surface spécifique du solide en cm <sup>2</sup>
s	Le rapport de la masse solide sur la masse totale
T	La température d'extraction (°C)
$T_j$	La densité du flux de transfert de matière par transport (moles/m <sup>2</sup> s)

$T_1, T_2$	Les constantes de temps pour deux procédés parallèles de diffusion par la particule
$t$	Le temps d'extraction, en s
$t_e$	Le temps au bout duquel un équilibre des concentrations du soluté dans les deux phases s'établit, en s
$V_A$	Le volume molaire du soluté A à son point d'ébullition normal
$V_s$	Le volume de la phase solide, en $m^3$
$V_l$	Le volume de la phase liquide, en $m^3$
$v$	La vitesse moyenne locale (m/s)
$v_j$	La vitesse absolue locale du constituant j (m/s)
$x_b$	La concentration massique en cellules cassées, g (huile) $kg^{-1}$ (matrice),
$x_v$	La concentration massique de masse dans la phase de vapeur, g (huile) $kg^{-1}$ (vapeur),
$x_w$	La concentration massique en eau bouillante, g (huile) $kg^{-1}$ (l'eau),
$y$	La fraction d'huile
$Z$	Débit sans dimensions (modèle de Sovova)
$\alpha$	Le rapport des volumes de la solution et du solide pour $P=1$
$\alpha'$	Paramètre sans dimensions (modèle de Sovova)
$\beta$	La concentration sans dimensions (modèle de Sovova)
$\beta'$	Une grandeur constante (modèle de la fonction standard)
$\gamma$	La proportion de soluté non extrait
$\gamma'$	Le rapport de l'eau et la matrice végétale
$\varepsilon$	La porosité du solide
$\eta_B$	La viscosité du solvant en cP
$\theta$	Le temps de séjour moyen
$\lambda$	Le libre parcours moyen des molécules
$\pi$	Le facteur de corrélation du blocage mécanique
$\rho$	La masse volumique du solide, $kg/m^3$

$\rho_s$	La masse de la matrice végétale par volume unitaire de particules
$\tau$	La tortuosité des pores
$\tau'$	Le nombre de Fick appelé également nombre de Fourier matière
$\Phi$	La fonction standard
$\psi$	Le facteur d'association du solvant

# **INTRODUCTION**

L'extraction solide liquide est un processus de transfert d'un ou de plusieurs solutés d'un solide vers un fluide adjacent qui correspond au solvant d'extraction. La mise en oeuvre de l'extraction nécessite la résolution des problèmes délicats tels que la modélisation et la détermination de certains paramètres souvent inexistant dans les banques de données.

Les relations classiques utilisées en génie chimique pour le transfert de matière dans les particules solides ne peuvent pas être appliquées pour la description de la plupart des espèces végétales. Leur géométrie n'est généralement pas uniforme, et leur structure interne est loin d'être homogène. Celui qui envisage la modélisation d'un système réel peut être étourdi par le nombre et l'ampleur des simplifications à concéder, lesquelles ne sont en général pas complètement justifiables a priori.

Plusieurs modèles ont été proposés pour la description du phénomène de transfert de matière lors de l'extraction solide liquide, le plus utilisé suppose un transfert régi par la diffusion moléculaire. La solution de l'équation différentielle du bilan de matière avec une résistance externe nulle est donnée par Crank. L'utilisation de cette solution est fastidieuse, si l'on fait quelques hypothèses, elle devient simple et son utilisation facile.

Dans le cadre de cette étude, nous allons poser certaines hypothèses pour simplifier cette expression et voir dans quelles conditions ces hypothèses sont acceptables.

Le chapitre I présente l'extraction solide liquide, les facteurs intervenant dans l'extraction, ainsi que les travaux antérieurs réalisés dans ce domaine.

Le chapitre II concerne le phénomène de transfert de matière et les différentes théories.

Dans le chapitre III, seront exposés les différents modèles utilisés pour la détermination des paramètres liés au transfert de matière.

Le chapitre IV traite l'application des solutions analytiques proposées, l'exploitation des résultats permet de choisir le modèle qui simule au mieux le phénomène étudié et de montrer que les écarts entre les solutions exactes et les solutions simplifiées ne dépassent pas les 10 %.

# **CHAPITE I**

## **EXTRACTION SOLIDE LIQUIDE**

## **I.1.Aspects théoriques**

### **I.1.1.Définitions**

L'extraction solide liquide est l'opération qui consiste à récupérer un ou plusieurs constituants d'une phase solide en les transférant sélectivement vers une phase liquide, soit par simple dissolution, soit par dissolution accompagnée d'une réaction chimique. [1]

Cette opération, très ancienne, est utilisée pour extraire des solides d'origine végétale ou animale pour y produire des parfums, drogues ou teintures. [2]

L'aspect cinétique a beaucoup été étudié dans le domaine de l'extraction solide liquide, beaucoup moins quand le solide concerné est d'origine végétale, quelques travaux ont concerné, ces dernières décennies, le café, le thé et quelques autres végétaux. [3,4]

La phase liquide dissout un ou plusieurs composants liquides ou cristallisés appelés solutés, pour donner une solution appelée extrait ou également miscella, en laissant en fin d'opération un solide épuisé appelé résidu, contenant peu ou pas de soluté. [5]

L'extraction solide liquide est une opération d'échange ou de transfert d'un ou de plusieurs solutés d'un solide vers un fluide adjacent qui correspond au solvant d'extraction. Ce transfert exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène, c'est-à-dire la vitesse d'extraction ou de transfert. Cette vitesse est d'autant plus grande que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase. [6,7]

Mise en évidence par Angélidis et Coll [8,9] dans le cas des graines oléagineuses, la 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 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, dans ce cas, a un rôle 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.

### **I.1.2. Performances industrielles de l'extraction solide- liquide**

Une extraction idéale satisfèrait aux quatre conditions suivantes :

- ✓ Débit élevé,
- ✓ Rendement maximum,
- ✓ Sélectivité élevée ou faible suivant l'objet visé,
- ✓ Concentration de l'extrait élevée.

Ces quatre impératifs sont évidemment difficiles à concilier et l'on se tient dans la pratique à un compromis.

#### **I.1.2.1. Débit**

Le débit peut s'exprimer par la masse de l'extrait obtenue par unité de temps.

#### **I.1.2.2. Rendement**

Le rendement représente la masse de la fraction recherchée obtenue dans l'extrait, par rapport à la masse de cette fraction initialement présente dans la phase solide. [2,5]

Un simple bilan de matière de l'extraction permet de déterminer son rendement, il suffit de connaître :

- La masse de solide traité,
- Sa teneur en composé que l'on veut extraire,
- Le volume d'extrait obtenu,
- La concentration de l'extrait en composé désiré.

#### **I.1.2.3. Sélectivité**

Dans certains industries, le souci de sélectivité se réduit à la non extraction de certains composés indésirables (café, thé, etc.). Dans d'autres, on cherche à extraire un seul composé ou une fraction bien définie (extraction des huiles essentielles). La sélectivité est caractérisée par la teneur en extrait en substances recherchées rapportée à son extrait sec total. [5]

#### **I.1.2.4. Concentration de l'extrait**

L'extrait doit être généralement non seulement concentré mais totalement séché. Il est clair que les frais de séchage, liés en particulier à la consommation d'énergie, seront d'autant plus lourds que l'extrait sera plus dilué. [5]

### **I.1.3. Facteurs influençant les performances de l'extraction**

Lorsqu'on met en œuvre un procédé d'extraction ou de transfert de matière on est souvent contraint de définir les facteurs physico- chimiques intervenant dans le processus lui-même. Choisir une méthode d'extraction c'est définir les hypothèses sur les concentrations en soluté des flux entrant et sortant et les débits de chaque phase sans oublier les caractéristiques de la phase solide (granulométrie, qualité, origine, hygrométrie,...). [2]

Ces paramètres peuvent agir sur la qualité de l'extrait, la vitesse d'extraction, ainsi François et Peric [3,4] ont pu mettre en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur l'extraction tel que la nature et l'état du solide et du soluté, la nature du solvant, la température, l'épaisseur des particules et la granulométrie.

#### **I.1.3.1. L'état du solide et du soluté**

La nature et l'état du solide ont une importance primordiale et déterminent le mécanisme 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 contenu dans ces corps est soit un solide, soit un liquide, stable ou non à la chaleur ou à l'atmosphère, réparti plus ou moins régulièrement à des teneurs variables dans le solide.

Si le soluté est dispersé uniformément dans le solide, les parties superficielles sont dissoutes. Le solvant doit ensuite pénétrer cette couche extérieure avant d'atteindre le soluté situé en profondeur. Le cheminement du solvant devient de plus en plus difficile, ce qui se traduit par une diminution de la vitesse d'extraction.

Les solides d'origine végétale sont poreux, de structure complexe et présentent une teneur relativement faible en soluté recherché. 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.

Certaines matières végétales nécessitent d'être divisées pour augmenter la surface d'échange, ou interface soluté- solvant et diminuer le parcours moyen du soluté, mais ceci n'est pas une règle générale pour leur traitement.

afin de favoriser la dialyse du soluté en évitant le passage de composés indésirables qui doivent rester dans la cellule. Lorsque la membrane cellulaire est imperméable (graines oléagineuses en général), la fragmentation est réalisée sous forme d'écailles ou de flocons. Cette méthode conduit à la rupture des cellules qui abandonnent leur soluté par diffusion dans le solvant.

### **I.1.3.2. La nature du solvant**

Pour de nombreuses raisons évidentes, le solvant le plus convenable et le plus utilisé généralement en industrie alimentaire est l'eau. L'eau est le solvant le plus universel et convient à la fois à l'extraction des sucres, à l'extraction des matières azotées et celle des sels minéraux.

Les corps gras, par contre, sont insolubles dans l'eau et l'huilerie se distingue des autres industries alimentaires en utilisant des solvants organiques. Parmi ces solvants, on cite les alcools (éthanol, méthanol), les hydrocarbures (hexane) et les solvants halogénés dont les prix de revient est relativement bas, mais qui ont l'inconvénient d'être inflammables. Ces solvants chlorés sont moins sélectifs que les hydrocarbures mais ont tout de même des diffusivités plus élevées. [10]

Une grande partie des solvants utilisés actuellement dans le domaine extractif ne peuvent répondre idéalement aux critères exigés, mis à part le dioxyde de carbone qui présente, dans les conditions dites critiques ou supercritiques, un pouvoir de dissolution accru vis-à-vis des huiles essentielles. [2, 6, 11,12]

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

- Avoir un grand pouvoir de dissolution, afin d'extraire non seulement la quasi totalité du soluté, mais de pouvoir opérer dans un volume réduit, afin de réaliser une concentration d'une part, et minimiser le plus possible la quantité du solvant d'extraction d'autre part ;
- Volatil, pour permettre une élimination facile après extraction ;
- Non toxique et chimiquement inerte vis-à-vis des produits à extraire et de l'appareillage ;

- Avoir une grande sélectivité par rapport aux produits à extraire ;
- Etre disponible industriellement à un prix compétitif ;
- Fournir un extrait le plus proche possible du produit naturel ;
- Avoir une température d'ébullition peu élevée, pour éviter toute dégradation des constituants thermolabiles et permettre de travailler à basse température durant tout le cycle d'extraction.
- Avoir une faible viscosité et une masse volumique peu élevée, pour faciliter la diffusion, l'agitation et la séparation mécanique

#### **I.1.3.3. Température d'extraction**

Ce paramètre peut présenter des avantages sur l'extraction puisque son élévation augmente la solubilité et parfois la diffusivité du soluté et permet dans tous les cas la diminution de la viscosité du solvant. Toutefois, son utilisation dans le domaine de l'extraction des produits naturels reste limité à cause du risque de détérioration des constituants sensibles à la chaleur ou encore l'extraction de composés non désirés. [13]

#### **I.1.3.4. pH du milieu**

Le pH du milieu d'extraction intervient essentiellement au niveau de la dissolution et au niveau de la solubilisation de la fraction hydrolysable. Les macromolécules douées d'une certaine polarité, sont spécialement concernées par le pH.

Enfin, d'une manière secondaire, le pH peut être mis à profit pour apporter à l'extraction une certaine sélectivité. [5]

#### **I.1.3.5. Taille et forme des particules**

En travaillant avec des particules fines, les surfaces d'échanges osmotiques seront d'autant plus importantes que la surface totale développée par les particules sera plus élevée et que le rayon des particules sera plus faible. C'est pourquoi, dans la pratique, une extraction est toujours précédée d'une opération mécanique (découpage, râpure, broyage, etc,...).

On peut également favoriser le rapport surface sur le volume en agissant sur la forme des éléments solides. [11]

#### **I.1.3.6. L'agitation du milieu**

L'agitation du milieu assure le maintien des particules solides en suspension dans le solvant, elle contribue à réduire la couche liquide entourant le solide.

**I.1.3.7. Taux d'humidité du solide**

Lors des solvants hydrophobes, la diffusivité varie inversement avec la teneur en eau du solide.

**I.1.3.8. Durée d'extraction**

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

**I.1.3.9. Hydromodule**

L'hydromodule,  $h$ , appelé également le taux de solvant est le rapport entre le volume du solvant et la masse de solide à extraire. Il est exprimé en  $\text{m}^3/\text{kg}$ . [12]

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

**I.1.4. Procédé d'extraction en batch**

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.

Nous nous intéressons dans notre étude à l'extraction en batch (charge dispersée). Ce type d'extraction permet de recueillir des données relatives à la cinétique d'extraction et est généralement utilisé afin de traiter de faibles quantités de matières aussi bien au laboratoire qu'à l'industrie. Le principe consiste à mettre en mouvement une quantité de solide ou charge et de solvant par action mécanique ou dans des réacteurs agités, puis à séparer les solides épuisés ou inertes de la solution, après un temps de contact déterminé. Elle permet de recueillir des données relatives à la cinétique de l'extraction.

Dans ce type d'extraction, l'agitation assure un contact intime entre les deux phases, une bonne homogénéisation du système et contribue à diminuer l'épaisseur de la couche limite en écoulement laminaire entourant le solide.

**CHAPITRE II**  
**MODELISATION**  
**DU TRANSFERT DE MATIERE**

**Introduction**

Les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction peuvent être relatifs à un transfert de quantité de mouvement, comme c'est le cas de l'extraction par pression (préparation de jus de fruits), ou à un transfert de masse lors de l'extraction solide- fluide. La mise en oeuvre de l'extraction nécessite la résolution des problèmes délicats tels que la modélisation et la détermination de certains paramètres souvent inexistantes dans les banques de données. [14]

Les relations classiques utilisées en génie chimique pour les particules solides ne peuvent pas être appliquées pour la description de la plupart des espèces végétales. Leur géométrie n'est généralement pas uniforme, et leur structure interne est loin d'être homogène.

La modélisation est la représentation plus ou moins approchée du phénomène étudié par un modèle. Il est dit mathématique lorsque l'ensemble est décrit de manière simplifiée au moyen d'un ensemble d'équations mathématiques. L'établissement d'un modèle, aussi simple soit-il, requiert des résultats expérimentaux et le problème est d'en connaître le nombre, la précision et la localisation des paramètres nécessaires à son établissement. Une fois établi, le modèle peut rendre compte du comportement du système et permet, alors, de faire des prévisions, de formuler des recommandations ; il ouvre donc la voie aux problèmes de l'optimisation. [15]

Le transfert de matière solide- liquide est modélisé en établissant des équations mathématiques simples et qui décrivent correctement l'évolution du rendement en extrait, en fonction du temps, dans des conditions opératoires bien déterminées. [16]

## II.1. Généralités

Toute quantité de matière est caractérisée par sa masse ou par le nombre de moles qui la constituent. Lorsqu'une espèce moléculaire est mélangée à d'autres, sa concentration peut être définie soit :

- ✓ Par sa concentration volumique qui est sa quantité rapportée au volume total du mélange dans lequel elle entre en composition ( $\text{kg/m}^3$  ou nombre de moles  $\text{m}^3$ ).
- ✓ Par sa concentration massique définie comme étant sa quantité rapportée à la masse totale du mélange dans lequel elle entre en composition ; c'est un rapport sans dimension qui correspond à la fraction molaire dans le cas où la quantité de matière est exprimée en nombre de moles.

[17]

### II.1.1. Flux de transfert de matière

Le transfert de matière représente l'évolution spontanée vers l'uniformité de toute hétérogénéité de concentrations d'une espèce moléculaire. La vitesse de transfert est mesurée par le débit massique ou le débit molaire, selon que la quantité transférée est exprimée en masse ou en nombre de moles. C'est donc la quantité de matière par unité de temps.

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

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

Où :

$N_j$  est le flux de transfert de matière ( $\text{moles/m}^2\text{s}$ ) ;

$v_j$ , la vitesse absolue locale du constituant  $j$  (  $\text{m/s}$ ).

La matière peut se déplacer par diffusion, par transport ou par la combinaison des deux phénomènes. La diffusion moléculaire est un processus lent qui s'applique à une molécule migrant dans un milieu immobile (solide) ou dans un fluide s'écoulant en régime laminaire perpendiculairement à la direction de la diffusion. Le transport est au contraire un processus rapide dans lequel la molécule est entraînée dans un courant fluide. Le flux de transfert de matière d'un constituant  $j$  est donnée par :

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

Avec :

$J_j$  : le flux de transfert de matière par diffusion (moles/m<sup>2</sup>s)

$T_j$  : le flux de transfert de matière par transport (moles/m<sup>2</sup>s). [6,18]

### II.1.2. Transfert de matière par transport

La loi de Fick ne s'applique qu'à un milieu immobile ou à un fluide en écoulement laminaire. En régime agité ou turbulent, le mouvement du fluide entraînant les molécules étant rapides par rapport aux processus diffusionnels, ces derniers ne peuvent plus être pris en compte. [19]

Dans un système à une seule phase, l'agitation entraîne l'uniformité quasi immédiate des concentrations. Dans un système à deux phases, le transfert externe de masse entre les deux phases est régi par des phénomènes de transport et est décrit par la loi suivante :

$$T_j = C_j v \quad (\text{II.3})$$

Où :

$T_j$ , est le flux de transfert de matière par transport (moles/sm<sup>2</sup>) ;

$C_j$ , la concentration du constituant j (moles/m<sup>3</sup>) ;

$v$ , la vitesse moyenne locale (m/s).

## II.2. Processus de transfert de matière

Le transfert du soluté (huile essentielle ou concrète) dans une phase liquide (le solvant) exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale de ce phénomène, c'est-à-dire la vitesse de transfert, cette vitesse résultante est régie par la succession de trois étapes, mises en évidence par Angélices [8] , il s'agit de :

1. Imbibition et dissolution du soluté de surface (poches sécrétrices exogènes), c'est une étape rapide, elle est basée sur la théorie de transfert de matière en phase liquide. Elle est appelée étape de lavage par certains auteurs (G.C.So et D.G Macdonald. 1986).

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

2. Diffusion de la solution (soluté + solvant) de l'intérieur des pores (poches sécrétrices endogènes) vers la solution extérieure de la particule solide. C'est l'étape qui contrôle la vitesse globale du phénomène. Trois cas peuvent être distingués suivant la dimension des pores, qui sont :

- a) Diffusion convective, avec des pores assez larges (de l'ordre du micromètre).
- b) Diffusion libre, la dimension des capillaires (macro pores) n'empêche pas la diffusion moléculaire dans les pores.
- c) Diffusion empêchée, la dimension de la molécule et du capillaire se rapprochent, cette opération est généralement lente.

3. Transfert du soluté vers la masse restante du solvant, cette étape sera influencée par la vitesse d'écoulement du solvant dans les espaces vides restants des pores capillaires qui est lente, lors de cette étape ce sera la vitesse d'écoulement qui imposera la loi de vitesse et non la diffusion. [2, 14,20]

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

- ✓ de facteurs moléculaires : les solutés diffusent dans un fluide par suite de l'agitation moléculaire,
- ✓ de facteurs hydrodynamiques agissant à deux niveaux :
  - transfert de matière par convection
  - création d'une aire interfaciale plus ou moins importante par division de l'une des phases (gouttes, bulles, répartition sur la surface des éléments d'un garnissage).

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

- Un transfert externe au niveau de l'interface de la surface liquide vers la phase solide ou dans le sens inverse. Si la phase fluide est agitée, le transfert de matière a lieu par transport.
- Un transfert interne de l'interface au centre géométrique du solide (ou en sens inverse), il obéit alors à la loi de Fick.

Le flux de matière franchit donc deux obstacles : l'un externe correspondant à la couche limite de la phase fluide, l'autre interne pouvant être une couche limite interne pour un fluide, ou l'épaisseur du produit pour un solide. On parle alors de résistance diffusionnelle interne et externe.

Le nombre de Biot ( $Bi$ ) permet de comparer l'importance relative de ces deux résistances. C'est un nombre adimensionnel défini par le rapport de la résistance diffusionnelle interne et de la résistance diffusionnelle externe. [20]

Dans ce cas si  $l$  est la longueur caractéristique de la phase interne (demi- épaisseur d'une plaque, rayon d'un cylindre de hauteur infinie ou d'une sphère), le nombre de Biot est donné par la relation suivante :

$$Bi = \frac{Kl}{PD} \quad (II.4)$$

Avec  $P$  : le coefficient de partage

$D$  : le coefficient de diffusion

$K$  : le coefficient de transfert de matière

### II.2.1. Théories de transfert de matière

Plusieurs théories et modèles ont été développés pour expliquer le processus de transfert de matière entre phases. Toutes ces théories supposent une résistance nulle à l'interface et admettent que l'équilibre thermodynamique est atteint quasi instantanément en l'absence de réactions chimiques interfaciales et de substances tensioactives adsorbées à l'interface, ce qui aurait pour effet d'apporter une résistance supplémentaire.

La turbulence de la phase continue qui sera d'autant plus élevée que la différence de densité entre les deux phases est grande permet de réduire la résistance externe.

Nous distinguons trois théories :

- ✚ La théorie de Lewis et Withman,
- ✚ La théorie de pénétration,
- ✚ La théorie de pénétration avec renouvellement de l'interface.

#### a) Théorie de Lewis et Withman (la couche limite)

Cette théorie due à Lewis et Whitman, repose sur les hypothèses citées ci-dessous, ces auteurs considèrent un régime de transfert permanent. [21]

- La phase considérée est partagée en deux régions distinctes :
  - Le cœur de la phase ou l'agitation turbulente homogénéise les concentrations selon la direction normale à l'axe du transfert, les concentrations y sont constantes suivant la direction précisée ;
  - Une couche mince au voisinage de l'interface, dite couche limite, où le fluide est en écoulement laminaire. La diminution de la vitesse d'écoulement est due aux forces de frottement du fluide et la particule solide.
  
- Le transfert de matière est gouverné dans cette couche limite par la diffusion moléculaire unidirectionnelle stationnaire. La résistance au transfert de matière est localisée dans cette couche en écoulement laminaire ;
- L'équilibre est réalisé à l'interface.

Ce modèle peut se résumer en un principe de base qui repose sur l'hypothèse que les zones où sont localisées les résistances de transfert peuvent être remplacées par deux couches de chaque côté de l'interface, dans lesquelles le transfert se fait par diffusion moléculaire. Le gradient de concentration est linéaire dans chacune des couches et s'annule à l'extérieur.

En tenant compte des hypothèses, l'équation décrivant le transfert de matière est :

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = 0 \quad (\text{II.5})$$

Avec les conditions aux limites coté liquide :

$$\begin{cases} x=0, C=C_i, \\ x=x_\delta, C=C_0. \end{cases}$$

Dans le cas d'une interface plane, ce modèle conduit à l'expression suivante du flux :

$$N(t) = \frac{D}{\delta} (C_i - C_0) \quad (\text{II.6})$$

Avec un coefficient de transfert égal à :

$$K = \frac{D}{\delta} \quad (\text{II.7})$$

**b) Théorie de la pénétration**

Cette théorie, émise par Higbie, en 1935, est fondée sur les hypothèses suivantes :

- Le cœur de la phase à laquelle on applique le modèle est parfaitement agité ;
- Des éléments issus du cœur viennent à l'interface, ils y séjournent tous un temps identique au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnelle, avant de retourner se mélanger avec le cœur de la phase ;
- Les éléments fluides viennent séjournier 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;
- L'équilibre est réalisé à l'interface. [22,23]

$$\frac{\partial C(t,x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(t,x)}{\partial x^2} \quad (\text{II.8})$$

Finit par donner un flux de matière instantané  $N(t)$  :

$$N(t) = \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = (C - \bar{C}) \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

Ce qui donne un coefficient de transfert :

$$K = \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

**c) Théorie de pénétration avec renouvellement de l'interface****✓ Modèle de Danckwerts**

Ce modèle dû à Danckwerts repose sur les mêmes hypothèses que le modèle de pénétration, sauf que la probabilité de renouvellement de l'interface est constante, c'est-à-dire la probabilité de remplacement d'un élément participant à l'échange est indépendante de la durée de son temps de séjour à l'interface .

Si l'on désigne par  $\bar{\theta}$  le temps de séjour moyen, le flux transféré est donné par :

$$N = (C - \bar{C}) \left( \frac{D}{\bar{\theta}} \right)^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

Ce qui donne un coefficient de transfert moyen :

$$K = \left( \frac{D}{\theta} \right)^{1/2} \quad (\text{II.12})$$

Le coefficient K est lié aux limites et non à la distribution des temps de séjour. [24]

### ✓ **Modèle de Toor et Marchelo**

Partant de l'idée de Danckwerts sur la distribution des temps de séjour, ces auteurs admettent que si la durée de vie de l'élément de fluide à la surface est suffisamment longue, le régime permanent a le temps de s'établir. Ainsi, pour les faibles temps de séjour, le système obéit à la théorie de la pénétration, alors que pour les temps de séjours relativement longs, le système satisfait le modèle de film. [25]

Notons que la parenté des modèles de la pénétration et du renouvellement de l'interface est évidente. On peut donc légitimement les regrouper pour les comparer au modèle de la couche limite. La vitesse de diffusion d'un constituant A dans le fluide au contact de l'interface est grande dans le modèle de la couche limite de telle sorte que le gradient ne cesse de changer durant l'exposition de l'élément de fluide à l'interface dans les modèles de la pénétration et du renouvellement du fait d'une vitesse de diffusion lente dans cet élément.

## **II.3. Notions théoriques sur la diffusion**

### **II.3.1. Définition**

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, par la suite de l'existence d'un gradient de concentration.

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. [26,27]

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.

Les divergences de vue apparaissent au sujet de la validité des lois de Fick pour la diffusion dans les tissus végétaux non homogènes ou pour les conditions aux limites, lors de la résolution des différentes équations.

### II.3.2. Mécanismes de diffusion

Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés, selon la nature du solide et du soluté.

#### II.3.3.1. Mécanisme de type diffusif

C'est le transfert d'un soluté par diffusion à partir d'une solution concentrée vers une solution diluée. Simultanément, on observe une diffusion du solvant à travers une membrane en sens inverse. C'est le cas typique de l'extraction des graines oléagineuses. [2]

#### II.3.3.2. Mécanisme de type capillaire

Certains processus d'extraction solide liquide sont apparentés à l'hydrodynamique des phénomènes capillaires, comme l'extraction de l'huile des flocons de soja. [2]

#### II.3.3.3. Diffusion dans les solides poreux

C'est la diffusion la plus répandue en cas d'extraction solide liquide. La diffusion poreuse peut s'effectuer par l'un des trois processus suivants :

- La diffusion ordinaire,
- La diffusion de Knudsen,
- La diffusion surfacique.

Friedman et Kramer attribuent deux causes au retard de la diffusion dans un solide :

- ✓ Résistance additionnelle due à la proximité des molécules diffusantes aux parois des capillaires,
- ✓ Une augmentation de la vitesse du milieu dûe dans un certain cas à la dégradation du solide.

[20]

Ils proposent, alors la corrélation suivante entre le coefficient de diffusion dans la phase liquide  $D_l$  et celui dans la phase solide  $D_s$ .

$$D_l = D_s (1 + \pi) \left(1 + \frac{2,4r_m}{R_e}\right) (1 + p) \quad (\text{II.13})$$

Où,  $\pi$  est le facteur de corrélation du blocage mécanique,

$r_m$  : le rayon des molécules diffusantes,

$R_c$  : le rayon du capillaire où a lieu la diffusion,

$p$  : le facteur de corrélation du changement de viscosité.

Afin de définir les différents régimes de diffusion, on utilise le nombre de Knudsen «  $N_k$  » qui permet de comparer le libre parcours moyen des molécules «  $\lambda$  » au diamètre des pores «  $d_p$  ».

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}} \quad (\text{II.14})$$

Où,  $n$  est le nombre de moles,

$d$  : le diamètre des molécules,

Le nombre de Knudsen est défini par :

$$N_k = \frac{\lambda}{d_p} \quad (\text{II.15})$$

$N_k = 10^{-2}$

$N_k = 10$

Diffusion moléculaire	Régime de transition	Diffusion de Knudsen
-----------------------	----------------------	----------------------

Pour  $N_k < 10^{-2}$ , le régime est moléculaire, il est rencontré généralement dans le cas des liquides.

Pour  $N_k > 10$ , le régime est de Knudsen. Entre les deux, le régime est de transition ou le coefficient de diffusion effectif  $D_{ef}$  est lié aux coefficients de diffusion moléculaire  $D_{AB}$  et de diffusion de Knudsen  $D_k$  par la relation :

$$D_{ef} = \frac{1}{\left[ \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \right]} \quad (\text{II.16})$$

### a) La diffusion moléculaire

La diffusion dans les solides poreux d'origine végétale est affectée par la taille et la forme des pores.

Dans le cas de dépôts exogènes, se fait rapidement par mouvement moléculaire sur la surface. C'est ce qu'on appelle diffusion surfacique, elle se produit dans le sens des concentrations décroissantes sur la surface.

Si le dépôt est endogène, le transfert du soluté vers la phase liquide sera compliqué et sera affecté par la taille et la forme des pores.

Quand la dimension des pores est importante (plusieurs fois le libre parcours moyen) et quand la concentration moléculaire est élevée, le nombre de chocs entre molécules est très supérieur au nombre de chocs molécule- paroi. Dans ce cas, la diffusion est de type moléculaire et le coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant B peut être calculé à l'aide de la relation de Wilke et Chang qui utilise des corrélations en phase liquide,

$$D_{AB} = \frac{7,4 * 10^{-2} * (\psi_B)^{0,5} T}{\eta_B * V_A} \quad (\text{II.17})$$

Où,  $D_{AB}$  est le coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant B en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,

$M_B$  : Masse moléculaires du solvant,

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

$\eta_B$  : La viscosité du solvant en cP,

$V_A$ : Le volume molaire du soluté A à son point d'ébullition normal dont le calcul peut se faire à l'aide de la règle d'additivité de LE BASS,

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

A cause de leur structure complexe on considère souvent le milieu hétérogène des solides poreux comme un milieu pseudo homogène, et nous définissons alors un coefficient de diffusion apparent «  $D_a$  » par la relation suivante :

$$D_a = \frac{\varepsilon D_{AB}}{\tau} \quad (\text{II.18})$$

Où  $\varepsilon$  est la porosité du solide ;

$\tau$  : La tortuosité des pores.

Avec  $0,07 < \frac{\varepsilon}{\tau} < 0,15$

En effet, la section libre pour la diffusion est proportionnelle au taux de vide interstitiel (porosité).

Le flux de diffusion de matière ramené à la surface totale du solide est égal à  $\varepsilon$  fois celui ramené à la section de pores.

La longueur des cheminements (tortuosité) de diffusion est plus grande que la ligne droite dans la direction du flux principal de diffusion. Le flux estimé à partir des équations de diffusion doit être multiplié par le taux de vide interstitiel  $\varepsilon$  et divisé par le facteur de tortuosité  $\tau$  qui est plus grand que l'unité. [2,14]

### b) Diffusion de Knudsen

La diffusion de Knudsen a lieu lorsque la probabilité de chocs entre les molécules et la paroi est supérieure à la probabilité de chocs entre molécules. Elle n'est prépondérante que dans le cas d'un solide poreux. Le coefficient de diffusion peut être calculé par la corrélation suivante :

$$D_K = 1,49 * 10^2 \left[ \frac{\varepsilon}{S_S} \rho \right] \left[ \frac{T}{M_A} \right]^{0,5} \quad (\text{II.19})$$

Où,  $S_S$  est la surface spécifique du solide ;

$\rho$  : La masse volumique du solide ;

$M_A$  : La masse molaire du soluté.

Souvent dans le cas de solide poreux et à cause de la structure complexe, le milieu hétérogène est considéré comme un milieu homogène équivalent pour lequel le flux de transfert s'exprimerait en fonction de la diffusivité apparente. [20]

### c) Diffusion surfacique

Des molécules adsorbées sur une surface solide présentent une très grande mobilité. Le transfert de matière par mouvement moléculaire sur la surface est appelé diffusion surfacique (ou de surface). La diffusion se produit dans le sens des concentrations décroissantes sur la surface. [2]

### II.3.3. Lois de Fick

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

Soit  $J$  la densité de flux de particules, c'est à dire la quantité de particule qui traverse, par unité de temps, une surface unité placée perpendiculairement à la direction de la diffusion. Si la substance est homogène, c'est-à-dire sa concentration est constante, la densité  $J$  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. [26]

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

$$J = -D * \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II.20})$$

Où :

$J$  : 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 global 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  $J$  s'écrit :

$$J = -D \vec{\text{grad}}(C) \quad (\text{II.21})$$

L'équation (II.21), appelée **première loi de Fick**, a été proposée en 1855 par le physiologiste Allemand Adolf Fick (1829-1901). Les idées de base pour la diffusion ont été émises en ce qui concerne les liquides, mais se généralise au cas des gaz et des solides. Elle est analogue à celle de Fourier concernant le transfert de chaleur. La plupart 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.

A partir de la première loi de Fick, la concentration d'une espèce est donnée en fonction du temps et de l'espace : sa variation est décrite par **la seconde loi de Fick**, qui découle de l'équation de conservation de la matière pour un transfert unidirectionnel :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=cste} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial^2 x}\right)_{t=cste} \quad (\text{II.22})$$

L'intégration de cette équation différentielle aux dérivés partielles au second ordre, donnera la fonction  $C(x, t)$  qui est la solution cherchée, cette solution va dépendre des conditions initiales et des conditions aux limites particulières [6]

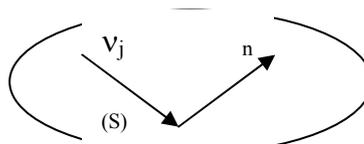
### II.3.4. Définition du coefficient de diffusion

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, donnée par l'équation (II.20). [26,28]

### II.3.5. Cinétique de transfert de matière en diffusion moléculaire

De très nombreux procédés du génie chimique mettent en jeu des transferts de matière en régime transitoire dans lesquels la concentration est fonction du temps et d'une coordonnée spatiale, par exemple la dissolution d'un constituant dans un solvant au repos.

Isolons un volume  $V$  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 II.1 : Volume V**

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

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

Soit :

$$E - S \pm R = A \quad (\text{II.23})$$

$$E - S = - \int_S \vec{n} * (C_j * \vec{v}_j) * dS \quad (\text{II.24})$$

$$R = \pm \int_V r_j dV \quad (\text{II.25})$$

$$A = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{II.26})$$

Compte tenu des expressions précédentes l'équation devient :

$$- \int_S \vec{n} * (C_j * \vec{v}_j) * dS \pm \int_V r_j dV = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{II.27})$$

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

$$- \int_V \text{div}(C_j * \vec{v}_j) dV \pm \int_V r_j dV = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{II.28})$$

Ou encore :

$$- \text{div} N_j \pm r_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{II.29})$$

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

$$N_j = J_j + T_j \quad (\text{II.30})$$

$$N_j = -D \vec{\text{grad}}(C_j) + C_j * v \quad (\text{II.31})$$

Avec

$$v_i = \frac{\sum_{j=1}^i C_j * v_j}{\sum_{j=1}^i C_j} \quad (\text{II.32})$$

$$- \text{div}(C_j * \vec{v}_j - D \vec{\text{grad}} C_j) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \pm r_j \quad (\text{II.33})$$

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

$$- \operatorname{div} \left( C_j \vec{v} - D \overline{\operatorname{grad} C} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{II.34})$$

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

$$D \nabla^2 C_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{II.35})$$

Avec

$\nabla^2 C_j$  égal à :

$$\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \quad \text{pour une sphère,}$$

$$\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \quad \text{pour un cylindre,}$$

$$\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \quad \text{pour une plaque plane.}$$

Cette équation comme on l'a déjà vue auparavant, porte le nom de la seconde loi de Fick.

L'intégration analytique de la seconde loi de Fick aboutit à une fonction en série dont l'expression dépend des conditions aux limites et de la forme géométrique comme on le verra dans le chapitre suivant.

# **CHAPITRE III**

## **MODELES**

**Introduction**

La modélisation est une construction mathématique capable de représenter une portion bien définie de la réalité. Cependant, cette construction n'est pas une fin en soi. L'utilité d'un modèle numérique ne vient que dans un second temps lorsqu'on va lui imposer divers contraintes afin d'arranger des informations utiles quant au comportement du système réel qu'il représente.

Celui qui envisage la modélisation d'un système réel peut être étourdi par le nombre et l'ampleur des simplifications à concéder, lesquelles ne sont en général pas complètement justifiables a priori. Chacun des aspects de la réalité doit être, dans l'élaboration d'un modèle, soit négligé, soit exprimé par une expression ou une loi mathématique. Or, qui dit « mathématique », dit « simple ». Les outils mathématiques sont donc des outils robustes, les seuls dont on dispose d'ailleurs, mais ils sont simples. On aura beau en combiner un grand nombre, la complexité du modèle obtenu restera toujours bien en deçà de la complexité de la nature.

La modélisation, ne peut donc finalement s'adresser qu'à une portion infime de la réalité à la fois. Mais, cela ne signifie pas que toute modélisation correcte est utopique. La réalité est infiniment complexe mais cette complexité est bien souvent sans effet. Dans bien des cas, les détails du phénomène microscopique sont sans incidence sur le comportement du problème étudié et la loi macroscopique est alors une approximation tout à fait satisfaisante. C'est là que se trouve le travail du modélisateur qui saura comment s'y prendre pour construire un modèle simple qui se comporte fidèlement- dans les conditions de travail qu'il s'est fixé- comme une réalité complexe.

Lors de la représentation du phénomène étudié par une expression mathématique, une mise au point s'impose, car les résultats que peut donner un modèle numérique ne sont que le reflet des spécificités du modèle lui-même et il n'existe aucun lien intrinsèque entre le modèle numérique et la réalité qu'il est sensé représenter. Les seuls liens effectifs résident dans la compétence du modélisateur ou dans la confrontation des résultats numériques avec les mesures expérimentales effectuées sur le système réel.

### III. Les modèles :

#### III.1. Modèle cité par Crank

Ce modèle basé sur le mécanisme de transfert de matière d'une phase solide vers une solution parfaitement agitée où inversement, il fait intervenir la cinétique et la diffusion. Partant de l'équation de base qui est l'équation de Fick, Crank a procédé à la résolution analytique de cette équation par différentes méthodes parmi lesquelles nous citerons :

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

Plusieurs solutions ont été rapportées dans la bibliographie [26] 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 :

##### III.1.1. Diffusion dans une plaque plane

Soit  $C$  la concentration de l'espèce diffusante  $j$ . En coordonnées rectangulaires  $C_j = f(x, y, z, t)$  et en absence de réaction chimique, l'équation de continuité s'écrit :

$$D_j \left[ \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \right] = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{III.1})$$

Pour une plaque de longueur et de largeur très grandes devant l'épaisseur, le transfert du soluté ne se fait qu'à travers les faces de la plaque. La diffusion est unidirectionnelle selon l'axe des abscisses et le coefficient de diffusion est supposé constant l'équation devient :

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

Les solutions analytiques des équations de diffusion sont obtenues soit par la méthode de séparation des variables, soit par la transformée de Laplace.

Nous donnerons, dans ce qui suit, quelques exemples de solutions des équations de transfert de matière dans une plaque plane pour différentes conditions aux limites, données par Crank.

### A -Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante

C'est le cas d'une sorption et d'une désorption par membrane. Si la plaque  $-l < x < +l$  est initialement à une concentration moyenne uniforme  $\overline{C_s(x,0)} = C_s(0)$  et la surface est maintenue constante  $C_i$ , la solution est alors :

$$\frac{C(x,t) - C_s(0)}{C_i - C_s(0)} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \quad (\text{III.3})$$

Si  $M_1(t)$  indique la quantité totale de matière ayant diffusé à un instant  $t$ , et  $M_1(\infty)$  la quantité de matière qui diffuse après un temps infini, est alors :

$$\frac{M_1(t)}{M_1(\infty)} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp - D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2 \quad (\text{III.4})$$

La solution correspondante pour les temps courts est :

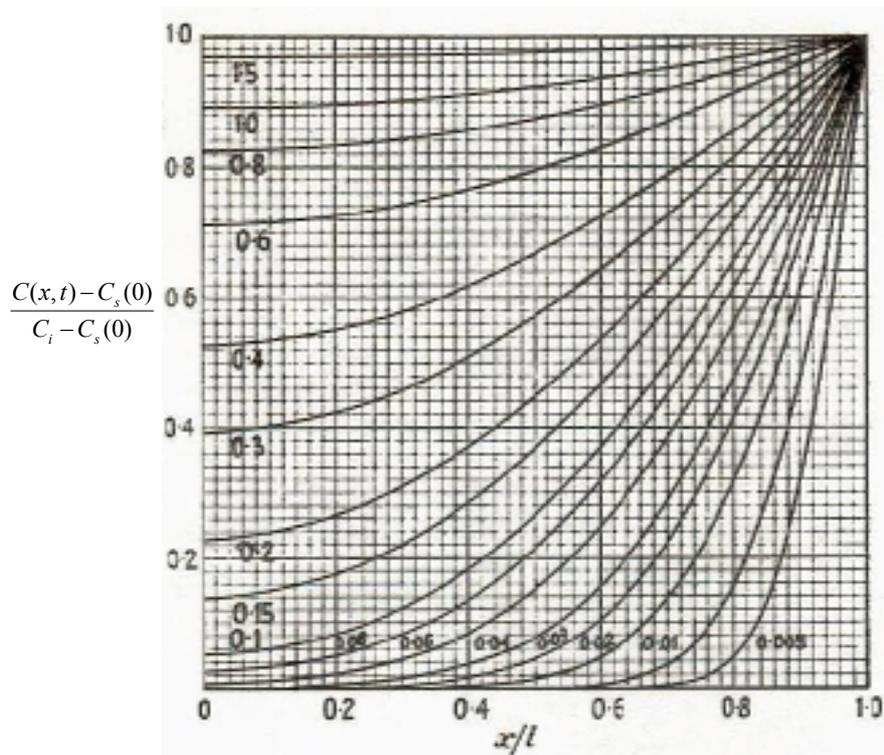
$$\frac{C(x,t) - C_s(0)}{C_i - C_s(0)} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l - x}{2\sqrt{Dt}} + n = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l + x}{2\sqrt{Dt}} \quad (\text{III.5})$$

Et

$$\frac{M_1(t)}{M_1(\infty)} = 2 \left( \frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{Dt}} \right\} \quad (\text{III.6})$$

Les expressions (III.3), (III.4), (III.5) et (III.6) peuvent être écrites avec des paramètres adimensionnels :

$$\tau' = Dt/l^2, \quad X = x/l \quad (\text{III.7})$$



**Figure III.1 :** Distribution des concentrations à différents temps dans une plaque plane  $-l < x < l$  avec une concentration uniforme  $C_s(0)$  et la surface est maintenue constante  $C_i$

De sorte que les solutions pour toutes les valeurs de  $D$ , de  $L$ , de  $t$  et de  $x$  puissent être obtenues à partir des graphiques ou des valeurs sous forme de tableaux couvrant ces deux paramètres. Le graphique (figure III.1) donnant  $\frac{C(x,t) - C_s(0)}{C_i - C_s(0)}$  est donné pour différentes valeurs du temps.

### B - Diffusion dans une plaque plongée dans une solution parfaitement agitée

Une plaque infinie d'épaisseur  $2l$  est placée dans une solution de volume  $V$ , elle occupe l'espace  $-l \leq x \leq +l$ , tandis que la solution occupe l'espace  $-l - a \leq x \leq -l$ ,  $l \leq x \leq l + a$ . La concentration en soluté dans la solution est uniforme et est initialement égale à  $C(0) = 0$ .

Le problème est de trouver la solution de l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III.8})$$

Avec la condition initiale :

$$C=0, \quad -l < x < l, \quad t=0 \quad (\text{III.9})$$

Et avec la condition aux limites exprimée par l'égalité des flux de matière entrant dans la solution et sortant de la plaque sur les surfaces  $x = \pm l$ . Cette condition est :

$$\frac{a}{P} \frac{\partial C}{\partial t} = \pm D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad x = \pm l, \quad t > 0 \quad (\text{III.10})$$

Où  $P$  : 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 :

$$C_s(\infty) = PC_l(\infty) \quad (\text{III.11})$$

La solution de l'équation (III.8) s'écrit :

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2q_n^2} \exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{l^2}\right) \quad (\text{III.12})$$

Où les  $q_n$  sont les solutions de l'équation caractéristique

$$\tan q_n = -\alpha q_n \quad (\text{III.13})$$

Et  $\alpha$  est donné par le rapport :

$$\alpha = aP/l \quad (\text{III.14})$$

Si le coefficient de partage  $P=1$ ,  $\alpha$  sera donné par le rapport des volumes de la solution et de la plaque suivant :

$$\alpha = a/l \quad (\text{III.15})$$

Les solutions de l'équation (III. 13) sont données dans la table III.1 (voir annexe)

Le bilan de matière nous permet d'écrire :

$$M_s(0) = M_l(t) + M_s(t) \quad (\text{III.16})$$

$$C_s(0)V_s = \overline{C_s(t)}V_s + C_l(t)V_l \quad (\text{III.17})$$

Avec :

$M_s(0)$  : la quantité de matière présente initialement dans le solide,

$M_s(t)$  : la masse du soluté retenue dans la phase solide,

$M_l(0)$  : la masse du soluté qui a migré vers la phase liquide,

$\overline{C_s(t)}$  : la concentration moyenne du soluté dans la phase solide,

$C_s(0)$  : la concentration initiale moyenne du soluté ,

$C_l(t)$  : la concentration du soluté dans la phase solide.

$V_s$  : le volume de la phase solide,

$V_l$  : le volume de phase liquide.

A un temps  $t$  infini, on aura :

$$C_s(0)l = \overline{C_s(\infty)}l + C_l(\infty)a \quad (\text{III.18})$$

En utilisant l'équation (III.11), on obtient :

$$C_s(0)l = C_l(\infty)Pl + C_l(\infty)a \quad (\text{III.19})$$

La quantité de matière diffusante à  $t_\infty$  est donnée par :

$$M_l(\infty) = 2lC_l(\infty) = \frac{2lC_s(0)}{1 + (lP)/a} = \frac{2lC_s(0)}{1 + 1/\alpha} \quad (\text{III.20})$$

La fraction échangée pour la solution est :

$$\frac{M_l(\infty)}{2lC_s(0)} = \frac{1}{1 + 1/\alpha} \quad (\text{III.21})$$

### C -Diffusion dans une plaque avec transfert de matière par convection à la surface

Si la plaque est initialement à une concentration uniforme moyenne  $\overline{C_s(x,0)} = C_s(0)$  et s'il existe une condition à la surface ( $x = \pm l$ ) telle que :

$$-D \frac{\partial C_s}{\partial x} = K(C_s - C_l) \quad (\text{III.22})$$

Où  $C_s$  est la concentration de la substance à la surface de la plaque et  $C_l$  la concentration de la même substance dans la phase entourant la plaque, la solution s'écrit :

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta^{2n} Dt/l^2)}{\beta^{2n} (\beta^{2n} + L^2 + L)} \quad (\text{III.23})$$

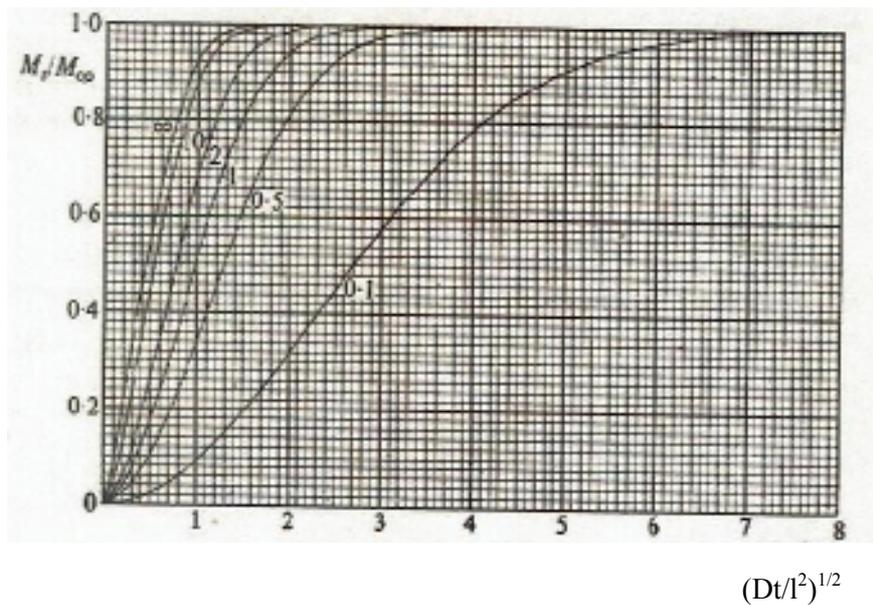
Les  $\beta_n$ , sont les solutions de l'équation caractéristique suivante :

$$\beta \tan \beta = L \quad (\text{III.24})$$

Pour  $P=1$ , on a :

$$L = Kl/D \quad (\text{III.25})$$

Les solutions de l'équation (III.24) sont données dans la table III.2 (voir annexe) pour les valeurs de  $L$ . La figure III.2 représente  $M_l(t)/M_l(\infty)$  pour des valeurs de  $L$ . [26]



**Figure III. 2** : Les courbes de sorption ou désorption pour la condition à la surface. Les nombres sur les courbes sont des valeurs de  $L = Kl/D$

### III.1.2. Diffusion dans une sphère

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 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial}{\partial r} \left( Dr^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( D \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right) \quad (\text{III.26})$$

Si on admet maintenant, que le coefficient de diffusion est indépendant des coordonnées spatiales et que la diffusion est radiale, l'équation devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{III.27})$$

En posant

$$U = Cr \quad (\text{III.28})$$

L'équation (III.27) devient :

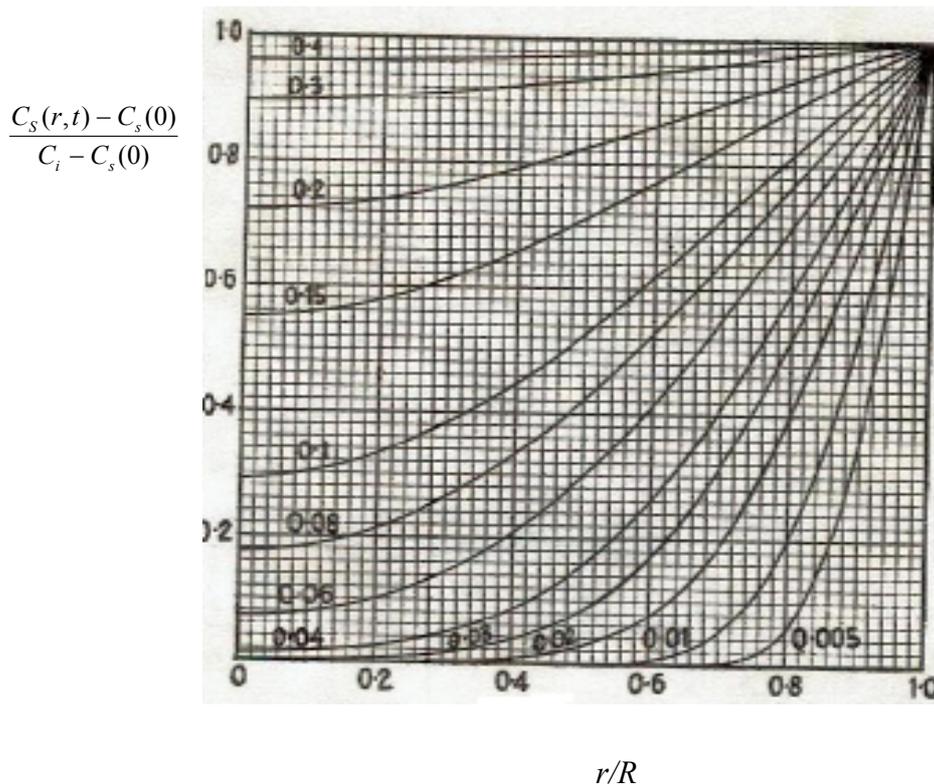
$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \quad (\text{III.29})$$

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

### A - Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante

Si la sphère est initialement à une concentration uniforme moyenne  $\overline{C_s(x,0)} = C_s(0)$  et si la surface est maintenue à une concentration constante  $C_i$ , la solution s'écrit :

$$\frac{C_s(r,t) - C_s(0)}{C_i - C_s(0)} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi r}{R} \exp(-Dn^2\pi^2 t/R^2) \quad (\text{III.30})$$



**Figure III. 3 :** Distribution des concentrations à différents temps dans une sphère avec une concentration uniforme  $C_s(0)$  et à une concentration  $C_i$  maintenue constante à la surface

Il est commode d'exprimer la solution du problème en introduisant la grandeur  $M_1(t)$ , qui correspond à la quantité totale de matière qui a diffusé ou qui a migré vers l'extérieur de la sphère. Cette grandeur est obtenue en intégrant la différence  $C_s(0) - C(r, t)$  sur le volume total de la sphère.

$$M_1(t) = \int \int \int_{R^2 \pi} (C_s(0) - C(r, t)) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (\text{III.31})$$

Cette quantité de matière ayant diffusé 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 :

$$\frac{M_1(t)}{M_1(\infty)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2 \pi^2 t / R^2) \quad (\text{III.32})$$

Les solutions correspondantes pour les temps courts sont:

$$\frac{C_s(r, t) - C_s(0)}{C_i - C_s(0)} = \frac{R}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)R - r}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)R + r}{2\sqrt{Dt}} \right\} \quad (\text{III.33})$$

Et

$$\frac{M_1(t)}{M_1(\infty)} = 6 \left( \frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{ierfc} \frac{nR}{\sqrt{Dt}} \right\} - 3 \frac{Dt}{R^2} \quad (\text{III.34})$$

Ces solutions peuvent être écrites en termes de deux paramètres sans dimension  $Dt/R^2$  et  $r/R$ . Les courbes donnant  $\frac{C_s(r, t) - C_s(0)}{C_i - C_s(0)}$  en fonction de  $r/R$  pour différentes valeurs de  $Dt/R^2$  sont données par la figure III.3.

### **B - Diffusion dans une sphère plongée dans une solution parfaitement agitée**

Une sphère de volume  $4/3 \pi R^3$ , dans laquelle la concentration en substance diffusante est uniforme et initialement égale à  $C_s(0)$ , est immergée dans une solution de volume  $V_1$  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 :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_s}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_s}{\partial r} \right) & 0 < r < R \\ V_1 \frac{\partial C_s}{\partial t} = -4\pi R^2 PD \frac{\partial C_s}{\partial r} & r = R \end{cases} \quad (\text{III.35})$$

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

$$\frac{C_s(t)}{C_s(\infty)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)e^{-Dq_n^2 t / R^2}}{9+9\alpha+q_n^2 \alpha^2} \frac{R \sin(q_n r / R)}{r \sin q_n} \quad (\text{III.36})$$

La solution correspondante au transfert solide- liquide dans les temps longs écrite en fonction de la masse totale du soluté dans la phase liquide à l'instant t rapportée à la même masse après un temps infini et en remplaçant  $r=R$  dans l'équation (III.36), on aura :

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)e^{-Dq_n^2 t / R^2}}{9+9\alpha+q_n^2 \alpha^2} \quad (\text{III.37})$$

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

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \quad (\text{III.38})$$

Les valeurs de  $q_n$  sont données par la table III.3 pour des valeurs de  $\alpha$ .

Et  $\alpha$  est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{PV_1}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{PM_1}{M_s} \quad (\text{III.39})$$

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

$$\frac{M_l(\infty)}{M_s(0)} = \frac{1}{1+1/\alpha} \quad (\text{III.40})$$

Avec  $M_S(0)$  représente la quantité de matière diffusante présente initialement dans la sphère.

Pour les temps courts Crank propose l'utilisation de l'équation suivante :

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 6 \left( \frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{ierfc} \frac{nR}{\sqrt{Dt}} \right\} - 3 \frac{Dt}{R^2} \quad (\text{III.41})$$

En négligeant le deuxième terme du second membre devant sa racine et l'apport de la série, l'équation (III.41) s'écrit donc :

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 6 \left( \frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \quad (\text{III.42})$$

### C -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 ( $r=R$ ) telle que :

$$-D \frac{\partial C_s}{\partial r} = K(C_s(t) - C_l(t)) \quad , \quad r = R \quad (\text{III.43})$$

La solution s'écrit :

$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6L^2 \exp(-q_n^2 Dt / R^2)}{q_n^2 (q_n^2 + L(L-1))} \quad (\text{III.44})$$

Les  $\beta_n$  sont données dans la table III.4 et représentent les solutions de l'équation caractéristique suivante :

$$q_n \cot q_n + L - 1 = 0 \quad (\text{III.45})$$

Pour  $P=1$ , on a :

$$L = RK/D \quad (\text{III.46})$$

### III.1.3. Diffusion dans un cylindre

Soit  $C$  la concentration de l'espèce diffusante  $j$ . En coordonnées cylindriques,  $C_j = f(r, t)$  et en absence de réaction chimique, l'équation de continuité s'écrit :

$$D_j \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{III.47})$$

Voici quelques exemples de solutions des équations de transfert de matière dans un cylindre de rayon  $R$ , pour différentes conditions aux limites, données par Crank.

### A -Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante

Si le cylindre est initialement à une concentration uniforme  $C_s(0)$  et la surface est maintenue constante  $C_i$ , la solution est alors :

$$\frac{C(r,t) - C_s(0)}{C_i - C_s(0)} = 1 - \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-Dq_n^2 t)}{q_n J(Rq_n)_1} \quad (\text{III.48})$$

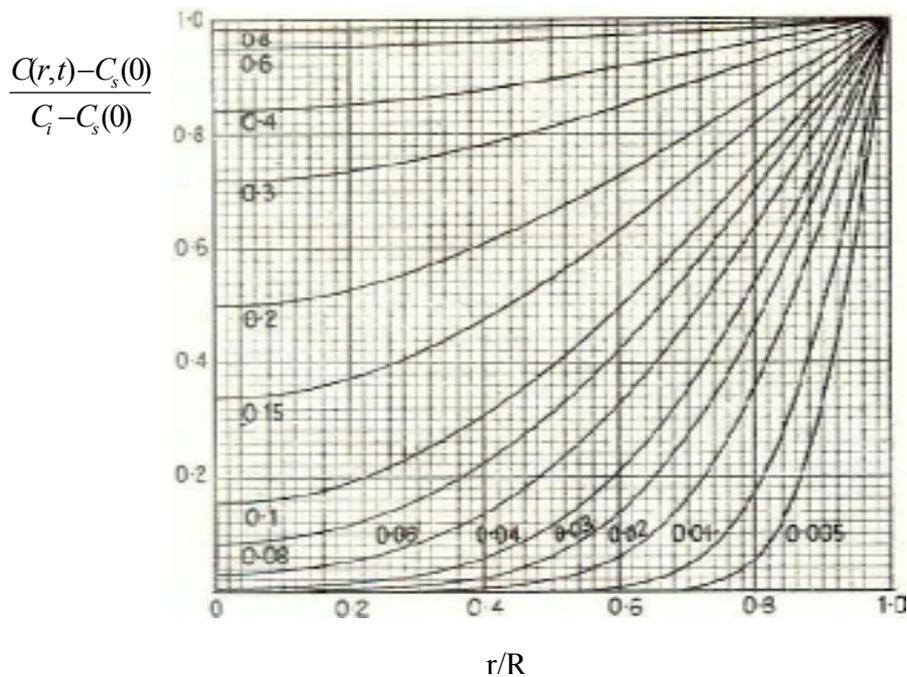
Si  $M_1(t)$  indique la quantité totale de matière ayant diffusé à un instant  $t$ , et  $M_1(\infty)$  la quantité de matière qui diffuse après un temps infini, alors :

$$\frac{M_1(t)}{M_1(\infty)} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4}{R^2 q_n^2} \exp(-Dq_n^2 t) \quad (\text{III.49})$$

La solution correspondante pour les temps courts est :

$$\frac{M_1(t)}{M_1(\infty)} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left( \frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} - \frac{Dt}{R^2} - \frac{1}{3\pi^{1/2}} \left( \frac{Dt}{R^2} \right)^{3/2} + \dots \quad (\text{III.50})$$

Cette solution peut être écrite en termes de deux paramètres adimensionnels  $Dt/R^2$  et  $r/R$ . Les courbes donnant  $\frac{C(r,t) - C_s(0)}{C_i - C_s(0)}$  en fonction de  $r/R$  pour différentes valeurs de  $Dt/R^2$  sont représentées par la figure III. 4.



**Figure III. 4 :** Distribution des concentrations à différents temps dans un cylindre avec une concentration uniforme  $C_s(0)$  et la surface est maintenue constante  $C_i$

**B - Diffusion dans un cylindre plongé dans une solution parfaitement agitée**

Un cylindre dans lequel la concentration en substance diffusante est uniforme et initialement égale à  $C_s(0)$ , est immergé dans une solution de volume  $V_1$  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.

La solution générale pouvant être appliquée quelque soit le sens de transfert du soluté est :

$$\frac{C_s(r,t)}{C_s(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)e^{-Dq_n^2t/R^2}}{4+4\alpha+q_n^2\alpha^2} \frac{J_0(q_n r/R)}{J_0(q_n)} \quad (\text{III.51})$$

$J_0$  et  $J_1$  sont les fonctions de Bessel d'ordre zéro et d'ordre 1 respectivement.

La solution correspondante au transfert dans le sens solide- liquide dans les temps longs écrite en fonction de la masse totale de soluté dans le cylindre à l'instant  $t$  rapportée à la même masse après un temps infini et en remplaçant  $r=R$  dans (III.51), on obtient :

$$\frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)e^{-Dq_n^2t/R^2}}{4+4\alpha+q_n^2\alpha^2} \quad (\text{III.52})$$

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

$$\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0 \quad (\text{III.53})$$

Les valeurs de  $q_n$  sont données par la table III.5 pour des valeurs de  $\alpha$ .

Et  $\alpha$  est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{PV_1}{\pi R^2} \quad (\text{III.54})$$

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

$$\frac{M_l(\infty)}{M_s(0)} = \frac{1}{1+1/\alpha} \quad (\text{III.55})$$

### C -Diffusion dans un cylindre avec transfert de matière par convection à la surface

Si le cylindre est initialement à une concentration uniforme  $C_s(0)$  et s'il existe une condition à la surface ( $r=R$ ) telle que :

$$-D \frac{\partial C_s}{\partial x} = K(C_s(t) - C_l(t)) \quad (\text{III.56})$$

La solution s'écrit :

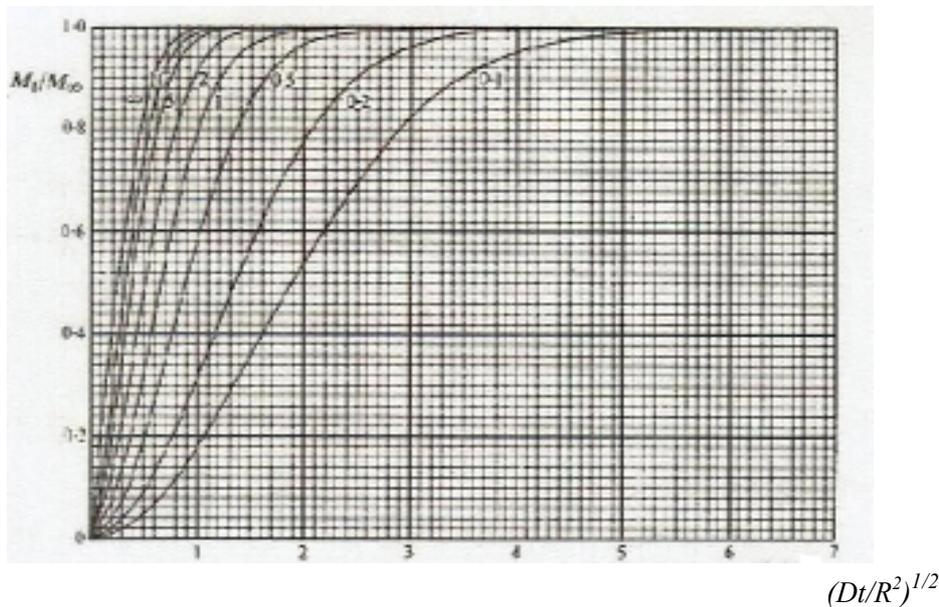
$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4L^2 \exp(-q^{2n} Dt / R^2)}{q^{2n} (q^{2n} + L^2 + L)} \quad (\text{III.57})$$

Les  $q_n$ , sont les solutions de l'équation caractéristique suivante :

$$q J_1(\beta) - L J_0(q) = 0 \quad (\text{III.58})$$

$$L = RK/D \quad (\text{III.59})$$

Les solutions de l'équation (III.58) sont données dans la table III.6 (voir annexe) pour les valeurs de  $L$ . La figure III.5 représente  $M_l(t) / M_l(t_\infty)$  pour des valeurs de  $L$ .



**Figure III.5 :** Les courbes de sorption et de désorption pour la condition à la surface. Les nombres sur les courbes sont des valeurs de  $L = RK/D$

### - Résolution numérique au moyen du logiciel « EXDIF »

Bien que les solutions analytiques des équations décrivant les procédés de diffusion soient connues et puissent être trouvées dans beaucoup d'ouvrages de référence, il est souvent difficile d'extraire le coefficient de diffusion à partir des données expérimentales. Généralement l'expérimentateur doit développer son propre programme de calcul pour obtenir le coefficient  $D$ .

Ce 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 calculées et mesurées. La valeur initiale du coefficient de diffusion est égale à 0.

L'Exdif est conçu sur la base des méthodes numériques de Runge- kutta pour l'intégration des équations différentielles, dont le but est de résoudre numériquement de l'équation différentielle. Il donne le coefficient de diffusion, le profil de l'évolution de la concentration, en fonction du temps, ainsi que l'approximation pour les temps courts, en considérant les hypothèses suivantes :

- Le procédé de diffusion suit la loi de Fick,
- Le coefficient de diffusion est constant pendant l'expérience,
- La valeur de  $\alpha$  est infinie,
- Tous les termes de la série de l'équation de Crank sont pris en considération.

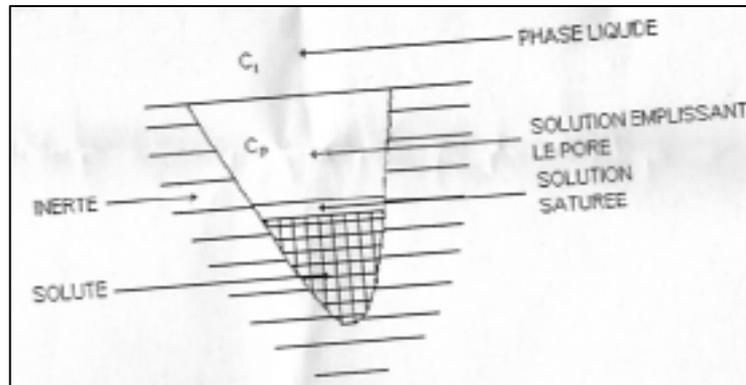
La quantité de substance migrant dans solide est mesurée en fonction du temps  $C(x, t)$  selon différentes formes du solide : plane ; sphérique, cylindrique.

### III.2.La fonction standard

La théorie de la fonction standard a vu le jour dans les années 50 [29,30]. 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.

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. [31]

Le modèle adopté pour l'établissement de la fonction standard est basé sur le mécanisme de transfert de matière dans un solide poreux, schématisé à la figure (III.6)



**Figure III.6 :** Représentation schématique du modèle

Lors de l'établissement de la fonction standard, la concentration  $C_1(t)$  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. Cette condition est réalisée pour un hydromodule infiniment grand.

La fonction standard  $\Phi$  a été définie [31,32] et utilisée [33, 34 , 35 et 36] pour décrire le phénomène de transfert de matière dans un système solide- liquide en ne tenant compte que des particularités de la phase solide. Proposée comme l'une des solutions possibles du système à deux équations de diffusion : moléculaire et par convection, son expression mathématique s'écrit :

$$\overline{\phi^*(t)} = \frac{C_p(0) - \overline{C_p(t)}}{C_p(0)} = 1 - \frac{\overline{C_p(t)}}{C_p(0)} \quad (\text{III.60})$$

Avec :

$\overline{C_p(t)}$  : La concentration moyenne du soluté dans le liquide emplissant les pores.

La détermination expérimentale de cette fonction, ainsi définie, présente de grandes difficultés. En effet, la variation de la concentration du soluté dans la phase 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 le mérite de Axelrooth et Col [30] vers les années 70 d'avoir proposé une solution originale à ce problème, en faisant appel à la transformé de Laplace. Appliquée au système, celle-ci permet l'élimination de la variable temps et donne l'expression de la concentration du soluté en fonction des coordonnées spatiales. Cette expression, ensuite est transformée de manière à aboutir à une relation qui satisfait les conditions limites (III.61) :

$$\begin{array}{lll}
 t=0 & \overline{C_p(t)} = C_p(0) & \overline{\phi^*(t)} = 0 \\
 t > 0 & \overline{C_p(t)} = \overline{C_p(t)} & 0 < \overline{\phi^*(t)} < 1 \quad (\text{III.61}) \\
 t = \infty & \overline{C_p(t)} = 0 & \overline{\phi^*(t)} = 1
 \end{array}$$

Trois conditions opératoires doivent être respectées :

- Un hydromodule permettant de suivre l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide,
- Une agitation des phases en contact suffisante, pour permettre l'élimination de la résistance de transfert de matière dans la phase liquide de sorte que le processus soit régi par la diffusion interne,
- Une durée de contact des deux phases suffisante pour se rapprocher de l'équilibre.

Réalisée dans ces conditions, l'expérience permet d'accéder aux courbes expérimentales  $C_1(t)$  et à la concentration du soluté à l'équilibre  $C_1(t_e)$  par extrapolation.

$C_1(t)$  étant connue, il est possible de déterminer l'évolution de la concentration moyenne du soluté dans les pores  $\overline{C_p(t)}$  en établissant l'équation de bilan de matière.

Lorsque le solvant utilisé lors de l'extraction est pur, nous pouvons écrire :

$$M_s(0) - M_s(t) = M_1(t) \quad (\text{III.62})$$

Où

$M_s(t)$  : la masse du soluté retenue dans le solide en g,

$M_1(t)$  : la masse du soluté qui a migré vers la phase liquide en g,

$M_s(0)$  : la masse du soluté initiale présente dans la phase solide en g.

La masse  $M_l(t)$  satisfait la relation (III.63) :

$$C_l(t) = \frac{M_l(t)}{V_l} \quad (\text{III.63})$$

Où  $V_l$  représente le volume de la phase liquide.

Si nous supposons que la quantité de soluté retenue dans la phase solide se trouve entièrement dissoute dans le liquide emplissant les pores, alors nous pouvons écrire l'équation (III.64)

$$C_l(t) = \frac{M_s(t)}{\varepsilon M} \quad (\text{III.64})$$

Où  $\varepsilon$  représente le volume des pores remplis dans la solution, rapporté à l'unité de masse de la matière végétale,  $M$  est la masse de la matière végétale.

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume des pores contenant le soluté}}{\text{Masse de matière végétale}} \quad (\text{III.65})$$

D'autre part, à l'instant  $t=0$ ,

$$C_l(0) = \frac{M_s(0)}{\varepsilon M} \quad (\text{III.66})$$

En introduisant ces équations dans l'équation de bilan de matière (III.62), on obtient :

$$\varepsilon M C_p(0) - \varepsilon M \overline{C_p(t)} = V_l C_l(t) \quad (\text{III.67})$$

$$\varepsilon C_p(0) - \varepsilon \overline{C_p(t)} = \frac{V_l}{M} C_l(t) \quad (\text{III.68})$$

Or le rapport  $V_l/M$  représente l'hydromodule  $h$ , d'où :

$$C_l(t) = \frac{\varepsilon}{h} [ C_p(0) - \varepsilon \overline{C_p(t)} ] \quad (\text{III.69})$$

Posons  $\beta = \frac{\varepsilon}{h}$

Il est clair que  $\beta$  tend vers 0 quant l'hydromodule  $h$  tend vers  $\infty$ .

Nous aurons alors :

$$C_l(t) = \beta [ C_p(0) - \varepsilon \overline{C_p(t)} ] \quad (\text{III.70})$$

$\beta$  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  $C_l(t_e)$  :

$$\overline{C_p(t_e)} = C_l(t_e) = C_e \quad (\text{III.71})$$

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

$$\beta = \frac{C_e}{C_p(0) - C_e} \quad (\text{III.72})$$

Ou encore :

$$\beta = \frac{C(0) - C_e * h}{C_e * h} \quad (\text{III.73})$$

Où  $C_s(0)$  désigne la masse du soluté présente initialement dans le solide rapporté à l'unité de masse du solide.

$$C_s(0) = \frac{M_s(0)}{M} \quad (\text{III.74})$$

$\beta$  représente donc, le rapport de la masse de soluté retenue dans la phase solide et la masse de soluté qui a migré vers la phase liquide.

A partir des données expérimentales  $C_s(0)$ ,  $C_e$  et  $C_l(t)$ , et en utilisant l'équation de bilan de matière, on peut accéder à la fonction standard en faisant appel à la transformée de Laplace.

Pour cela deux nouvelles variables  $G(t)$  et  $\Phi(t)$  sont définies comme suit :

$$G(t) = \frac{C_p(0) - C_s(t)}{C_p(0)} \quad (\text{III.75})$$

$$\phi(t) = \frac{C_p(0) - C_s(t)}{C_p(0)} \quad (\text{III.76})$$

Définie ainsi,  $\phi(t)$  est une solution du système d'équations, à condition de remplacer  $C_1(t)$  par  $G(t)$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = D_a \nabla^2 \phi(t) \\ -D_a \left( \frac{\partial \phi(t)}{\partial r} \right)_R = K(\phi(t) - G(t)) \end{array} \right. \quad (\text{III.77})$$

Pour un hydromodule infiniment grand,  $\phi(t)$  devient  $\phi^*(t)$  et  $G(t)$  égal à 1, puisque  $C_1(t)=0$ .

En introduisant  $\phi^*(t)$  dans le système d'équation (III.77), on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \phi^*(t)}{\partial t} = D_a \nabla^2 \phi^*(t) \\ -D_a \left( \frac{\partial \phi^*(t)}{\partial r} \right)_R = K(\phi^*(t) - 1) \end{array} \right. \quad (\text{III.78})$$

Si  $N(s)$ ,  $M(s)$  et  $M^*(s)$  sont les transformées de Laplace de  $G(t)$ ,  $\phi(t)$  et  $\phi^*(t)$  respectivement :

$$\begin{aligned} N(s) &= L(G(t)) \\ M(s) &= L(\phi(t)) \\ M^*(s) &= L(\phi^*(t)) \end{aligned} \quad (\text{III.79})$$

Alors les transformées de Laplace pour les deux systèmes d'équations (III.78) et (III.79) s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} sM(s) = D_a \nabla^2 M(s) \\ -D_a \left( \frac{\partial M(s)_R}{\partial r} \right) = k(M(s)_R - N(s)) \end{array} \right. \quad (\text{III.80})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} sM^*(s) = D_a \nabla^2 M^*(s) \\ -D_a \left( \frac{\partial M^*(s)_R}{\partial r} \right) = K \left( M^*(s)_R - \frac{1}{s} \right) \end{array} \right. \quad (\text{III.81})$$

Par ailleurs, puisque  $s$  et  $N(s)$  sont indépendantes des coordonnées spatiales, nous pouvons écrire, en multipliant chacun des membres des équations (III.81) par  $sN(s)$ , le système suivant [4]:

$$\left\{ \begin{array}{l} s[sN(s)M^*(s)] = D_a \nabla^2 [sN(s)M^*(s)] \\ -D_a \left( \frac{\partial [sN(s)M^*(s)_R]}{\partial r} \right) = K ([sN(s)M^*(s)_R] - N(s)) \end{array} \right. \quad (\text{III.82})$$

La comparaison des deux systèmes (III.80) et (III.82) permet de déduire que :

$$M(s) = s N(s) M^*(s) \quad (\text{III.83})$$

En intégrant les deux membres de l'équation (III.83) sur le volume total des pores  $V$  de la particule, nous obtenons :

$$\iiint M(s) dV = s N(s) \iiint M^*(s) dV \quad (\text{III.84})$$

$$\frac{1}{V} \iiint M(s) dV = s N(s) \frac{1}{V} \iiint M^*(s) dV \quad (\text{III.85})$$

$$\overline{M(s)} = s N(s) \overline{M^*(s)} \quad (\text{III.86})$$

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

$$\overline{\phi(t)} = \frac{C_p(0) - \overline{C_p(t)}}{C_p(0)} \quad (\text{III.87})$$

Aussi, le bilan de matière (III.62), nous permet d'écrire :

$$G(t) + \beta' \overline{\phi(t)} = 1 \quad (\text{III.88})$$

La transformée de cette équation est donnée par la relation (III.89) :

$$N(s) + \beta' \overline{M(s)} = \frac{1}{s} \quad (\text{III.89})$$

Les deux équations (III.86) et (III.89) nous amènent à écrire :

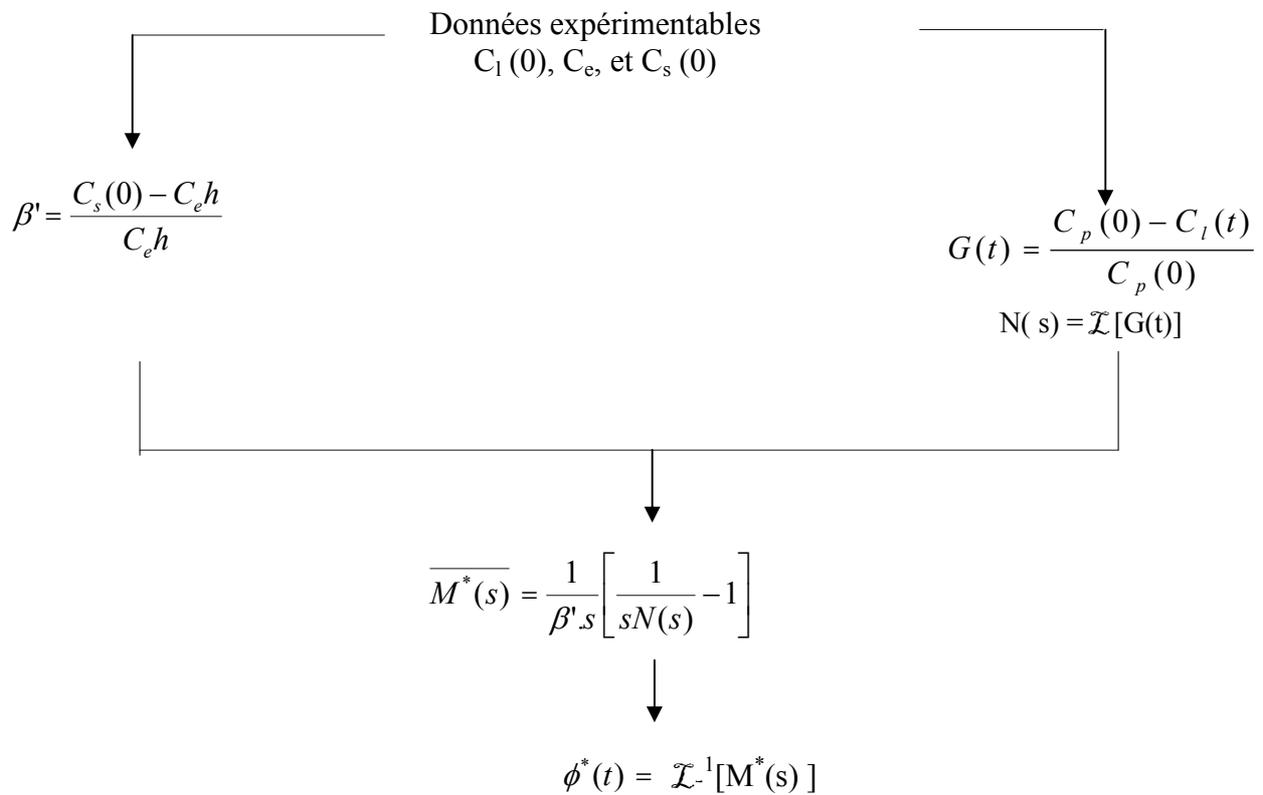
$$\overline{M^*(s)} = \frac{1}{s\beta'} \left[ \frac{1}{sN(s)} - 1 \right] \quad (\text{III.90})$$

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

$$\overline{\phi^*(t)} = \mathcal{L}^{-1} [ M^*(s) ] \tag{III.91}$$

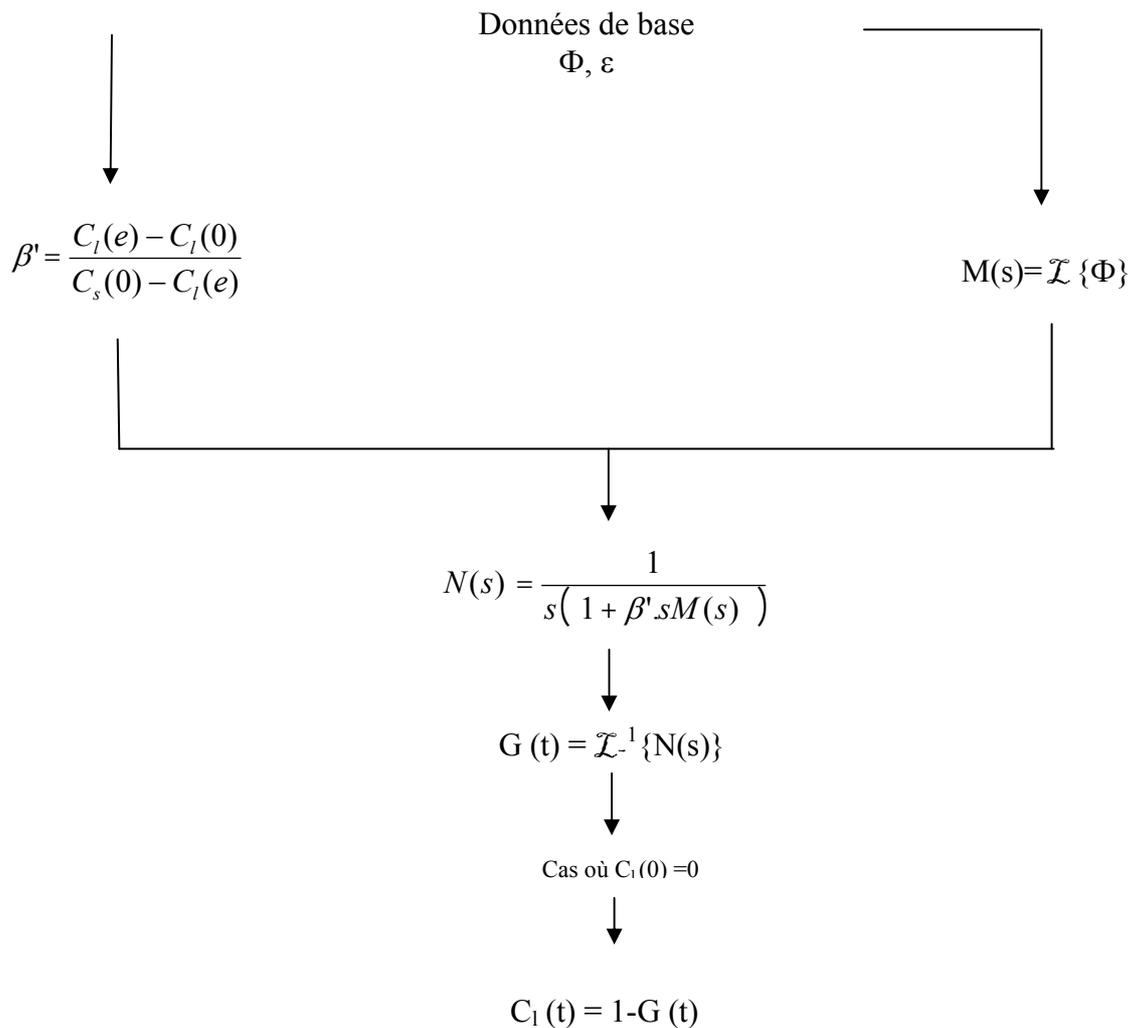
$$\overline{\phi^*(t)} = \mathcal{L}^{-1} \frac{1}{\beta' s} \left[ \left( \frac{1}{sN(s)} - 1 \right) \right] \tag{III.92}$$

Sur la figure (III.7) est résumée la démarche adoptée pour la détermination de la fonction standard.



**Figure III.7 :** Etapes de calcul de la fonction standard  $\Phi$

Aussi, une fois établie pour un système solide- liquide, l'expression de la fonction standard et la valeur de  $\varepsilon$  permettent d'accéder aux équations donnant l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, suivant le schéma représenté à la figure (III.8)



**Figure III.8 :** Etapes de calcul de l'évolution de la concentration  $C_1(t)$  du soluté dans la phase liquide en fonction du temps  $t$ , à partir de  $\varepsilon$  et  $\Phi$

### III.3. La fonction cinétique

L'étude cinétique d'un système solide liquide consiste à suivre dans le temps, l'évolution de la concentration moyenne du soluté dans la phase solide  $\bar{C}_s$  :

$$\bar{C}_s = f(t) \tag{III.93}$$

Expérimentalement, il est plutôt facile d'évaluer la concentration du soluté dans la phase liquide  $C_1(t)$  au cours de l'extraction.

$$C_1(t) = f(t) \tag{III.94}$$

L'inconvénient est que  $C_l(t)$  dépend en plus du facteur « temps », des conditions opératoires tels que : la concentration initiale du soluté dans la phase liquide, la température, l'hydrodynamique. Ceci, a suscité la recherche de relations mathématiques générales permettant d'approcher la cinétique d'extraction dans les systèmes solide liquide.

Les relations (III.93) et (III.94) peuvent être décrites par une même fonction  $\gamma = f(\bar{t})$ , définie comme la variation de la proportion du soluté non extrait, de la phase solide, en fonction du temps relatif  $\bar{t}$  :

$$\gamma(t) = M_s / M_s(0) \quad (\text{III.95})$$

$$\bar{t} = t / t_e \quad (\text{III.96})$$

Avec :

$\gamma$  : la proportion de soluté non extrait,

$t$  : le temps d'extraction,

$t_e$  : le temps au bout duquel un équilibre des concentrations du soluté dans les deux phases s'établit.

La détermination expérimentale de la fonction cinétique a recours à une autre grandeur exprimée par la concentration du soluté dans la phase liquide  $C_l(t)$  à l'instant  $t$ , en  $\text{Kg/m}^3$ , et par sa teneur initiale dans la phase solide  $C_s(0)$  en  $\text{Kg/Kg}$ , toutes deux accessibles expérimentalement :

$$\gamma(t) = \frac{M_s(t)}{M_0} = \frac{M \cdot C_0 - V_l \cdot C_l(t)}{M \cdot C_0} = 1 - \frac{V_l \cdot C_l(t)}{M \cdot C_0} \quad (\text{III.97})$$

Ou encore

$$\gamma(t) = 1 - \frac{h_l \cdot C_l(t)}{C_0} = 1 - \frac{R'(t)}{C_0} \quad (\text{III.98})$$

Où :

$h$  : l'hydromodule ou le rapport entre le volume  $V_l$  de la phase liquide et la masse  $M$  de la matière végétale, en  $\text{m}^3/\text{Kg}$ ,

$R'(t)$  : le rendement en extrait à l'instant  $t$ , en  $\text{g/Kg}$ , avec les conditions aux limites suivantes :

à $t=0$	$\bar{t}=0$	$C_1(t)=0$	et $\gamma=0$	
à $t=t$	$\bar{t}=t/t_e$	$C_1(t)=C_1(t)$	et $\gamma=\gamma$	(III.99)
à $t=t_e$	$\bar{t}=1$	$C_1(t)=C_1(t_e)=C_e$	et $\gamma=\gamma_e$	
à $0 < t < t_e$	$\gamma(t)$ prendra des valeurs comprises entre 1 et $\gamma_e$			

$R_e$  désigne le rendement en extrait à l'équilibre.

L'extraction des solides étant régie par des processus élémentaires limitants, on peut considérer qu'à un temps fini  $t_e$ , un équilibre entre les deux phases s'établit et la concentration du soluté dans la phase liquide ne varie plus. Ce temps d'équilibre peut être déterminé à partir des courbes expérimentales qui, dans l'intervalle de temps étudié, sont représentés par des équations du type (III.100) :

$$C_1(t) = A - Be^{-bt} \quad (\text{III.100})$$

Où A, B et b sont des constantes déterminées expérimentalement et qui tiennent compte des paramètres intervenant dans l'extraction, tels, le taux d'humidité de la matière végétale, la température d'extraction, le rapport h entre le volume du solvant et la masse de matière végétale.

Dans la relation (III.100), lorsque  $t = t_e$ , la concentration du soluté dans la phase liquide tend vers une valeur constante  $C_1(t_e) = C_e$ , où  $C_e$  désigne la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre, en  $\text{Kg/m}^3$ .

Ce qui permet d'évaluer le temps  $t_e$  nécessaire pour l'établissement de l'équilibre. En effet, à l'instant  $t_e$ , la concentration  $C_1(t)$  ne varie plus, elle tend vers A et le terme  $Be^{-bt}$  devient négligeable par rapport à A, on aura alors :

$$Be^{-bt_e} = a.A \quad (\text{III.101})$$

Où a est un nombre très petit, de sorte que le produit a.A est nettement inférieur à A.

Le temps d'équilibre  $t_e$  est calculé, alors, par l'équation (III.102) suivante :

$$t_e = \frac{1}{b} \text{Ln} \frac{b}{a.A} \quad (\text{III.102})$$

Ayant  $t_e$ , on peut déterminer facilement  $\bar{t}$ , par la relation (III.96).

### III.4. Modèle de Spiro

En 1944, Osburn et Kartz constatent à l'issue de l'étude de la cinétique d'extraction des flocons de soja qu'il était nécessaire de considérer la présence de deux processus parallèles de diffusion dans le solide à des vitesses différentes. En assimilant les particules solides à des sphères, ils ont représenté le processus d'extraction par la sommation de deux séries correspondant à la solution de la seconde loi de Fick en écoulement unidirectionnel et ce pour un volume de solvant très grand devant le volume des particules solides avec un coefficient de diffusion constant, on aboutit à :

$$\frac{C_l(\infty) - C_l(t)}{C_l(\infty)} = \frac{6}{\pi^2} \left\{ f_1 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_1 t}{r^2}\right) + f_2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_2 t}{r^2}\right) \right\} \quad (\text{III.103})$$

Où  $f_1$  et  $f_2$  sont les fractions du soluté extrait avec respectivement des coefficients de diffusion  $D_1$  et  $D_2$ .

Au bout d'un temps suffisamment long, les termes de chacune de ces deux séries tendent vers un seul, on aboutit alors à l'approximation suivante :

$$\frac{C_l(\infty) - C_l(t)}{C_l(\infty)} = \frac{6}{\pi^2} \left\{ f_1 \exp\left(-\frac{\pi^2 D_1 t}{r^2}\right) + f_2 \exp\left(-\frac{\pi^2 D_2 t}{r^2}\right) \right\} \quad (\text{III.104})$$

Une équation très similaire peut être obtenue à partir du modèle de Patricelli et Coll (1979) et étendue par So et Mac Donald (1986). Ce dernier considère l'occurrence de trois processus d'extraction simultanés : un processus de lavage superficiel très rapide avec une constante de vitesse  $k_w$ , un processus de diffusion plus lent à travers le solide avec une constante de vitesse  $k_{d1}$ , et un autre processus de diffusion avec une constante de vitesse  $k_{d2}$  plus faible. Ceci permet d'aboutir à l'équation de cinétique suivante :

$$C_l(t) = C_w(1 - e^{-k_w t}) + C_{d1}(1 - e^{-k_{d1} t}) + C_{d2}(1 - e^{-k_{d2} t}) \quad (\text{III.105})$$

Avec

$$C_l(\infty) = C_w + C_{d1} + C_{d2} \quad (\text{III.106})$$

Où  $C_w$ ,  $C_{d1}$  et  $C_{d2}$  sont les concentrations initiales moyennes respectives des étapes de lavage et de diffusion libre et empêchée.

En 1989, Spiro et Kandiah [7] corroborent l'application de ces modèles pour décrire la cinétique d'extraction des rhizomes de ginger par la cétone. Ils rapportent que chacun des termes de la droite de l'équation (III.110) peut être réarrangé selon l'équation de cinétique du premier ordre développée par Spiro et Selwood (1984) [37]. C'est à ce niveau que ces auteurs interviennent pour élaborer leur modèle, ils supposent, en outre, que la constante  $k_w$  est très grande de sorte que le terme exponentiel  $\exp(-k_w t)$  peut être négligé. Il s'en suit que :

$$\frac{C_l(\infty) - C_l(t)}{C_l(\infty)} = \left( \frac{C_{d1}}{C_l(\infty)} \right) \exp(-k_{d1}t) + \left( \frac{C_{d2}}{C_l(\infty)} \right) \exp(-k_{d2}t) \quad (\text{III.107})$$

Afin de déterminer les différents paramètres de leur équation, Spiro et Kandiah (1989) exploitent la propriété de la série de Fourier à tendre vers un seul terme pour les temps longs, d'où :

$$\ln\left( \frac{C_l(\infty) - C_l(t)}{C_l(\infty)} \right) = \ln\left( \frac{C_{d2}}{C_l(\infty)} \right) - k_{d2}t \quad (\text{III.108})$$

La représentation graphique de l'équation (III.108) permet de déterminer la constante  $k_{d2}$  de la pente et  $C_{d2}$  de l'ordonnée à l'origine si  $C_l(\infty)$  a été déterminée séparément. Tandis que pour la première étape de l'extraction, ils exploitent le fait que pour les temps courts le terme exponentiel  $\exp(-k_{d2}t)$  est proche de l'unité, de telle sorte que :

$$\ln\left( \frac{C_{\infty L} - C_L}{C_{\infty L}} - \frac{C}{C_{\infty L}} \right) = \ln\left( \frac{C_{d1}}{C_{\infty L}} \right) - k_{d1}t \quad (\text{III.109})$$

De la même manière que pour le second terme, on obtient les valeurs de la constante  $k_{d1}$  et de la pente  $C_{d1}$ . D'après l'équation (III.106), les valeurs des concentrations  $C_{d1}$  et  $C_{d2}$  obtenues doivent obéir à l'inégalité suivante :

$$C_{d1} + C_{d2} \leq C_{L\infty} \quad (\text{III.110})$$

### III.5. Modèle de Sovová

Les modèles mathématiques distinguant la différence entre le corps dissous des cellules cassées et des cellules intactes sont disponibles, ils ont été proposés par Sovová et collaborateurs [38] et par Reis- Vasco. [39] pour simuler l'extraction avec de l'anhydride carbonique supercritique.

Deux types de particules solides sont simulés, des particules ayant un noyau constitué de cellules intactes et de cellules ayant une structure cassée près de la surface ou le corps dissout est déposé sur des poils épidermiques (trichomes glandulaires) fragiles.

Le corps dissout y est accessible beaucoup plus facilement et est libéré plus rapidement que dans les cellules intactes. [40]

Gaspar et autres [41], ont étudié la rupture des trichomes glandulaires dans les bractées des virens L. d'origan à haute pression et jugé sur son efficacité selon la fraction d'huile rapidement extraite. Il y avait une différence dramatique dans le taux de transfert de masse des trichomes glandulaires cassés et du tissu végétal intact. Reis-Vasco et autres [39] ont extrait l'huile essentielle à partir des feuilles et des fleurs penny royal avec de l'anhydride carbonique supercritique dans différentes conditions et ont observé qu'environ 70 % d'huile a été toujours obtenu à un taux relativement élevé et alors le taux d'extraction a été sensiblement réduit. Ils ont conclu que la quantité d'huile rapidement extraite correspond à la quantité d'huile initiale déposée dans des poils épidermiques fragiles.

Sovová s'est inspiré des travaux de Spiro et Kandiah [7] qui en 1989, ont proposé l'équation pour la modélisation de la cinétique d'extraction du rhizome de gingembre avec de l'acétone :

$$R' = R'_\infty [1 - f_1 \exp(-t/T_1) - f_2 \exp(-t/T_2)] \quad (\text{III.111})$$

Où  $R'(t)$  est le rendement d'huile essentielle,

$R'_\infty$  est le rendement asymptotique,

$T_1$ , le  $T_2$  sont les constantes de temps pour deux procédés parallèles de diffusion par la particule,

$f_1$ ,  $f_2$  sont les fractions du corps dissout répendant à deux taux différents.

Les hypothèses émises pour ce modèle sont :

- Les particules ont la même taille, la même forme, et le même contenu d'huile d'initiale;
- Initialement, la fraction  $y$  d'huile essentielle est dans les cellules cassées, facilement accessibles, et la fraction  $1-y$  est dans les cellules intactes;
- La résistance au transfert de matière est supposée négligeable dans les cellules végétales et l'équilibre est établi ainsi instantanément entre les phases :

$$x_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (\text{III.112})$$

$x_b$  : la concentration massique en cellules cassées, g (huile) Kg<sup>-1</sup> (matrice),

$x_v$  : la concentration massique de masse dans la phase de vapeur, g (huile) Kg<sup>-1</sup> (vapeur),

$x_w$  : la concentration massique en eau bouillante, g (huile) Kg<sup>-1</sup> (l'eau),

$k_v$  : le coefficient de partage vapeur- liquide,

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

- La concentration initiale dans le noyau rempli de particules des cellules intactes est égale à la concentration dans les particules non traitées,

$$x_i(t=0) = x_u \quad (\text{III.113})$$

Le rendement correspondant à deux constantes du temps est donné par l'expression suivante :

$$R' = R'_\infty \left[ 1 - f \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - (1-f) \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right], T_2 > T_1 \quad (\text{III.114})$$

Là où :

$$R'_\infty = [1 - \beta(\gamma'k_w + 1)]x_u \quad (\text{III.115})$$

$$\alpha' = \gamma'k_w + y \quad (\text{III.116})$$

$$\beta = \frac{x_s}{k_v k_w x_u} \quad (\text{III.117})$$

$$Z = \frac{Qk_v k_w \lambda}{NK\alpha'^4} \quad (\text{III.118})$$

$$f = \frac{Z}{2p_1} \frac{y - \alpha'\beta - B_2}{1 - \beta(\gamma'k_w + 1)} \quad (\text{III.119})$$

$$T_1 = \frac{\lambda}{Kp_1} \quad (\text{III.120})$$

$$T_2 = \frac{\lambda}{Kp_2} \quad (\text{III.121})$$

$$p_1 = \frac{1}{2} \left( h' + \sqrt{h'^2 - 4Z} \right) \quad (\text{III.122})$$

$$p_2 = \frac{1}{2} \left( h' - \sqrt{h'^2 - 4Z} \right) \quad (\text{III.123})$$

$$h' = 1 + \frac{1-y}{\alpha'} + Z \quad (\text{III.124})$$

$$B_1 = \frac{2(Z + 1/\alpha') - h'(1 + \beta)}{\sqrt{h'^2 - 4Z}} \quad (\text{III.125})$$

$\alpha'$  : paramètre sans dimensions,

$\beta$  : la concentration sans dimensions,

$B_2, f, p_1, p_2$ : paramètres du modèle,

$K$  : le coefficient de transfert de matière,

$h'$  : paramètre du modèle,

$Z$  : débit sans dimensions,

$\gamma'$  : le rapport de l'eau et le la matrice végétale,

$y$  : la fraction d'huile,

$N$  : la masse de la matrice végétale, Kg,

$Q$  : débit de vapeur,  $\text{kg. s}^{-1}$ .

es paramètres  $R'_\infty, f, T_1$  et  $T_2$  peuvent facilement être évalués en adaptant l'équation (III.115) aux rendements expérimentaux  $R'(t)$ . Les quantités physiques qui déterminent les paramètres du modèle sont les coefficients d'équilibre :  $k_v$  et  $k_w$ , la caractéristique de la particule :  $x_u, R, y$ , le débit spécifique  $Q$ , le coefficient de transfert de masse  $K$ , et la concentration en huile  $x_s$ , a dimension particulaire  $\lambda$ .

### III.6. Modèle basé sur la détermination du coefficient de transfert

Ce modèle repose sur le fait que le transfert de matière s'effectue par convection dans la phase liquide et dans la phase solide à cause du mouvement d'agitation. Par bilan de matière, on écrit :

$$\dot{m} = \frac{dC_s(t)}{dt} = -KA(C_s(t) - C_l(t)) \quad (\text{III.126})$$

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

$A$  : Aire d'échange de la phase solide, ( $\text{m}^2$ ) ;

$K$  : Coefficient global de transfert de matière ( $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ) ;

$C_l(t)$  : Concentration de la phase liquide en soluté ( Kg/Kg ) ;

$C_s(t)$  : Concentration de la phase solide en soluté ( Kg/Kg ) .

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

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -K'(C_s(t) - C_l(t)) \quad (\text{III.127})$$

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

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -K(C_s(t) - C_l(t)) \quad (\text{III.128})$$

Il est difficile de déterminer le facteur limitant la vitesse d'extraction. Ce facteur limitant varie d'un produit à l'autre, et peut changer en fonction notamment de la taille des particules, même à l'intérieur d'un même produit. Selon Huige et Westermann (1975) qui se sont intéressées à l'extraction du malt de brasserie, la dispersion du soluté dans le solvant est très rapide et ne constitue jamais le facteur limitant. Néanmoins, dans le cas de l'extraction du sucre de betteraves, le facteur limitant résiderait, selon Génie (1975) dans la diffusion du saccharose à travers la couche limite d'écoulement laminaire de l'eau d'extraction appliquée à la surface des cossettes. Meddings et Potter (1971) cités par Huige et Westermann (1975) ont montré que lors du brassage, les étapes limitant la vitesse d'extraction étaient la « saccharification » de l'amidon et la diffusion des sucres solubles vers l'extérieur des particules lorsque celles-ci sont de taille réduite. Au contraire, dans le cas de grosses particules, le facteur limitant se trouve dans la diffusion de l'eau de brassage, à l'intérieur des particules. [5]

Pour simplifier les calculs, plusieurs hypothèses simplificatrices ont été émises :

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

Conformément à ce que nous avons précédemment (III.126) :

$$dC_s(t) = -K(C_s(t) - C_l(t)) dt \quad (\text{III.129})$$

Soit  $M$  la masse totale de la suspension et  $s$  la masse de la phase solide rapportée à la masse totale de la suspension.

$C_s(0)$  : la teneur initiale du soluté dans la phase solide ;

Un bilan de matière permet d'écrire :

$$sMC_s(0) = sM\overline{C_s(t)} + (1-s)M C_l(t) \quad (\text{III.130})$$

D'où l'on tire :

$$C_l(t) = \left[ \frac{s(C_s(0) - \overline{C_s(t)})}{1-s} \right] \quad (\text{III.131})$$

La combinaison des équations (III.127), (III.128), (III.129) donne :

$$dC_s(t) = -K \left[ \overline{C_s(t)} - \frac{s(C_s(0) - \overline{C_s(t)})}{1-s} \right] dt \quad (\text{III.132})$$

$$= \frac{-K}{(1-s)} (C_s(t) - sC_s(0)) dt \quad (\text{III.133})$$

Et

$$\int_{C_s(0)}^{C_s} \left( \frac{dC_s(t)}{C_s(t) - sC_s(0)} \right) = \ln \frac{(\overline{C_s(t)} - sC_s(0))}{C_s(0)(1-s)} = -\left( \frac{K}{1-s} \right) t \quad (\text{III.134})$$

On obtient alors :

$$C_s(t) = C_s(0) \left[ s + (1-s) e^{-\left(\frac{K}{1-s}\right)t} \right] \quad (\text{III.135})$$

En définitive, l'équation (III.136) permet d'en déduire l'évolution au cours du temps de la

concentration en soluté de l'extrait liquide :

$$C_l(t) = sC_s(0) \left[ 1 - e^{-\left(\frac{K}{1-s}\right)t} \right] \quad (\text{III.136})$$

Cette dernière équation peut s'écrire sous la forme plus condensée :

$$C_l(t) = C_l(\infty) (1 - e^{-\lambda t}) \quad (\text{III.137})$$

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

### **III.7. Comparaison des modèles :**

#### **III.7.1. Avantages :**

##### **III.7.1.1. Le modèle cité par Crank :**

D'après les études et les travaux réalisés, ce modèle représente bien l'évolution de la concentration en phase liquide en fonction du temps, en utilisant deux domaines du temps.

##### **III.7.1.2. La fonction standard :**

La fonction standard offre à bien des égards, bon nombre d'avantages. Celle-ci permet de déterminer l'allure d'une cinétique pour différents hydromodules à des températures d'extraction et taux d'humidité du solide bien définis. Cet avantage nous permet de limiter le nombre d'expériences à effectuer pour pouvoir déterminer et apprécier l'évolution de la cinétique d'extraction.

##### **III.7.1.3. La fonction cinétique:**

La détermination expérimentale de la fonction cinétique a recours à une autre grandeur exprimée par la concentration du soluté dans la phase liquide  $C_1(t)$  à l'instant  $t$  et par sa teneur initiale dans la phase solide  $C(0)$ , toutes deux accessibles expérimentalement.

Indépendante du taux d'humidité du solide et de la température d'extraction, la fonction cinétique permet d'accéder à l'expression du rendement pour une même valeur d'hydromodule à condition d'établir au préalable les relations donnant  $t_e$  et de  $C(0)$  en fonction du taux d'humidité et de la température d'extraction.

##### **III.7.1.4. Modèles de Spiro et de Sovová :**

Le modèle proposé par Sovová permet de distinguer la différence entre le corps dissous des cellules cassées près de la surface du solide où l'huile est facilement accessible et des cellules intactes.

### III.7.1.5. Modèle basé sur la détermination du coefficient de transfert:

Ce modèle utilise une seule équation pour tout le domaine du temps. Il fait intervenir très peu de paramètres et que son équation différentielle est très facilement intégrable analytiquement et nous donne accès à deux grandeurs : le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion au temps longs.

### III.7.2. Inconvénients :

#### III.7.2.1. Le modèle cité par Crank

Diviser la cinétique d'extraction en deux domaines de temps impliquerait une certaine discontinuité.

#### III.7.2.2. La fonction standard:

La détermination expérimentale de la fonction standard, présente de grandes difficultés, l'évolution de la concentration du soluté  $C_s(t)$  dans la phase solide est expérimentalement inaccessible, l'on a recours à la détermination de la concentration du soluté dans la phase liquide  $C_l(t)$  et au bilan matière.

Les constantes intervenant dans l'équation de  $C_l(t)$  tient compte des paramètres d'extraction (taux d'humidité de la matière végétale, la température d'extraction, l'hydromodule

#### III.7.2.3. La fonction cinétique:

L'inconvénient est que la concentration du soluté dans la phase liquide  $C_l(t)$  dépend en plus du facteur « temps », des conditions opératoires tels que : la concentration initiale du soluté dans la phase liquide, la température et l'hydrodynamique

#### III.7.2.4. Modèle de Spiro et de Sovová :

Selon Sovová, les emplacements contenant l'huile essentielle sont de deux types : intact et cassé, mais cette hypothèse ne se trouve dans la littérature. Pour ce qui concerne la graine de coriandre, les observations de coupe existent dans la littérature. ( FFJ- Flavour et Fragrance Journal)

Le modèle présenté (exponentiel) est valide pour décrire la diffusion dans les solides mais seulement pendant des périodes suffisamment longues. À commencer des temps courts, la solution analytique plus appropriée est de la forme  $R = f(t^{1/2})$ , qui implique deux cinétiques consécutives .

Si une zone superficielle existe où l'huile peut être localisée, en particulier dans des cellules cassées, ceci signifierait des évaporations sélectives et mènerait à différentes compositions entre les huiles publiées à partir des cellules intactes et des cellules cassées. L'hypothèse formulée qui considère l'huile essentielle comme soluté unique avec les propriétés physiques constantes n'est ainsi pas acceptable.

#### **III.7.2.5. Modèle basé sur la détermination du coefficient de transfert**

Pour ce modèle, l'expérience doit être menée jusqu'à l'équilibre pour la détermination de la valeur de  $C_1(\infty)$  pour en déduire, par calcul, la valeur de  $\lambda$  qui n'est d'autre que  $(K/1-s)$ .

#### **III.8. Travaux antérieurs :**

Plusieurs travaux ont été effectués afin de décrire la cinétique de transfert de matière du processus d'extraction solide- liquide. A cet effet, nous pouvons citer les travaux suivants :

**E.H.Benyoussef, R.Derriche et R.Belabbes 1990 [44]** : Ces auteurs ont étudié et optimisé un procédé d'extraction des essences de bois de cèdre par l'hexane.

**E.H. Benyoussef, S. Hasni, R. Belabbes, J.M. Bessiere [43]** : Ces auteurs ont montré que le soluté ne se contentait pas d'être extrait que par effet de diffusion, mais qu'il y avait un phénomène de réaction chimique entre le soluté et le solvant appelé la solvolysé. Ces chercheurs ont eu recours à un modèle comprenant un soluté lié chimiquement et un autre libre. Par la suite, leur modèle fut significativement corrigé par l'adjonction d'un coefficient de diffusion variable au court du temps. Il comptait parmi leurs hypothèses le fait que la diffusion du solvant dans le solide est négligeable devant les autres étapes.

**N.Beddek [46]** : Les travaux de cet auteur sur les graines de coriandre abondent dans le sens de ceux menés par Lalou et Coll, car ils relatent le fait que l'huile essentielle de cette graine contient un élément principal (linalol) qui se libère de la graine par hydrolyse accompagnant l'entraînement à la vapeur d'eau.

**Allouache et Sayah 1995 [47]**, ainsi que ceux réalisés par **Amerouali et Mansouri 1996 [48]** sur le bois de cèdre en réacteurs respectivement agité et en lit fixe. On a observé dans ces travaux que la vitesse d'extraction tendait souvent à être rapide au départ, puis à se ralentir significativement par la suite.

**R.Derriche, E.H.Benyoussef, R.Belabbes et J.M.Bessiere [49]** : Ces auteurs ont étudié l'influence de la variation de certains paramètres opératoires sur la composition de la partie volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien.

**R.Derriche et E.H.Benyoussef [50]** : Leurs travaux concernent la séparation et analyse des extraits végétaux.

**S.Hasni 1997 [51]** : l'étude a porté sur la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des graines de coriandre par entraînement à la vapeur d'eau en utilisant deux modèles : diffusionnel et cinétique, l'auteur a conclu que c'est le modèle cinétique qui donne la meilleure représentation du phénomène d'entraînement de l'huile essentielle. Ces travaux ont confirmés la validité des hypothèses par les chercheurs cités en haut ( A.Lalou et Coll).

**R.Amari 1997 [20]** : l'auteur a étudié l'extraction par différents solvants volatils, l'optimisation de quelques techniques d'extraction, l'étude cinétique du procédé ainsi que la détermination des paramètres liés au transfert de matière.

**B.M.Lawrence [52]** : 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.

**A.Sari-Bey 1999 [53]** : l'auteur a évalué l'influence de quelques paramètres (vitesse d'agitation, hydromodule, température d'extraction) sur le rendement de l'extraction au méthanol des graines de coriandre.

**E.Benyoussef 1999 [42]** : l'auteur a étudié le développement des procédés d'extraction des essences de coriandre et mis en évidence l'influence du facteur de forme sur l'extraction solide-fluide en essayant d'appliquer le modèle aux graines de *Nigella sativa* L

**E.H.Benyoussef, N.Beddek, R.Bellabes, J.M.Bessiere 2000 [54]** : Ils ont étudié l'évolution des effets de certains paramètres opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau des graines de coriandre sur le rendement en huile essentielle.

**M.M.Zaidi 2001[55]** : l'auteur a étudié l'influence de la granulométrie de la phase solide sur le rendement en extrait lors de l'extraction au méthanol des graines de coriandre, il a constaté

que la concentration du soluté dans la phase liquide augmente avec la diminution du diamètre moyen des particules solides en raison de l'augmentation de la surface d'échange.

**S .Krim 2001 [14]** : L'auteur a étudié l'extraction de la concrète du romarin par circulation continue du solvant.

**S.Y.Bouزيد 2002 [56]** : l'auteur a procédé à la détermination du coefficient de diffusion lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol, en utilisant la fonction standard pour la résolution des équations différentielles.

**F.Amokrane 2002[57] et Kolai 2004 [58]** : Ses travaux 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 cinétiques et standard.

Le coefficient de diffusion déterminé par la fonction standard pour des graines de taux d'humidité naturel s'est avéré nettement inférieur à ceux obtenus avec des graines humidifiées. Par ailleurs, il a été constaté que l'ajout d'eau modifie la structure du solide et que cette modification est indépendante de la quantité d'eau absorbée par les graines.

**Bourenane 2004 [59]** : Son étude est menée sur la cinétique de l'extraction des essences de 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.

**CHAPITRE IV**  
**ETUDE ET APPLICATION**  
**DES SOLUTIONS ANALYTIQUES**

**Introduction**

Plusieurs modèles ont été proposés pour la détermination du coefficient de diffusion, le modèle que nous allons étudier est basé sur le mécanisme de transfert de matière d'une phase solide de forme sphérique vers une solution parfaitement agitée. Il a été décrit par l'équation (III.37).

Afin de décrire le processus de transfert de matière, plusieurs hypothèses simplificatrices ont été proposées, à savoir :

- 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 composé unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes,
- La répartition initiale du soluté dans le solide est considérée comme étant uniforme,
- Le coefficient de diffusion est supposé constant durant tout le processus d'extraction.

Il s'agit dans notre étude de vérifier l'acceptabilité et la validité des certaines hypothèses, à savoir :

- Les différents termes de la série de l'équation de Crank sont négligés devant le premier terme.
- L'unicité du coefficient de partage,
- La prise en compte d'une valeur de  $\alpha$  infinie.

et de voir quel est le modèle le plus représentatif du phénomène étudié.

## IV. Etude et applications des solutions analytiques

### 4.1. Signification des différents termes

La plupart des modèles prennent en compte les différents termes de la série (n=1,2, 3, 4, 5,6) de l'équation (37), Evaluons ces différents termes.

L'équation (37) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} = 1 - \sum_{i=1}^6 A_i \exp(-\tau' q_i^2) = 1 - \sum_{i=1}^6 T_i \quad (\text{IV.1})$$

Les concentrations sont exprimées par unité de masse Kg/ Kg.

$$T_i = A_i \exp(-\tau' q_i^2) \quad (\text{IV.2})$$

Avec

$$A_i = \frac{6\alpha(\alpha + 1)}{9 + 9\alpha + q_i^2 \alpha^2} \quad (\text{IV.3})$$

$$\tau^4 = \frac{Dt}{R^2} \quad (\text{IV.4})$$

Le facteur temps intervient dans le calcul de  $T_i$ . Pour éliminer la variable temps on procède comme suit :

On prend le premier terme de la série et un terme  $T_i$  avec  $i \neq 1$ , soit :

$$T_1 = A_1 \exp\left(-\frac{Dtq_1^2}{R^2}\right) \quad (\text{IV.5})$$

$$T_2 = A_2 \exp\left(-\frac{Dtq_2^2}{R^2}\right) \quad (\text{IV.6})$$

On fait introduire la fonction logarithme sur les deux équations (IV.5) et (IV.6), on aura :

$$\text{Ln} \frac{T_1}{A_1} = -\frac{Dtq_1^2}{R^2} \quad (\text{IV.7})$$

$$\text{Ln} \frac{T_2}{A_2} = -\frac{Dtq_2^2}{R^2} \quad (\text{IV.8})$$

En faisant le rapport des équations (IV.7) et (IV.8), le facteur temps s'élimine et on obtient :

$$\frac{\text{Ln} \frac{T_1}{A_1}}{\text{Ln} \frac{T_2}{A_2}} = \frac{q_1^2}{q_2^2} \quad (\text{IV.9})$$

On remarque que le rapport est indépendant du temps. Pour évaluer l'écart entre le premier terme et les autres termes de la série on pose  $T_1 = 100\%$  et on calcule les autres termes comme le montre la relation (IV.9).

**Tableau IV.1** : Les valeurs de  $T_i$  pour  $T_1=100\%$

$\alpha$	$T_2$ (%)	$T_3$ (%)	$T_4$ (%)	$T_5$ (%)	$T_6$ (%)
$\infty$	2,17	0,08	1,75E-03	1,06E-05	3,15E-08
9	1,94	0,06	1,10E-03	5,62E-06	1,26E-08
4	1,74	0,05	6,53E-03	2,86E-06	4,66E-09
2,333	1,49	0,04	3,35E-04	1,21E-06	1,32E-09
1,5	1,18	0,03	1,42E-04	3,90E-07	2,57E-10
1	0,83	1,39E-03	4,54E-05	8,46E-08	2,89E-11
0,6667	0,48	5,70E-05	9,38E-06	9,93E-09	1,40E-12
0,4286	0,20	1,40E-05	9,35E-07	4,12E-10	1,67E-14
0,1111	0,05	1,31E-06	2,38E-08	2,27E-12	1,35E-17
0	2,92E-05	1,20E-08	2,35E-11	7,71E-17	1,16E-23

Les résultats montrent que les plus grands écarts sont obtenus avec  $\alpha=\infty$  et ils ne dépassent pas les 2,3 %.

Nous pouvons conclure que  $\forall t$ , la série de terme peut être réduite au premier terme avec une erreur de 2,3 % au maximum.

#### 4.2. Infinité du paramètre « $\alpha$ »

Dans la plupart des travaux antérieurs, la valeur de  $\alpha$  était considérée comme étant infinie. Se basant sur l'hypothèse qu'on a démontré auparavant, on vérifie l'infinité de  $\alpha$  et ceci en comparant

l'apport du terme  $\text{Ln} \left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha NF}$  devant le terme  $\text{Ln} \left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha F}$ .

On a les deux équations :

Pour  $\alpha$  fini :

$$\text{Ln} \left[ \frac{\left( 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right)_{\alpha F} [9 + 9\alpha + \alpha^2 q_1^2]}{6\alpha(1 + \alpha)} \right] = - \frac{Dq_1^2 t}{R^2} \quad (\text{IV.10})$$

Pour  $\alpha$  infini :

$$\text{Ln} \left[ \frac{\left(1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)}\right)_{\alpha \text{INF}} [\pi^2]}{6} \right] = -\frac{D\pi^2 t}{R^2} \quad (\text{IV.11})$$

Le rapport des deux équations ci-dessous nous donne la relation suivante :

$$\text{Ln} \left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha F} = \frac{q_1^2}{\pi^2} \left[ \text{Ln} \left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha \text{INF}} + \text{Ln} \frac{\pi^2}{6} \right] - \text{Ln} \left[ \frac{9 + 9\alpha + \alpha^2 q_1^2}{6\alpha(1 + \alpha)} \right] \quad (\text{IV.12})$$

On prenant  $\text{Ln} \left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha \text{INF}} = 100\%$

Et en prenant les valeurs de  $\alpha$  données dans la table du Crank, [26], on obtient les valeurs du terme

$\text{Ln} \left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha F}$ , données dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2** : Les valeurs du terme  $\text{Ln} \left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha F}$  données par la table de Crank

$\alpha$	$q_1$	$\text{Ln} \left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha F}$ (%)	Ecart (%)
9	3.2410	106.37	6
4	3.3485	113.43	13
2.3333	3.4650	121.45	21
1.5000	3.5909	130.41	30
1	3.7264	139.91	39
0.6667	3.8711	150.56	50
0.4286	4.0236	163.34	63
0.2500	4.1811	175.98	75
0.1111	4.3395	189.09	89

Ces résultats montrent que l'écart augmente en s'éloignant de la valeur de  $\alpha$  infini. On peut considérer la valeur de  $\alpha$  comme étant infinie pour une valeur de  $\alpha > 4$ .

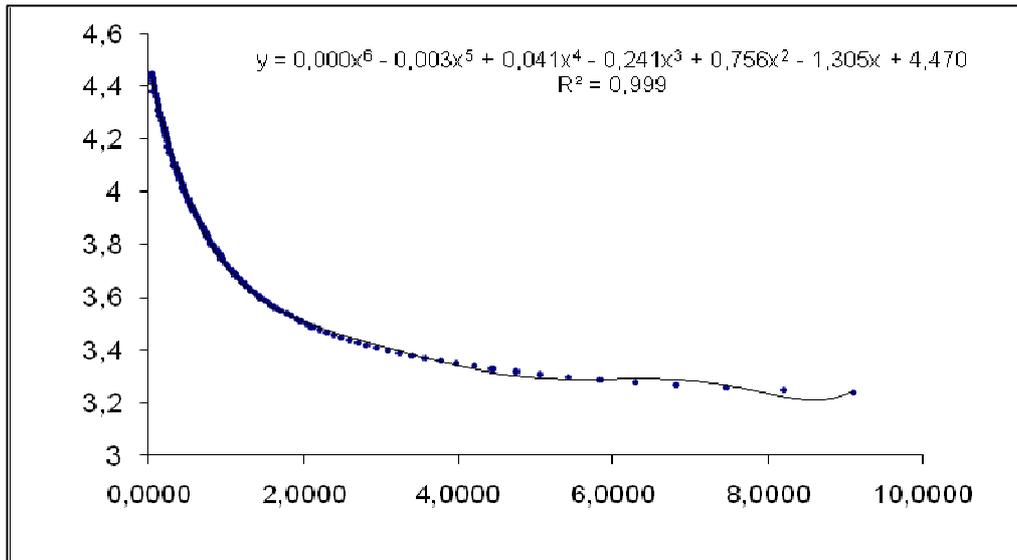
Si on prend des valeurs de  $\alpha \leq 4$ , on admet une erreur  $> 10\%$ .

En prenant que le premier terme de la série, on peut déterminer la valeur de  $\alpha$  de façon plus précise en interpolant  $q_1 = f(\alpha)$  obtenue à partir de la table de Crank [26] en utilisant l'équation (III.38) et en prenant un pas de 0,01 pour  $q_1$ , on obtient :

$$q_1 = 0,0001 \alpha^6 - 0,0036 \alpha^5 + 0,0415 \alpha^4 - 0,2419 \alpha^3 + 0,7569 \alpha^2 - 1,3059 \alpha + 4,4708 \quad (\text{IV.13})$$

Le polynôme  $q_1 = f(\alpha)$  est obtenu pour un coefficient de corrélation égal à 0,99.

**Figure VI.1 :** Le polynôme  $\alpha = f(q_1)$



Partant des valeurs de  $q_1$  et  $\alpha$  données pour un pas de 0.01, on calcule le rapport  $s$  donné par l'équation (IV.14) et qui est fonction du paramètre  $\alpha$  (voir équation IV.15) et on donne un rapport masse liquide/ masse solide et on procède de la même façon que précédemment pour obtenir les

valeurs du terme  $Ln \left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha F}$  à partir de l'équation (IV.12) et on calcule l'écart donné dans le

tableau IV.3.

$$s = \frac{M_s}{M_s + M_L} \quad (\text{IV.14})$$

Avec  $M_s$  : la masse du solide en g,

$M_L$  : la masse de la phase liquide en g

Si  $P=1$ , on a :

$$\alpha = \frac{1-s}{s} \quad (\text{IV.15})$$

**Tableau IV.3 :** Les valeurs du terme  $Ln \left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha F}$  données par interpolation

$\alpha$	$q_1$	$M_l$	$M_s$	$Ln \left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha F}$ (%)	Ecart (%)
9,09	3,24	100	11	102,03	2
6,25	3,28	100	16	104,93	4
4,19	3,34	100	24	109,20	9
2,37	3,46	100	42	117,74	18
1,55	3,58	100	64	126,44	26
1	3,72	100	95	136,88	37
0,66	3,87	100	150	148,46	48
0,42	4,03	100	238	161,29	61
0,24	4,19	100	414	174,61	75
0,11	4,34	100	903	187,57	88

On conclut d'après les résultats obtenus qu'effectivement à partir d'une valeur de  $\alpha$  supérieure à 4, l'erreur est inférieure à 10 % et l'on peut considérer  $\alpha$  comme infinie. Ce qui correspond à un hydromodule exprimé par un rapport de masse liquide /masse solide  $\geq 100 /24$ .

Sachant la densité du solvant utilisé pour l'extraction, on pourrait exprimer l'hydromodule en  $m^3/Kg$  vu que le volume de solvant est le rapport entre la masse du solvant et la densité et connaître ainsi sa valeur pour une valeur de  $\alpha$  infinie.

**- Démonstration de l'équation (IV.15) :**

L'hydromodule est égal au rapport :  $h = \frac{V_{solvant}}{M_{MV}} m^3/kg$  (IV.16)

Et

$$\rho_l = \frac{M_l}{V_l} \quad (IV.17)$$

$$s = \frac{M_s}{M_s + M_l} = \frac{M_s}{M_s + \rho_l V_l} = \frac{1}{1 + \rho_l V_l / M_s}$$

$$s = \frac{1}{1 + \rho_l h} \quad (IV.18)$$

Et d'après l'équation (III.40), on a :

$$\frac{M_l(\infty)}{M_s(0)} = \frac{1}{1 + 1/\alpha}$$

$$\frac{M_l(\infty)}{M_s(0)} = \frac{C_l(\infty)M_l}{C_s(0)M_s} \quad (\text{IV.19})$$

Et sachant que

$$s = \frac{M_s}{M_s + M_l}$$

$$\frac{1}{s} = 1 + \frac{M_l}{M_s}$$

$$\frac{M_l}{M_s} = \frac{1-s}{s}$$

D'où :

$$\frac{M_l(\infty)}{M_s(0)} = \frac{C_l(\infty)(1-s)}{C_s(0)s} = \frac{1}{1 + 1/\alpha} \quad (\text{IV.20})$$

D'où l'expression de  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{C_l(\infty)(1-s)}{C_s(0)s - C_l(\infty)(1-s)} \quad (\text{IV.21})$$

Pour un coefficient de partage  $P = 1$ , l'équation (IV.21) devient l'équation (IV.15).

L'expression de  $C_l(\infty)$  obtenue à partir du bilan de matière s'écrit :

$$C_l(\infty) = \frac{C_s(0)}{P + \frac{1-s}{s}} \quad (\text{IV.22})$$

### Remarque :

Pour le calcul de l'écart on a calculé le logarithme de la fonction. Pour vérifier si l'écart varie de la même manière pour la fonction elle-même, on procède comme suit :

Remplaçons dans l'équation (IV.12) la variable  $\left[ \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]$  par  $x$ , on aura :

$$\text{Ln}[1-x]_{\alpha F} = \frac{q_1^2}{\pi^2} \left[ \text{Ln}[1-x]_{\alpha INF} + \text{Ln} \frac{\pi^2}{6} \right] - \text{Ln} \left[ \frac{9 + 9\alpha + \alpha^2 q_1^2}{6\alpha(1+\alpha)} \right] \quad (\text{IV.23})$$

On dérive l'équation (IV.23) par rapport à  $x$ , on obtient alors :

$$\frac{d}{dx} \text{Ln}[1-x]_{\alpha F} = \frac{d}{dx} \left( \frac{q_1^2}{\pi^2} \left[ \text{Ln}[1-x]_{\alpha INF} + \text{Ln} \frac{\pi^2}{6} \right] - \text{Ln} \left[ \frac{9+9\alpha+\alpha^2 q_1^2}{6\alpha(1+\alpha)} \right] \right)$$

$$\frac{1}{1-x_{\alpha F}} = \frac{q_1^2}{\pi^2} \frac{1}{1-x_{\alpha INF}}$$

$$(1-x_{\alpha F}) = \frac{\pi^2}{q_1^2} (1-x_{\alpha INF})$$

D'où :

$$\left( 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right)_{\alpha F} = \frac{\pi^2}{q_1^2} \left( 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right)_{\alpha INF} \quad (\text{IV.24})$$

En prenant le terme  $\left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha INF} = 100\%$ , on aura les résultats représentés dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4 :** Les valeurs du terme  $\left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha F}$

$q_1$	$\left[ 1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} \right]_{\alpha F}$ (%)	Ecart (%)
3.2410	93	7
3.5485	87	13
3.465	82	18
3.5909	76	24
3.7264	71	29
3.8711	65	35
4.0236	60	40
4.1811	56	44
4.3395	52	48

On constate que l'écart varie de la même façon que ça soit pour la fonction ou bien pour son logarithme et qu'à partir de  $\alpha$  inférieure à 4, on admet une erreur supérieure à 10 %.

### 4.3. Coefficient de partage

Cette hypothèse évoque l'unicité du coefficient de partage, vérifions cette hypothèse pour les travaux de Chibane [60], en tenant en compte les deux cas :  $\alpha$  fini (résolution graphique) et  $\alpha$  infini (Exdif) et les travaux de Amokrane [57].

Prenons différentes valeurs du coefficient de partage de  $P = 0,25$  à  $1,25$  avec un pas de  $0,25$ .

#### ✓ Travaux de Chibane [60]:

##### Données :

**Système étudié :** Extraction en batch agité et extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant du système Coriandre - Ethanol

$$C_s(0) = 0,04905 \text{ Kg/Kg}$$

$$R = 0,21 \text{ cm}$$

$$h = 0.003 \text{ m}^3/\text{kg}$$

#### 4.3.1. Premier cas : $\alpha$ fini

Prenons l'équation (III.37), en considérant le premier terme de la série :

##### ❖ Temps longs :

$$\frac{C_1(t)}{C_1(\infty)} = 1 - \frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\alpha^2q_1^2} \exp\left(-\frac{Dq_1^2 t}{R^2}\right)$$

$$\ln\left(1 - \frac{C_1(t)}{C_1(\infty)}\right) = -\frac{Dq_1^2 t}{R^2} + \ln\frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\alpha^2q_1^2} \quad (\text{IV.25})$$

Après avoir calculé la valeur de  $C_1(\infty)$  par l'équation (IV.22) et la valeur de  $\alpha$ , par la relation (IV.21). On tire la valeur de  $q_1$ . On trace ensuite la droite donnant  $\ln\left(1 - \frac{C_1(t)}{C_1(\infty)}\right)$  en fonction du temps, et on détermine le coefficient de diffusion à partir de la pente.

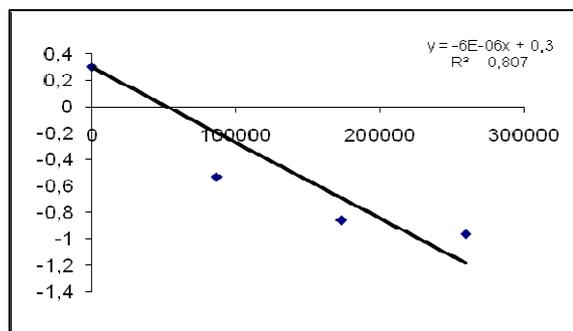
Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5 :** Les valeurs du coefficient de diffusion pour les temps longs [60]

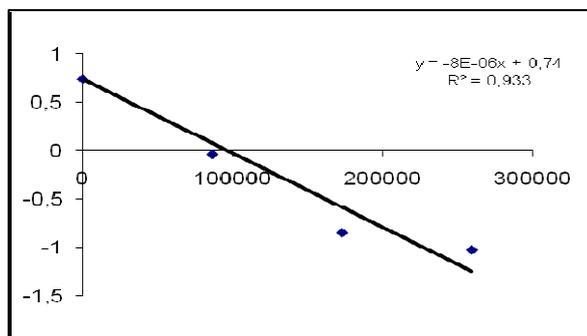
P	$\alpha$	$C_1(\infty)$ (kg de soluté/ kg de solvant)	Ordonnée calculée	D (cm <sup>2</sup> /s)	R <sup>2</sup>
0,25	9,23	0.01874	0.30	2.51 E-8	0,807
0,5	4,54	0.017	0.74	3.67 E-8	0,933
0,75	3,10	0,0156	0,77	4,59 E-08	0,992
1	2,36	0,0145	0,80	5,20 E-08	0,998
1,25	1,89	0.0135	0.82	6,71 E-08	0,897

Et les graphiques sont donnés sur les figures IV. 2 (a, b, c, d, e) pour les différentes valeurs du coefficient de partage  $P = 0.25- 0.5- 0.75- 1- 1.25$  respectivement.

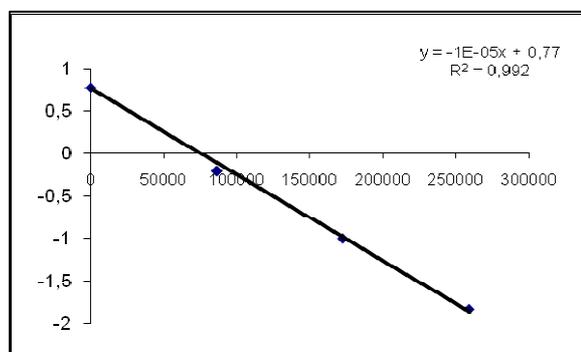
**Figure IV.2 :** Les courbes donnant  $C_I(t)/C_I(\infty)$  en fonction du temps [60] pour les temps longs



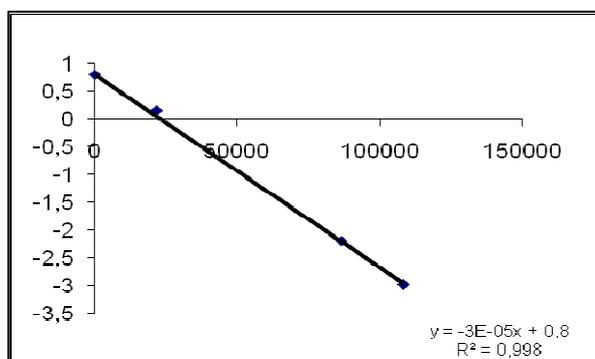
a



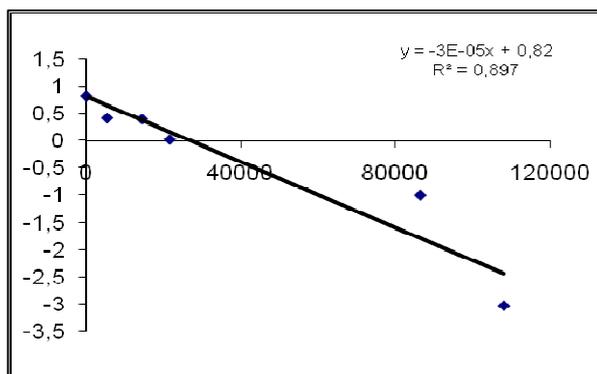
b



c

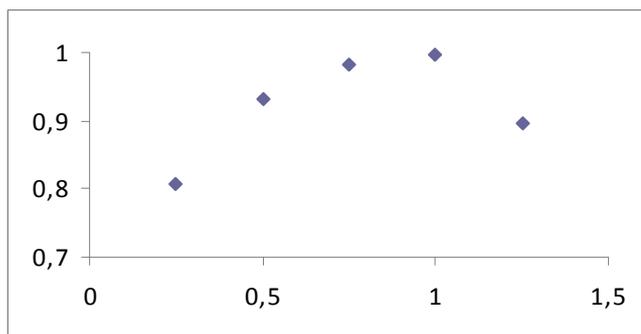


d



On remarque que la courbe simulée couvre bien les points expérimentaux pour une valeur du coefficient de partage égal à 0,75 et à 1.

En traçant le graphique donnant  $R^2$  en fonction de  $P$  représenté dans la figure IV.3, on remarque que le graphique représente un maximum pour  $P=1$ . L'unicité du coefficient de partage est alors vérifiée avec un coefficient de corrélation égal à 0,998.

**Figure IV.3 :**  $R^2 = f(P)$  pour les temps longs [60]

*L'unicité du coefficient de partage pour tout le domaine du temps s'explique par une continuité entre l'intérieur du pore du solide et la masse restante du liquide.*

*Si la taille du pore est relativement grande, celui-ci se remplissant de solvant passe par une dissolution qui est une étape rapide ensuite par la diffusion moléculaire vers la masse liquide.*

❖ **Temps courts :**

En utilisant l'équation (42) pour les temps courts, on trace  $\frac{C_1(t)}{C_1(\infty)}$  en fonction de  $t^{1/2}$  et on tire le

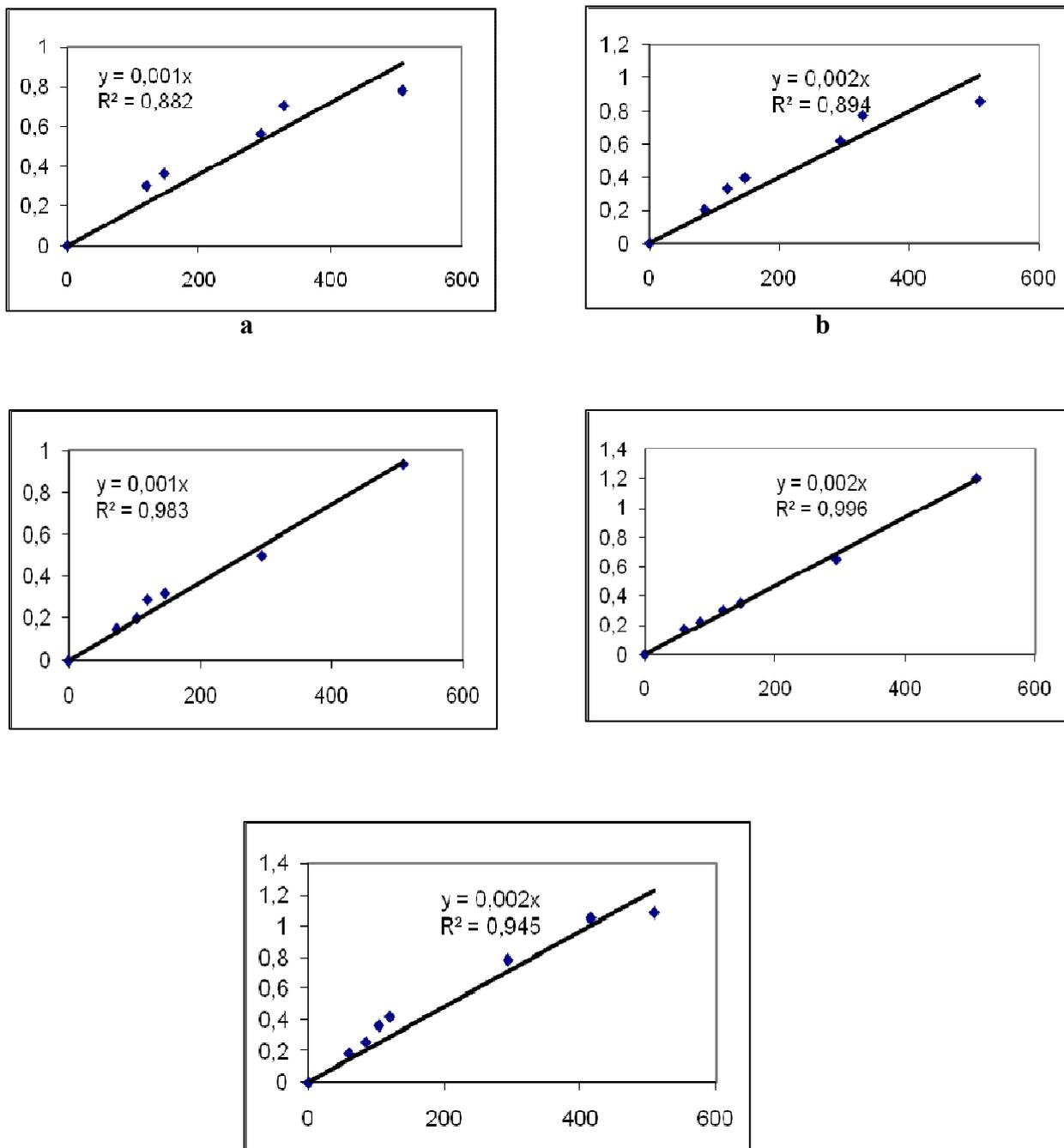
coefficient de diffusion. On obtient les résultats représentés dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6:** Les valeurs du coefficient de diffusion pour les temps courts [60]

<b>P</b>	<b><math>D_c(\text{cm}^2/\text{s})</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
0.25	1.36 E-08	0.882
0.5	2.61 E-08	0.894
0.75	2.80 E-08	0.983
1	3.76 E-08	0.996
1.25	4.04 E-08	0.945

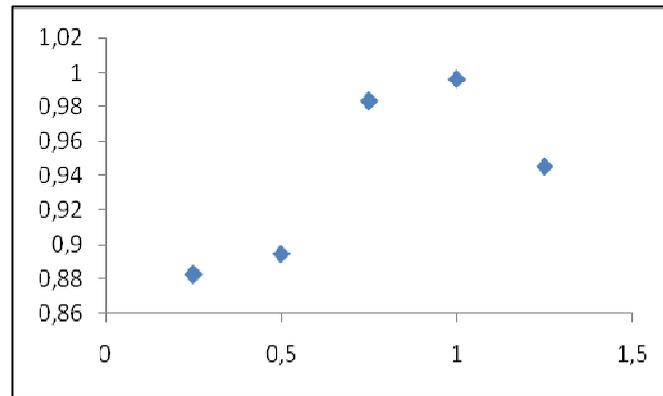
Les graphiques donnant  $C_1(t)/C_1(\infty)$  en fonction de  $t^{1/2}$  pour les temps courts pour les différentes valeurs du coefficient de partage sont donnés dans les figures IV.4 (a, b, c, d, e).

**Figure IV.4:** Les courbes donnant  $C_I(t)/C_I(\infty)$  en fonction de  $t^{1/2}$  [60] pour les temps courts



On constate que même pour les temps courts, on a une bonne simulation des points expérimentaux pour un coefficient de partage égal à l'unité.

Et en traçant le graphique donnant  $R^2$  en fonction de  $P$  représenté dans la figure IV.5, on remarque que le graphique représente un maximum pour  $P=1$  avec un coefficient de corrélation égal à 0,996.

**Figure IV.5 :**  $R^2 = f(P)$  pour les temps courts

On remarque d'après les résultats obtenus que la valeur du coefficient de diffusion n'est pas la même pour les temps courts et les temps longs, ceci peut être expliqué par A.Lalou et Coll [43], qui ont introduit l'équation (IV.26).

$$D = D_0 X_f^Y \quad (\text{IV.26})$$

Avec  $X_f$ : la concentration moyenne du soluté lié dans la particule solide

L'équation (IV.27) traduit la dépendance du coefficient de diffusion de la concentration résiduelle en soluté qui est une fonction du temps et qui est donnée par l'expression suivante:

$$X_f(t) = \frac{1}{R} \int_0^R X_f(t, r) dr \quad (\text{IV.27})$$

#### 4.3.2. Deuxième cas : $\alpha$ infini (EXDIF)

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.7 :** Les valeurs du coefficient de diffusions données par l'Exdif [60]

P	$C_1(\infty)$ (kg de soluté/ kg de solvant)	$D_G$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_c$ (cm <sup>2</sup> /s)
0.25	0.0186	2.46 E-08	1.31 E-08
0.5	0.017	3.18 E-08	2.54 E-08
0.75	0.0156	4.63 E-08	2.75 E-08
1	0.0145	5.83 E-08	3.81 E-08
1.25	0.0135	6,88 E-08	4,09 E-08

On constate que les valeurs du coefficient de diffusion sont du même ordre de grandeur pour les résultats expérimentaux obtenus pour un  $\alpha$  fini et un  $\alpha$  infini. Sachant que pour le logiciel Exdif,  $\alpha$  est considéré comme infini et tous les termes de la série sont considérés.

**L'écart commis entre les deux cas  $\alpha$  fini et  $\alpha$  infini :**

Calculons l'écart entre les résultats expérimentaux pour un coefficient de partage égal à l'unité pour les deux cas  $\alpha$  infinie et  $\alpha$  finie  $\alpha = 2,36$

En prenant  $\text{Ln} \left[ 1 - \frac{C_1(t)}{C_1(\infty)} \right]_{\alpha NF} = 100\%$ , on calcule  $\text{Ln} \left[ 1 - \frac{C_1(t)}{C_1(\infty)} \right]_{\alpha F}$  par l'équation (IV.12), on

obtient un écart de 13 %.

*Ce qui vérifie les résultats du tableau n°IV.3 dont lequel on a constaté que si on prend une valeur de  $\alpha$  inférieure à 4, on commet une erreur supérieure à 10 %*

L'erreur pour la valeur du coefficient de diffusion entre les deux cas est :

$$E = \left| \frac{D_{\alpha F} - D_{\alpha NF}}{D_{\alpha F}} \right| = 12\%$$

Cette erreur est acceptable en génie chimique.

✓ **Travaux d'Amokrane [57]**

**Données :**

**Système étudié :** Extraction en charge dispersée et extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant pur en boucle fermée du système Coriandre - Méthanol

$$C_s(0) = 0.05371 \text{ kg/kg,}$$

$$R = 0.1825 \text{ cm,}$$

En se basant sur l'unicité du coefficient de partage, on calcule la valeur du coefficient de diffusion pour les différents hydromodules  $h=0.003 \text{ kg/m}^3$ ,  $h=0.004 \text{ kg/m}^3$  et  $h=0.005 \text{ kg/m}^3$ .

**4.3.3. Premier cas :  $\alpha$  fini**

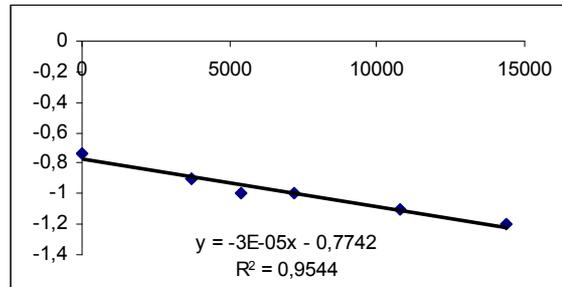
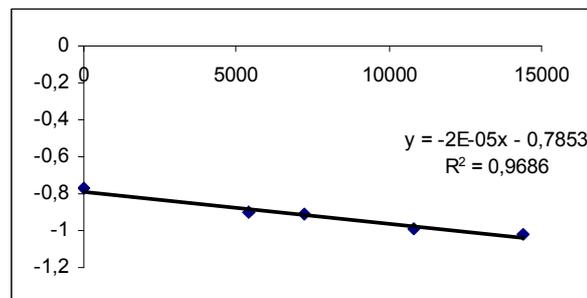
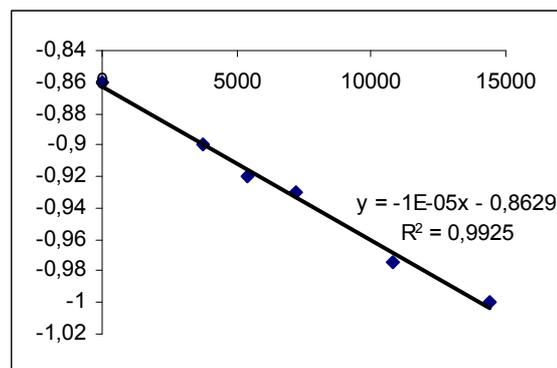
❖ Temps longs :

Pour les différents hydromodules, on trace la droite donnant  $\text{Ln} \left( 1 - \frac{C_1(t)}{C_1(\infty)} \right)$  en fonction du temps,

et après avoir calculé la valeur de  $C_1(\infty)$  et la valeur de  $\alpha$ , on tire la valeur de  $q_1$  et on calcule le coefficient de diffusion à partir de la pente. Le graphique est représenté par la figure IV.6 pour les différents hydromodules.

**Tableau IV.8 :** Les valeurs du coefficient de diffusion pour les temps longs [57]

$h$ (m <sup>3</sup> / Kg)	P	$\alpha$	$C_1(\infty)$ (kg de soluté/ kg de solvant)	D (cm <sup>2</sup> /s)	R <sup>2</sup>
0.003	1	3.38	0.0158	5.89 E-08	0.9544
0.004	1	3.17	0.017	5.97 E-8	0.9686
0.005	1	3,95	0.021	6.01E-08	0.9925

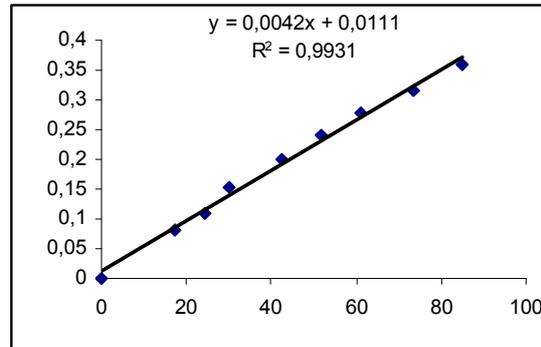
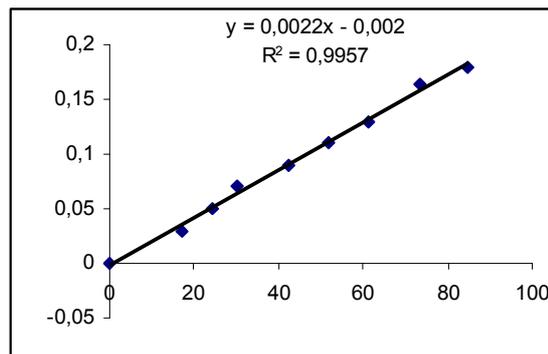
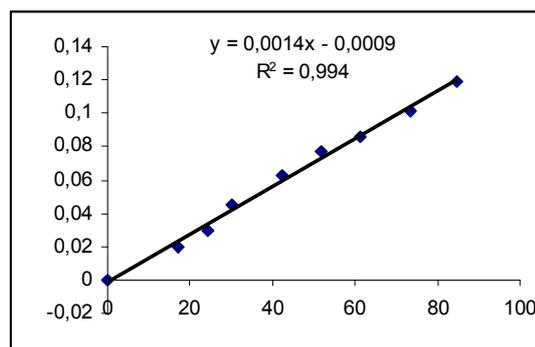
**Figure IV.6 :** La courbe donnant  $C_1(t)/C_1(\infty)$  en fonction du temps pour les temps longs [57] **$h=0.003$  m<sup>3</sup>/ Kg** **$h=0.004$  m<sup>3</sup>/ Kg** **$h=0.005$  m<sup>3</sup>/ Kg**❖ **Temps courts :**

En utilisant l'équation (III.42) pour les temps courts, on trace  $\frac{C_1(t)}{C_1(\infty)}$  en fonction de  $t^{1/2}$

représenté par la figure IV.7 et on tire le coefficient de diffusion. On obtient les résultats suivants :

**Tableau IV.9** : Les valeurs du coefficient de diffusion pour les temps courts [57]

<b>h</b> <b>(m<sup>3</sup>/ Kg)</b>	<b>P</b>	<b>D<sub>c</sub>(cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
0.003	1	4.78E-08	0.9931
0.004	1	4.88 E-08	0.9967
0.005	1	5.25E-08	0.994

**Figure IV. 7** : Les courbes donnant  $C_1(t)/C_1(\infty)$  en fonction de  $t^{1/2}$  [57]**h=0.003 m<sup>3</sup>/ Kg****h=0.004 m<sup>3</sup>/ Kg****h=0.005 m<sup>3</sup>/ Kg**

On constate qu'on obtient une bonne simulation pour les hydromodules :  $h=0.003 \text{ m}^3/\text{Kg}$ ,  $h=0.004 \text{ m}^3/\text{Kg}$  et  $h=0.005 \text{ m}^3/\text{Kg}$  avec un coefficient de partage égal à l'unité et que les valeurs des coefficients obtenus sont du même ordre de grandeur pour les différents hydromodules, quel que soit le domaine du temps.

#### 4.3.4. Deuxième cas : $\alpha$ infini (EXDIF)

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau IV. 10 :** Les valeurs du coefficient de diffusions données par l'Exdif [57]

<b>h</b> <b>(m<sup>3</sup>/ Kg)</b>	<b>P</b>	<b>C<sub>1</sub> (∞)</b> (kg de soluté/ kg de solvant)	<b>D<sub>G</sub> (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>D<sub>c</sub> (cm<sup>2</sup>/s)</b>
0.003	1	0.0158	5.17 E-08	4.82E-08
0.004	1	0.017	5.34E -08	4.94 E-08
0.005	1	0.021	5.49 E-08	5.26E-08

En utilisant le logiciel Exdif, on retrouve le même résultat pour la valeur du coefficient de diffusion avec les différents hydromodules.

#### L'écart commis entre les résultats expérimentaux :

Calculons l'écart entre les résultats expérimentaux pour un coefficient de partage égal à l'unité pour les deux cas  $\alpha$  infini et  $\alpha$  fini  $\alpha = 2,38$  ( $h=0.003 \text{ m}^3/\text{Kg}$ ),  $\alpha = 3,17$  ( $h=0.004 \text{ m}^3/\text{Kg}$ ),  $\alpha = 3,95$  ( $h=0.005 \text{ m}^3/\text{Kg}$ ).

En prenant  $Ln\left[1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)}\right]_{\alpha_{NF}} = 100\%$ , on calcule  $Ln\left[1 - \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)}\right]_{\alpha_F}$  par l'équation (IV.12), on obtient un écart de 12 % pour les trois hydromodules, ce qui vérifie les résultats du tableau n°IV.3.

L'erreur de la valeur du coefficient de diffusion pour les différents hydromodules est :

$$h=0.003 \text{ Kg/m}^3$$

$$E = \left| \frac{D_{\alpha_F} - D_{\alpha_{NF}}}{D_{\alpha_F}} \right| = 12,22\%$$

$$h=0.004 \text{ Kg/m}^3$$

$$E = \left| \frac{D_{\alpha f} - D_{\alpha iNF}}{D_{\alpha F}} \right| = 10,55 \%$$

$$h=0.005 \text{ Kg/m}^3$$

$$E = \left| \frac{D_{\alpha f} - D_{\alpha iNF}}{D_{\alpha F}} \right| = 8,04 \%$$

On constate que l'erreur entre les deux cas ( $\alpha$  fini et  $\alpha$  infini) est acceptable en génie chimique. Cette erreur devient négligeable avec l'augmentation de l'hydromodule, c'est-à-dire en s'approchant d'une valeur de  $\alpha$  tendant vers l'infini ( $\alpha$  proche de 4) pour le cas du méthanol dont la densité est égale à 0.79 correspondant à un rapport de masse liquide/ solide :  $100/24 = 0.005 \text{ m}^3/\text{kg}$ , ceci conforme nos résultats précédents.

# **CONCLUSION GENERALE**

La modélisation du processus d'extraction solide-liquide nécessite plusieurs informations tant sur la phase solide (structure, dimensions, forme,...), sur la phase liquide (procédé, agitation, concentration,...) que sur le système global (teneur de chacune des phases).

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

Dans cette étude, nous avons donc essayé à partir de certaines conditions opératoires d'émettre des hypothèses qui conduisent à une solution très maniable permettant d'atteindre le paramètre du modèle : le coefficient de diffusion à partir de résultats expérimentaux.

La solution analytique pour un transfert de matière solide-liquide dans une solution parfaitement agitée est une série infinie de termes, nous avons montré que cette série pouvait être assimilée au premier terme avec une erreur de l'ordre de 2 %.

Cette solution est une équation simple faisant intervenir un paramètre  $\alpha$  qui est le rapport entre la quantité de soluté ayant transféré dans la phase liquide et la quantité dans la phase solide pour un coefficient de partage égal à l'unité. Ce paramètre est considéré comme infini par les auteurs dans certains cas.

Nous avons montré que si  $\alpha$  tend vers l'infini, le modèle est encore plus simple, les calculs ont prouvé que cette hypothèse est acceptable pour  $\alpha > 4$  avec une erreur de l'ordre de 13%. Cette valeur est obtenue pour un rapport de masse de liquide / masse de solide  $\geq 100/24$ .

Cette valeur est retenue si le coefficient de partage est égal à 1.

Le coefficient de partage apparaît dans la relation donnant le paramètre  $\alpha$ .

En exploitant les travaux antérieurs, on est parvenu à vérifier l'unicité du coefficient de partage quelque soit la valeur de l' hydromodule et le domaine du temps, ce qui peut être expliqué par une continuité entre l'intérieur du pore du solide et la masse restante du liquide.

Ceci a été vérifié pour la coriandre, reste à prouver pour le reste des espèces végétales.

# **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] : A. Bascoul, J.P. Riba, J. PCouderc ,Transfert de matière avec réaction chimique en cuve mécaniquement agitée, Note of the Canadian Journal of Chem Eng, Vol 62, Paris, pp880-883 Dec 1981.
- [2] : J. Leybros, P. Fermeaux, Extraction solide liquide. Techniques de l'ingénieur, J2780, Paris, 1990, pp 7-8,4-20.
- [3] : R. François, chimie et industrie, n°96, 6, 1685,1966.
- [4] : C.Peric, Rivista ital del. Sost. Grasse, n°49, 7, 315,1972.
- [5] : P. Mafarat et E. Belaid, Génie Industriel Alimentaire, Tome I, Ed Tech et doc ; Lavoisier, Paris (1992).
- [6] : R.E.Treybal, Mass Transfer Operation, 3<sup>e</sup> Ed Mc Graw- Hill, New York (1980)
- [7] : M. Spiro, M. Kandiah, W. Price, Extraction of Ginger Rhizome : Kinetic Studies with dichloromethane, ethanol, 2- propanol and acetone- water mixture, International journal of food science and technology, 1990, 157-167.
- [8] :O.M. Angélides, Rev des oléagineux, n°8, 9, Août Sept 1968.
- [9] : O.M. Angélides, Rev des oléagineux, 11Nov 1968.
- [10] M.Guernet, H. Hamon, Abrégés de chimie analytique, Chimie des solutions, Tome 1,2<sup>nd</sup> Ed, Masson, Paris, 1981, pp 1-12.
- [11] : 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, Département du Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 1995.
- [12] : M.Perrot, Extraction par fluides supercritiques, Techniques de l'ingénieur, J2770, Mars 1999, pp 1-6.
- [13] : R.Gelu, Les techniques d'extraction par fluides supercritiques appliquées à l'industrie aromatique, Revue de l'industrie agro-alimentaire, CAL, PFIZER, Vol 106.n° 9, Paris, Sep 1989,pp766-767.
- [14] : S. Krim , Extraction de la concrète du romarin par circulation continue de solvant . Thèse de Magister, Option procédés chimiques et environnement, USTHB- Bab Ezzouar, Avril 2001.
- [15] : P. Trambouze , Réacteurs chimiques. Techniques de l'ingénieur, J4020, 1993.
- [16] : J.P Gourlia, Modélisation en génie des procédés. Techniques de l'ingénieur J 1022, 3-1995, p4
- [17] : C .Boutekjiret, Etude des procédés d'extraction appliques a la récupération des essences de romarin. Thèse de Doctorat d'état. Département du Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 1999.

- [18] : J.P. Moulin, D. Pareau, M. Stambouli, Cinétique de Transfert de Matière entre deux phases. Techniques de l'ingénieur J1075, 1998, pp1-20.
- [19] : R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, Ed J.Wiley et Sons 1990, New York.
- [20] : 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.
- [21] : W.K.Lewis & Withman W.G, Industrial engineering chemical, 1924, pp 1215.
- [22] : R.Higbie, Trans a.i.ch. E.J.31 pp-365, 1935.
- [23] : R.M.Barrer, Diffusion and through solids, Cambridge University Press, 1951.
- [24] : P.V. Danckwerts, Industrial Engineering Chemicals. E.J.1, pp 456, 195.
- [25] : J.P.Moulin, D.Pareau, M.Stambouli, Cinétique de transfert de matière entre deux phases, Techniques de l'ingénieur J.1075, pp1-20, 1998.
- [26] : J.Crank, The Mathematics of Diffusion , 1<sup>st</sup> Ed, Clarendon Press, Oxford, London 1956,pp 1-5, 42-95.
- [27] : J.H.Krasuk, J.L.Lombardi, D.Ostrovsky, Diffusion Extraction of Oil Containinig Materals, Argentine , Vol 6, Avril 1967.
- [28] : T.K. Sherwood, R.L. Pigford and C.R. Wilke, Mass Transfer, Ed Mc Graw- hill, 1975.
- [29] : G.A.Axelrooth, journal of chimie physique, N° 10, 1950.
- [30] : G.A.Axelrooth et W.G.Whitman, Industrial engineering chemicals, E.J.I, pp-456, 1955.
- [31] : A. Minchev, Description et calcul de l'extraction solide liquide, Tendances actuelles dans la production de produits aromatiques naturels, Recueil de conférences de post- graduation spécialisée, Ed de l'institut supérieur de technologie alimentaire, Ploviv, 1980, pp 6-19.
- [32] : A. Minchev, G.Boyadjiev , I.L.Totev et S.T.Minkov, Pharmazie, N°37 H11, 1982.
- [33] : Alonso, FINN, Physique générale, Inter Editions, Paris 1991.
- [34] : A. Minchev, S.T.Minkov, D.Elenkov, Izvestia Pokhimia, 12.N°2, Sofia, 1979.
- [35] : A. Minchev, S.T.Minkov, Détermination du coefficient de diffusion effective à l'aide de la fonction standard, Journal prikladnoi khimii, N°3, 1984, pp 717-720.
- [36] : S.Charchari, Contribution à la connaissance de l'huile essentielle de deux espèces d'Arthémista- Alba, Aspects technologiques de l'extraction de cette huile et de leur concrète. Thèse de Doctorat d'état. Département du Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 1994.
- [37] : M.Spiro, R.M.Selwood, Journal of Sci of food and agriculture, 35, 915,1984.

- [38] : Helena Sovovaa Slavcho A. Aleksovskib, Modèle mathématique pour l'hydrodistillation des huiles essentielles, Flavour et Fragrance journal, volume 21, N°6, pages 881-889, 2006.
- [39] : Reis-Vasco EMC, Coelho JAP, Palavra AMF, Marrone C, Reverchon E. Chem. Eng. Sci. 2000; n°55, pp 2917-2922.
- [40] : Sovová H, Komers R, Kučera J, Jež J. Chem. Eng. Sci. 1994;n° 49, pp2499-2505
- [41]: Gaspar F, Santos R, King MB. J. Supercrit. Fluids 2001; n°21, pp11-22
- [42] : E.H. Benyoussef, Développement des procédés d'extraction des essences de coriandre et de nigelle. Etude de leurs processus et applications. Thèse de Doctorat d'état. Département du Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 1999.
- [43] : E.H. Benyoussef, S. Hasni, R. Belabbes, J.M. Bessiere, Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre. Chemical Engineering Journal. Vol 85/1 (2002) pp1-5.
- [44] : C. Haunold, Extraction de pyréthrinés- Analyse du procédé discontinu et de l'influence des ultrasons- Modélisation et mise en œuvre d'un procédé continu. Thèse de doctorat, Spécialité : Génie des procédés, Institut national polytechnique de Toulouse, Février 1991.
- [45] : E.H.Benyoussef, R.Derriche et R.Belabbes, Etude et optimisation du procédé d'extraction des essences de bois de cèdre par l'hexane, Premier séminaire Maghrébin sur les plantes aromatiques, Tlemcen, 29-31, Mai 1990.
- [46] :N.Beddek, Thèse de magister, Département du Génie Chimique Ecole Nationale Polytechnique, Alger.1995.
- [47] : A.Allouache et Sayah, Simulation de l'extraction solide- liquide. Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département du Génie Chimique 1995.
- [48] : S.Amerouali et T.Mansouri, Simulation du procédé d'extraction solide- liquide en lit fixe. Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département du Génie Chimique 1996.
- [49] : R.Derriche, E.H.Benyoussef, J.M.Bessiere et R.Belabbes, Influence de la variation de certains paramètres opératoires sur la composition de la partie volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien, Riv Ital, EPPOS, 18,11, 1996.
- [50] : R.Derriche et E.H.Benyoussef, Séparation et analyse des extraits végétaux. Premier colloque national sur les plantes médicinales, Ghardaïa, 20 -21 Mars. 1996.

- [51] : 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'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département chimique 1997.
- [52] : B.Lawrance, Progress in essential oils, Perfumer and flavorist, Vol 13, Juin Juillet, p 49-50,1998.
- [53] : A.Sari-Bey, Modélisation de l'extraction au méthanol des graines de coriandre. Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département chimique 1999.
- [54] : E.H.Benyoussef, N.Beddek, R.Bellabes, J.M.Bessiere, Evolution des effets de certains paramètres opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau des graines de coriandre sur le rendement en huile essentielle, Ed.Entropie, N°229, ETRPA 36 (229), 1-64, 2000 , PP18623
- [55] : M.M.Zaidi, Détermination du coefficient de diffusion lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol. Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département chimique 2001.
- [56] : S.Y.Bouزيد , Détermination du coefficient de diffusion lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol. Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département chimique 2002.
- [57] : F.Amokrane, Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol. Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département chimique 2002.
- [58] : F.Kolai, Modélisation de transfert de matière lors de l'extraction des essences de graines de coriandre par l'éthanol et le binaire éthanol- eau. Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département chimique 2004.
- [59] : Bourenane , Contribution à l'étude cinétique de l'extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol. Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département chimique 2004.
- [60] Chibane, Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction des essences des graines de coriandre par l'éthanol. Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Département chimique 2005.
- [61] : Mehrez Romdhane, Chedly Tizaoui, The kinetic modelling of a steam distillation unit for the extraction of aniseed ( Pimpinella anisul) essential oil, Ecole nationale de Gabès, Tunisie, 2005.
- [62] : 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 du Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 2001.

# **ANNEXES**

**Table III.1** : Les solutions de  $\tan q_n = \alpha q_n$

Fractionnel uptake	$\alpha$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$q_5$	$q_6$
0	$\infty$	1.5708	4.7124	7.8540	10.9056	14.1372	17.2788
0.1	9.0000	1.6395	4.7359	7.8681	11.0057	14.1451	17.2832
0.2	4.0000	1.7156	4.7648	7.8857	11.0183	14.1549	17.2933
0.3	2.3333	1.8046	4.8014	7.9081	11.0344	14.1674	17.3036
0.4	1.5000	1.9071	4.8490	7.9378	11.0558	14.1841	17.3173
0.5	1.000	2.0288	4.9132	7.9787	11.0856	14.2075	17.3364
0.6	0.6667	2.1746	5.0027	8.0385	11.1236	14.2421	17.3649
0.7	0.4286	2.3621	5.1386	8.1334	11.2010	14.2990	17.4119
0.8	0.2500	2.5704	5.3540	8.3029	11.3349	14.4080	17.5034
0.9	0.1111	2.8363	5.7172	8.6587	11.6532	14.6970	17.7481
1.0	0	3.1416	6.2832	9.4248	12.5664	15.7080	16.8496

**Table III.2** : Les solutions de  $q \tan q = L$

$L$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$q_5$	$q_6$
0	0	3.1416	6.2832	9.4248	12.5664	15.7080
0.1	0.0998	3.1448	6.2848	9.4258	12.5672	15.7086
0.2	0.3111	3.1731	6.2991	9.4354	12.5743	15.7143
0.3	0.4328	3.2039	6.3148	9.4459	12.5823	15.7207
0.4	0.6533	3.2923	6.3616	9.4775	12.9060	15.7397
0.5	0.8603	3.4258	6.4373	9.5293	12.6453	15.7713
0.6	1.0766	3.6436	6.5783	9.6296	12.7223	15.8236
0.7	1.3138	4.0336	6.9096	9.8028	12.9352	16.0107
0.8	1.4289	4.3058	7.2281	10.2003	13.2142	16.2594
0.9	1.5562	4.6058	7.7764	10.8871	13.9081	17.1093
1.0	1.5708	4.7124	7.8540	10.9058	14.1372	17.2788

**Table III.3** : Les solutions de  $\tan = 3 q_n / (3 + \alpha q_n^2)$

Fractionnel uptake	$\alpha$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$q_5$	$q_6$
0	$\infty$	3.1416	6.2832	9.4248	12.5664	15.7080	18.8496
0.1	9.0000	3.2410	6.3353	9.4598	12.5928	15.7207	18.8671
0.2	4.0000	3.3485	6.3979	9.5029	12.6254	15.7054	18.8891
0.3	2.3333	3.4650	6.4736	9.5567	12.6668	15.7888	18.9127
0.4	1.5000	3.6909	6.5665	9.6255	12.7265	15.8326	18.9341
0.5	1.0000	3.7264	6.6814	9.7156	12.7928	15.8924	19.6048
0.6	0.6667	3.8711	6.8246	9.8369	12.8948	15.9779	19.0784
0.7	0.4286	4.0236	7.0019	10.0039	13.6424	16.1082	19.1032
0.8	0.2500	4.1811	7.2169	10.2153	13.2953	16.3211	19.2098
0.9	0.1111	4.3395	7.4645	10.5437	13.6133	16.6821	19.2366
1.0	0	4.4934	7.7253	10.9041	13.6662	17.2208	20.2723

**Table III.4** : Les solutions de  $\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0$

L	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$\beta_5$	$\beta_6$
0	0	4.4934	7.7253	10.9041	14.06662	17.22.08
0.01	0.1730	4.4956	7.7265	10.9060	14.5669	17.2213
0.1	0.5423	4.5157	7.7382	10.9133	14.0733	17.2266
0.2	0.7693	4.5370	7.7511	10.9235	14.0804	17.2324
0.5	1.1656	4.6042	7.7899	10.9499	14.1017	17.2498
1.0	1.5708	4.7124	7.8540	10.9956	14.1372	17.2786
2.0	2.0288	4.9132	7.9787	11.0856	14.2075	17.3364
5.0	2.5704	5.3540	8.3029	11.3349	14.4080	17.5034
10.0	2.8363	5.7172	8.8687	11.6532	14.6870	17.7481
100.0	3.1102	6.2204	9.3309	12.4414	15.5622	18.0633
$\infty$	3.1416	3.2832	9.4248	12.5664	15.7080	18.8496

**Table III.5** : Les solutions de  $\alpha q_n J_0 + 2 J_1(q_n) = 0$ 

Fractionnel uptake	$\alpha$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$q_5$	$q_6$
0	$\infty$	2.4048	5.5201	8.6537	11.7915	14.9309	18.9711
0.1	9.0000	2.4922	5.5599	8.6793	11.8103	14.9458	18.0833
0.2	4.0000	2.5888	5.6083	8.7109	11.8337	14.9643	18.0986
0.3	2.3333	2.6962	5.6682	8.7508	11.8634	14.9879	18.1183
0.4	1.5000	2.8159	5.7438	8.8028	11.9026	15.0192	18.1443
0.5	1.000	2.9496	5.8411	8.8727	11.9501	15.0623	18.1803
0.6	0.6667	3.0389	5.9692	8.9709	12.0334	15.12.55	18.2334
0.7	0.4286	3.2645	6.1407	8.1186	12.1529	15.2255	18.3188
0.8	0.2500	3.4455	6.3710	9.3397	12.3543	15.4931	18.4754
0.9	0.1111	3.6374	6.6691	9.6907	12.7210	15.7646	18.8216
1.0	0	3.8217	7.0156	10.1735	13.3237	16.4706	18.6159

**Table III.6** : Les solutions de  $q J_1(q) - L J_0(q) = 0$ 

L	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$q_5$	$q_6$
0	0	3.8137	7.0158	10.1735	13.3237	16.4706
0.01	0.1412	3.8343	7.0170	10.1745	13.3244	16.4712
0.1	0.4417	3.8577	7.0298	10.1833	13.3312	16.4767
0.2	0.6170	3.8836	7.0440	10.1931	13.3387	16.4828
0.5	0.9408	3.9594	7.0864	10.2225	13.3611	16.5010
1.0	1.2658	4.0795	7.1558	10.2710	13.3984	16.5312
2.0	1.5994	4.2910	7.2884	10.3658	13.4719	16.5910
5.0	1.9898	4.7131	7.6177	10.6223	13.8786	16.7630
10.0	2.1796	5.0332	7.9569	10.9363	16.9680	17.0099
100.0	2.8809	5.4652	8.5678	11.6747	14.7834	17.8931
$\infty$	2.4808	5.3201	8.6537	11.7918	14.9309	18.0711