

D002/97

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

THESE

présentée à

l'Ecole Nationale Polytechnique - Alger -

Département de Génie Chimique

pour obtenir le grade de Docteur d'Etat en Génie Chimique

par

Ratiba AMARI épouse DERRICHE

Magister en Génie Chimique

**Extraction des essences de bois de cèdre de l'Atlas algérien par
différentes techniques. Modélisation du transfert de matière.**

Soutenue publiquement en Décembre 1997 devant le Jury composé de:

M. C.E. CHITOUR	Professeur à l'E.N.P.-Alger	Président
M. S. GUERMOUCHE	Professeur à l'U.S.T.H.B.-Alger	Examinateur
M. KERBACHI	Professeur à l'E.N.P.-Alger	Examinateur
Mme F. BENTAHAR	Maître de conférences à l'U.S.T.H.B.-Alger	Examinatrice
M. R. BELABBES	Professeur à l'E.N.P.-Alger	Rapporteur
Mme S.CHARCHARI	Docteur d'état à l'E.N.P.-Alger	Invité

10, Avenue Hassen Badi, El Harrach, Alger

A mon père qui m'a tout donné et qui ne garde que le lit.

A ma petite famille, Mohamed, Salim, Wassila et Asma.

A ma famille, et à ma belle famille.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des ressources végétales régionales, du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique à Alger, sous la direction de Monsieur le Professeur R. Bélabbès à qui je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma gratitude; il était toujours à l'écoute, c'est un puits de connaissances et de patiences.

Monsieur le Professeur C. E. CHITOUR, vous avez accepté de présider ce Jury; je suis donc particulièrement honoré.

Monsieur le Professeur S. GUERMOUCHE de l'U.S.T.H.B. et Monsieur le Professeur S. KERBACHI de l'E.N.P. me font l'honneur de participer au Jury de soutenance. Qu'ils soient assurés de ma profonde considération.

Madame F. BENTAHAR maître de conférences à l'U.S.T.H.B., a aimablement accepté de critiquer ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Madame S. CHARCHARI, membre du laboratoire de valorisation des ressources végétales, n'a à aucun moment été importunée par mes sollicitations. Ses conseils et encouragements étaient toujours les bienvenus; je la remercie vivement.

Je vais tenter de citer les personnes qui ont contribué ou facilité la concrétisation de cette thèse, je voudrais m'excuser si j'en omets quelques unes. M. EL OUALI du département mécanique a contribué à la réalisation de l'appareil d'entraînement à la vapeur d'eau, Madame SAHRAOUI de l'ENAFILA a mis à notre disposition l'installation utilisée pour l'extraction des concrètes. Les étudiants qui chacun à sa façon à apporter une brique à la construction de ce projet, je cite mesdemoiselles BOUAÏCHA, BENYAHIA, BOUSTILA, TOURECHE, messieurs BENYOUSSEF, EL HATTAB, DIOURTE, HADJ SAID, ISSAD, ALLOUACHE, SAYAH, MANSOURI, AMEUR OUALI,

Madame FOURNIER d'Angers et Monsieur DERBESY de Marseille qui, grâce à votre gentillesse et compréhension, j'ai pu voir M.BELABBES ces dernières années pour finaliser ce travail, je vous en remercie .

Monsieur J. M. BESSIERE de l'école de chimie de Mont Pellier a été très aimable, il a contribué dans la partie analytique, et a toujours su nous remonter le moral quand il le fallait et pour ses conseils très précieux, qu'il en soit remercié.

Que monsieur BLAIVE de L'ENSCPICAM qui a mis à notre disposition un logiciel de calcul soit remercié.

Je ne saurai terminé sans oublier de remercier tous mes collègues du département de génie chimique (des deux laboratoires de recherche) pour les encouragements qu'ils n'ont cessés de me prodiguer.

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre I: Généralités	2
Chapitre II: L'extraction par solvants volatils	8
Chapitre III: Modélisation du transfert de matière	53
Chapitre VI: L'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation	96
Conclusion	116
Annexes	118

INTRODUCTION

Les différentes techniques d'extraction d'un soluté d'une phase solide, qu'elles se fassent en présence d'une phase liquide (appelée solvant) ou d'une phase gazeuse (vapeur ou fluide supercritique), sont toutes basées sur le principe élémentaire de génie chimique qu'est le transfert de matière d'un soluté d'une phase vers une autre, il est décrit par les deux lois de FICK. Lorsque le solide considéré est végétal, dans le langage courant, nous trouvons différentes appellations à certains de ces procédés, nous citerons la percolation, la décoction, la macération, l'entraînement à la vapeur d'eau... L'extrait récupéré par les solvants volatils, après évaporation de ce dernier, s'appelle concrète ou résinoïde; celui obtenu par entraînement à la vapeur d'eau ou par hydrodistillation est appelé huile essentielle.

La valorisation des plantes aromatiques, médicinales et à parfum demeure un sujet de grande importance pour notre pays. En effet, notre flore étant vaste et pratiquement inexplorée est, de ce point de vue, une source inépuisable de produits à haute valeur ajoutée. Aussi, le développement et la mise en oeuvre des procédés d'extraction, ainsi que la maîtrise des différentes étapes allant de la mise en exploitation à l'analyse des produits finis, sont d'actualité.

Ce travail se situe dans le contexte exposé et vise donc à l'analyse et l'optimisation de quelques techniques d'extraction et à l'étude cinétique du procédé qui est une cinétique de transfert de matière. Nous nous sommes intéressés aux espèces forestières, et plus particulièrement au cèdre de l'Atlas, en vue d'une exploitation ultérieure de sa concrète et/ou de son huile essentielle. Dans une première partie, l'extraction par différents solvants volatils est abordée, tant du point de vue technologique, à savoir sa mise en oeuvre, que du point de vue fondamental, en l'occurrence la modélisation du transfert de matière. Dans une deuxième partie, l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation ont été menés afin de comparer la concrète extraite à l'huile essentielle. Ainsi nous présentons ce travail en quatre chapitres.

Le chapitre I présente la matière première utilisée, ainsi qu'une revue bibliographique tant sur l'utilisation du produit de l'extraction, de son analyse que des différents procédés de son obtention.

Le chapitre II concerne l'analyse des différentes techniques d'extraction par solvant, ainsi que la mise en oeuvre d'un solvant d'extraction à partir d'une fraction pétrolière légère. Les conditions optimales de fonctionnement ont été déterminées, un essai de modélisation reliant le rendement aux différents paramètres opératoires a été effectué.

Dans le chapitre III, seront exposés les différents méthodes de détermination des paramètres liés au transfert de matière tant pour la concrète, sa partie entraînable à la vapeur d'eau que pour quelques constituants. Nous présentons deux possibilités: la solution analytique et la solution numérique.

Le chapitre IV traite de l'entraînement à la vapeur d'eau et de l'hydrodistillation, une brève analyse des procédés est donnée, l'exploitation des résultats du point de vue cinétique permet une comparaison avec l'extraction par solvant.

CHAPITRE I: GENERALITES

CHAPITRE I: GENERALITES

I.1 LE CEDRE DE L'ATLAS	2
I.2 LOCALISATION DES HUILES ESSENTIELLES DANS LE CEDRE	2
I.3 APPLICATION DES HUILES ESSENTIELLES OU CONCRETES DU BOIS DE CEDRE	2
I.4 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX EFFECTUES SUR LE CEDRE	3
I.5 LES TECHNIQUES D'EXTRACTION DES ESSENCES	3
I.5-1 L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU	3
I.5-2 L'HYDRODISTILLATION	4
I.5-3 L'EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS	4
BIBLIOGRAPHIE	

I.1 LE CEDRE DE L'ATLAS

Le cèdre de l'Atlas fait partie de l'embranchement des gymnospermes, de l'ordre des coniférales, du sous ordre des orbiétales, de la famille des pinaceas, du genre Cedrus et de l'espèce atlantica Manetti.

Le genre Cedrus est un genre ancien, connu avec certitude depuis le tertiaire avec une large répartition. Il est actuellement représenté par quatre espèces qui occupent une aire morcelée du Maroc à l'Himalaya:

- le cèdre de l'Atlas: Cedrus atlantica Manetti,
- le cèdre du Liban: Cedrus libani Barrel,
- le cèdre de Chypre: Cedrus brevifolia Henry,
- le cèdre de l'Himalaya: Cedrus deodora Loudon.

Le cèdre de l'Atlas est un endémique de l'Afrique du nord, il s'accommode à différents climats. En Algérie, il commence à apparaître vers 1300-1400 m sur le versant nord à Chréa, vers 1400 m sur le versant sud et à partir de 1400-1500 m jusqu'à 2200 m dans les Aurès. Il couvre les 2% de la superficie forestière algérienne, on retrouve 25000 ha dans les Aurès, 2000 ha dans le Djurdjura et les Babors, 1000 ha à Chréa et 1000 ha à Thnéiat el Had [1-3].

I.2 LOCALISATION DES HUILES ESSENTIELLES DANS LE CEDRE

Le bois de cèdre présente des canaux sécréteurs contenant l'huile essentielle. Ces canaux sont de type chisogène (formés par la dilatation des espaces cellulaires, leurs parois sont formées de cellules à sécrétion). Les canaux chisogènes des espèces de cette famille sont entourés de cellules mortes, lesquelles évitent l'aplatissement des canaux. Ces canaux forment un réseau infini dans le tronc et dans les racines, tandis que dans les feuilles (aiguilles), ils ne sont pas nombreux et sont disposés sur la longueur de la feuille [4].

I.3 APPLICATION DES HUILES ESSENTIELLES OU CONCRETES DU BOIS DE CEDRE

Différents travaux ont été menés sur les différentes espèces de cèdre. Des applications diverses sont proposées d'une région à une autre. Nous citerons dans le domaine médical le traitement de l'asthme et d'autres allergies [5, 6], des affections de la peau [7], du traitement de certaines affections des voies respiratoires [8]; en cosmétique, elles entrent dans les formules de shampooing ou interviennent comme fixateur naturel [9], sont utilisées pour parfumer des savons ou autres produits ménagers [7], les concentrations maximales dans le produit final tels que les savons, détergents, crèmes, lotions, et parfums sont fixées [10]. Elles sont également testées dans le domaine des pesticides ou fongicides [11-16].

I.4 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX EFFECTUES SUR LE CEDRE

L'essence de cèdre paraît avoir été préparée la première fois à Alger en 1899. Peu après la maison Gros et Chiris, traitant dans son usine de Boufarik du bois de cèdre, eut un rendement en huile essentielle de l'ordre de 5% [17].

Depuis Grimal [18] qui fût le premier à établir partiellement la composition chimique en 1902, plusieurs travaux contribuèrent à la connaissance de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas [19-26].

L'huile essentielle de bois de cèdre de l'Atlas contient essentiellement des sesquiterpènes et leurs dérivés oxygénés, nous citerons essentiellement les himachalènes; les propriétés physico-chimiques et la composition seront donnés au quatrième chapitre.

Les travaux de Son Bredenberg et Herdtman [23] ont montré que les huiles essentielles des différents Cedrus (*deodora*, *atlantica* et *libani*) ont des compositions similaires. Une étude comparative sur les trois espèces pour les aiguilles a été réalisé par Akimov et Kuznetsov [27]. Par contre, on trouve dans la bibliographie des travaux sur le cèdre, comme le cèdre de Virginie, du Texas, de l'Afrique du Sud qui appartiennent à l'espèce *Junipérus* [20, 28-30], à l'espèce *Thuja occidentalis* [10,31] ou à l'espèce *Citrus* [20, 32]; leur huile essentielle présente une composition différente. Lawrence [28] indique la présence de α , β -cédrene, thujopsène, cédrol, widdrol... Alors que les aiguilles du cèdre de Virginie, leur huile contient le myrcène, α -terpényle, car-3-ène, limonène [30], celle de la thuja contient essentiellement du d-, α -thujone [31].

Les travaux sur les concrètes ont surtout concerné les espèces *deodora* [33, 36] et *libani* [36, 37]. Les concrètes contiennent, en plus de la fraction volatile qui a généralement une composition similaire à celle de l'huile essentielle, des acides terpéniques, des acides résineux et des terpénoïdes [36, 37]. Celles des grains de pollen contiennent également des acides déhydroabiétiques et leurs dérivés [38, 39]. Certains travaux n'ont concernés que les propriétés physico-chimiques des huiles essentielles ou des concrètes [33, 34, 40-42].

I.5 LES TECHNIQUES D'EXTRACTION DES ESSENCES

I.5-1 L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU

Ce procédé d'entraînement direct à la vapeur d'eau consiste à soumettre le matériel végétal à l'action d'un courant de vapeur, sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés organiques volatils sont condensés et récupérés par décantation. Ce procédé permet de traiter les matières végétales sensibles qui pourraient souffrir d'une ébullition prolongée. Les techniques utilisées sont fort bien connu depuis longtemps; on a observé peu d'amélioration depuis la réalisation des alambics à feu nu de la fin du siècle dernier.

Cependant en 1990, un turboextracteur est proposé, le végétal y est broyé à son arrivée dans l'installation évitant ainsi les pertes dues au broyage; des procédés continus ont également été mis en oeuvre [43, 44].

I.5-2 L'HYDRODISTILLATION

Le matériel végétal est dans ce cas immergé dans l'eau portée à ébullition. L'hydrodistillation est généralement conduite à pression atmosphérique. Cependant, on peut améliorer le rapport d'entraînement (poids du corps entraîné / poids d'eau évaporé) en travaillant sous pression. Toutefois cette technique ne peut être utilisée pour des produits fragiles qui seraient dénaturés à une température supérieure à 100°C, pour cette raison on limitera la surpression instaurée à une valeur maximale de 1,5 bars au dessus de l'atmosphérique (technique intéressante pour récupérer les constituants à haut poids moléculaire). L'hydrodistillation est également utilisée à l'échelle laboratoire, son but est purement analytique [45].

I.5-3 L'EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

Cette technique est la plus répandue, elle consiste à épuiser la matière végétale de ses constituants odorants au moyen d'un solvant, puis à l'éliminer de l'extrait par évaporation sous vide. Le choix du solvant repose sur plusieurs critères et en tenant compte de plusieurs considérations [7]. Nous citerons les plus importants:

- l'usage du solvant doit être économique (prix d'achat, coût de distillation, pertes...);
- il doit extraire aisément l'ensemble des constituants odorants (sélectivité, pénétration cellulaire...);
- il doit être inerte chimiquement à l'égard du parfum et de l'appareillage;
- il faut tenir compte également de sa viscosité, de son inflammabilité et de sa viscosité.

En fait, il n'existe pas de solvant avec lequel toutes ses exigences soient satisfaites. Aussi le choix reposera sur la considération d'avantage d'importance majeure et sur l'empirisme.

Les extracteurs utilisés dans le domaine des essences naturelles peuvent être discontinus statiques (ils sont utilisés pour les matières fragiles) ou rotatifs. Il semble que dans le traitement des végétaux frais et dans la plupart des cas, la presque totalité des produits odorants passe en solution dès la première extraction. Toutefois la matière traitée retient une forte proportion de la solution, il sera nécessaire de pratiquer des dilutions successives avec de nouvelles charges de solvant, ceux sont les lavages. Généralement le troisième lavage est utilisé comme deuxième lavage pour le lot de fleurs suivant, puis comme premier lavage. La plus grande quantité d'essence se trouve dans le premier et deuxième lavage, alors que le troisième ne sert qu'à éliminer les parties qui adhèrent encore aux fleurs. En fin d'opération, le solvant restant est récupéré en envoyant de la vapeur d'eau dans la charge végétale [7].

Les extracteurs semi-continus permettent de diminuer les dépenses en solvant, les extracteurs continus très employés dans le domaine de l'agro-alimentaire fournissent des solutés à faible valeur ajoutée, de nombreux brevets existent, mais il apparaît que ces procédés ne sont pas adaptés au marché de la chimie fine de par leur taille et leur spécificité. L'introduction des extracteurs continus à contre courant ne semble pas effective bien que de tels procédés existent [46, 47].

Il faut noter que la concrète contient une fraction volatile et une fraction lourde contenant les cires, les tanins et les colorants naturels. Un traitement secondaire est alors nécessaire pour

GENERALITES

séparer ces deux fractions. Une extraction alcoolique suivi d'un refroidissement à -15, -20°C permet de séparer les cires qui cristallisent; après distillation de la solution alcoolique on obtient l'absolue qui est la fraction odorante.

Nous citerons pour mémoire d'autres procédés tels que l'expression, l'enfleurage, l'extraction par fluides supercritiques qui ne seront pas traités dans ce travail.

En conclusion, nous dirons que le choix d'une technique d'exploitation des plantes aromatiques doit être adaptée aux composés spécifiquement recherchés. Chacune d'elles étant sélective, l'option dépend du type de produit souhaité ou de la nature chimique des molécules odorantes ciblées. Ainsi une hydrodistillation sous vide est pratiquée pour récupérer des produits peu volatils, l'éthanol est réservé à l'obtention de produits colorés.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] P. BOUDY; "Economie forestière nord africaine, monographie et traitement des essences forestières"; Ed. Larose T II, 879, 1950.
- [2] J. TOTH; "Le cèdre, forêt privée"; n°131, 1980.
- [3] M. AREZ; "Contribution à l'étude de la variabilité géographique des cèdres"; Annales de la recherche forestière, 35, 4, 1978.
- [4] E. GEORGIEV; "Technologie des produits aromatiques"; Plovdiv, 7, 1980.
- [5] R. MORA; Brit., 1, 527, 656 (CIA61K35/78), 31/03/1976.
- [6] R. MORA; Japan Kokai, 76, 133, 409 (CIA61K35/78) 02/04/1975.
- [7] Y.R. NAVES; "Technologie des parfums naturels"; Ed. Masson, Paris, 1974.
- [8] BEZANGER-BEAUQUESNE, M. PINKAS, M. TORCK et F. TROTIN; "Les plantes médicinales des régions tempérées" Ed. Maloine, 1980.
- [9] K. OTHMER; "Encyclopaedia of chemical technology" Ed. Wiley, vol. 16, 322, 1979.
- [10] D.L.J. OPDYKE; "Fragrance raw materials monographs", Food Cosmet. Toxicol., vol. 12, 843, 1974.
- [11] S. SIGHAMONY, I. ANEES, T. CHANDRAKALA et Z. OSMANI; "Efficacy of certain indigenous plant product as grain protectants against Sitophilus Oryzae (L.) and Rhizopertha Dominica (F.)"; J. Stored Prod. Res. vol.22 n°1, 21, 1986.
- [12] S.G. GARG et D.C. GARG; " Antibacterielle wirksamkeit in vitro einiger etherischer öle"; Parfümerie & Kosmetik, 61, Jahrgang n°6, 219, 1980.
- [13] W.S. BIGLEY, F.W. PLAPP, Jr. R.L. HANNA et J.A.HARDNIG; "Effect of toxaphene, camphene and cedar oil on methyl parathion residues on cotton"; Bull. Env. Contam. Toxicol., 27, 90, 1981.
- [14] A. DIKSHIT, N.K. DUBEY, N.N. TRIPATHI et S.N. DIXIT; " Cedrus oil- Apromising storage fungitoxicant"; J. Stored Prod; Res; vol.19 n°4, 159, 1983.
- [15] S. K. TANDAN, R. SINGH, S. GUPTA, S.CHANDRA et J. LAL, "Subacute dermal toxicity study of cedrus deodora wood essential oil", Indian Vet. J., 66, 11, 1088, 1989.
- [16] R.N. SHARMA, "The utilisation of essential oils and common allelochemic constituent for non insecticidal pest managment strategies." N. J. Essent. Oils Flavours, Sel. Pap. Int. Symp. 341, 1993.
- [17] Revue scientifique " La parfumerie moderne" 1922.
- [18] GRIMAL; Comptes rendus de l'académie des sciences; Paris, 175, 582, 1902.
- [19] M.Y. BOUMGHAR; "Techniques d'extraction appliquées aux espèces forestières, le cèdre du Djurdjura. Contribution à l'étude analytique des huiles essentielles extraites." Thèse de magister E.N.P. Alger, Mars 1989.
- [20] Anonyme, Bulletin édité par la société marocaine d'exploitation forestière; 21, 501 1923.
- [21] E. GILDMEISTER et F. OFFMANN; "Die ätherischen öle"; 2^{ed} T.III, 1939.
- [22] MASSY; Bull. Soc. Sci. Natur. Maroc, Botan. Appl., 16 n°1, 1924.
- [23] J.B. SON BREDENBERG ET HERDTMAN; "Sesquiterpenes from cedrus species"; Acta Chem. Scand., 15, 685, 1961.
- [24] A. PFAU; Helv. Chem. Acta, 15, 1481, 1932.
- [25] A. PFAU et M. PLATTNER, Helv. Chem. Acta, 17, 129, 1934.
- [26] P. TEISSEIRE et M. PLATTIER, Recherche, 19, 131, 1974.
- [27] J. AKIMOV et S. KOUZNETSOV, Rast. Resur. vol.8 n°4, 562, 1972.
- [28] B.M. LAWRENCE; Perfumer & Flavorist, Vol.5, 63, 1980.

- [30] E. VON RUDLOFF; *Can. J. Chem.*, Vol.59, 285, 1981.
- [31] D.Z. SIMON, J. BELIVEAU et C. AUBE, *Int. J. Grude Drug Res.* 25, n°1, 4, 1987.
- [32] P. ROVESTI; "Incidences écologiques sur la composition des huiles essentielles"; *Riv. Ital. Ess. Prof. Piant. Offic. Arom.*, Vol.59 n°6, 273, 1977.
- [33] N. KHAN et S. NAHEED, "Chemical investigation of cedrus deodora stem-bark. II. Isolation and identification of some sesquiterpene hydrocarbons", *J. Chem. Pak.*, 12, 4, 282, 1990.
- [34] T. SINGH, K.L. HANDA et P.R. RAO; *Perfumerie und Kosmatic*, 60 Jahrgang n°7, 249, 1979.
- [35] T. SINGH, K.L. HANDA et P.R. RAO; *Perfumerie und Kosmatic*, 57 Jahrgang n°3, 68, 1976.
- [36] H. AVCIBACI, H. ANIL et M. TOPRAK; " Four terpenoids from Cedrus libanotica"; *Phytochemistry* Vol.26 n°10, 2852, 1987.
- [37] H. AVCIBACI, H. ANIL et M. TOPRAK; " Terpene acids from Cedrus libani"; *Phytochemistry* Vol.27 n°12, 3967, 1988.
- [38] T. OHMOTO, K. KENATAN ET Y. YAMAGUCHI; " Constituents of pollen XIII. Constituents of Cedrus deodora Loud." *Chem. Pharm. Bull.*, 35, 1, 229, 1987.
- [39] T. OHMOTO, M. SAITO ET Y. YAMAGUCHI; " Constituents of pollen XIV. Constituents of Cedrus deodora Loud." *Chem. Pharm. Bull.*, 35, 6, 2443, 1987.
- [40] ROBERTS; *J. Chem. Soc.*, 109, 791, 1916.
- [41] K. RAO; *Indian forest records*; 9, 111, 1922.
- [42] R. AVINDER, K. WANCHOO et Y.S. BHATIA; "Extraction of cedar wood oil from cedar wood of Jammu and Kashmir region"; *Indian J. technol.*, Vol.18, 42, Jan. 1980.
- [43] J.P. MARTEL et G. LEVE; "Innovations récentes dans le domaine de la distillation des plantes aromatiques et médicinales"; Séminaire A.P.R.I.A. de Paris, Décembre 1990.
- [44] Y. LOZANO, " Huitième journées internationales Huiles Essentielles"; *Fruits* , Vol.44 n°12, 1989.
- [45] J.Q. CU; Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1990.
- [46] Les journées de Digne- Les-Bains, Parfums Cosmét. Arômes, 95, 101, 1990.
- [47] W.H. VAN DER BROEK, J.A. DE KRAA et M.H. VAN MENS; *Ind.Chim. Belge*, 32, 11, 1197, 1967.

CHAPITRE II: L'EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

CHAPITRE II: L'EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

INTRODUCTION	8
II.1 EXTRACTION A L'HEXANE LORS D'UN PROCEDE STATIQUE DISCONTINU	9
II.1-1 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE	9
II.1-2 EVALUATION DES CONCRETES	10
II.1-2.1 IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS DE LA FRACTION VOLATILE	10
II.1-2.2 EVALUATION DE LA REPRODUCTIBILITE DES ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES	14
II.1-3 ESSAIS PRELIMINAIRES	15
II.1-4 INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES	16
II.1-4.1 VARIATION INDIVIDUELLE DES PARAMETRES	16
II.1-4.1-1 INFLUENCE DE LA DUREE D'EXTRACTION	16
II.1-4.1-2 INFLUENCE DU RAPPORT MASSE DE VEGETAL/VOLUME DE SOLVANT	18
II.1-4.1-3 INFLUENCE DE LA REPARTITION	19
II.1-4.1-4 INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE	20
II.1-4.2 PLANIFICATION DES EXPERIENCES	21
II.1-4.2-1 TRAITEMENT MATHEMATIQUE	22
II.1-4.2.2 EXPERIMENTATION	23
II.1-4.2-3 EVALUATION QUALITATIVE DES CONCRETES	25
II.1-4.3 LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES ET LES LAVAGES	26
II.1-4.3-1 LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES	26
II.1-4.3-2 LES LAVAGES	27
II.2 COMPARAISON DE LA SELECTIVITE DES SOLVANTS	29
II.3 MISE EN OEUVRE D'UN SOLVANT D'EXTRACTION	34

II.3-1 FRACTIONNEMENT DE L'ESSENCE LEGERE	35
II.3-2 EXTRACTION DES CONCRETES	35
II.3-3 QUELQUES ESSAIS EN STATIQUES AVEC LA FRACTION 26-60°C	36
II.3-3.1 INFLUENCE DU RAPPORT MASSE DE SCIURE /VOLUME DE SOLVANT	37
II.3-3.2 INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LE RENDEMENT	38
II.4 MISE EN OEUVRE ET ETUDE DU PROCEDE D'EXTRACTION PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR	39
II.4-1 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE	39
II.4-2 COMPARAISON DU PROCEDE STATIQUE DISCONTINU ET DU PROCEDE AVEC CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR	40
II.4-3 INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES OPERATOIRES	42
II.4-3.1 INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE	42
II.4-3.2 INFLUENCE DU DEBIT DE SOLVANT	44
II.4-3.3 INFLUENCE DE LA HAUTEUR DU LIT	44
II.4-4 INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT	45
II.4-5 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	46
CONCLUSION	47
BIBLIOGRAPHIE	50
NOMENCLATURE	52

INTRODUCTION

Le procédé d'extraction par solvants volatils est dû à un français Robiquet, ce n'est qu'en 1836 qu'une étude parût, elle est due à Millon chef de laboratoire de chimie à Alger qui expérimenta tous les solvants à point d'ébullition peu élevé connus à cette époque. La première réalisation industrielle revient à Louis Poure qui en 1870, conçut et réalisa un appareil permettant d'extraire le parfum avec récupération du solvant. Quelques années plus tard, Massignon créa la première usine importante à Grasse. En Algérie, un atelier d'extraction important a été créé à Boufarik par Léon Chiris, peu après celui de Grasse et sur son modèle [1].

Le premier solvant utilisé fut l'éthanol puis vint l'éther et enfin le sulfure de carbone, le benzène, l'hexane, le dichlorométhane [2]...Les solvants les plus utilisés actuellement sont surtout l'hexane et l'éther de pétrole.

Comme nous l'avons déjà signalé, le choix du solvant repose sur plusieurs critères. Il doit avoir une bonne sélectivité mais aussi une bonne capacité de pénétration cellulaire et de diffusion dans les tissus végétaux. Ces aptitudes sont liées à la structure moléculaire des solvants et à ses caractéristiques physiques (densité, viscosité, tension superficielle...). Le coût de recyclage est également à prendre en considération, il sera fonction de la température d'ébullition, de la chaleur latente de vaporisation et de la chaleur spécifique. Chaque solvant a ses inconvénients et ses limites d'application. La réglementation épargne à présent cette réflexion, puisqu'elle impose peu à peu par restrictions successives d'utilisation des autres solvants, l'hexane comme solvant universel dès lors qu'il est reconnu comme solvant alimentaire en compagnie de l'éthanol; toutefois l'éthanol peut être à l'origine de solvolyses [3].

Notre travail porte essentiellement sur l'étude exhaustive de l'extraction par solvants volatils. Aussi, différents aspects ont été pris en compte. C'est le cas notamment de:

- l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur l'opération d'extraction en réacteurs discontinus statiques,
- la comparaison de la sélectivité de quelques solvants,
- la mise en oeuvre d'un solvant d'extraction à partir de l'essence légère algérienne,
- la mise en oeuvre et l'étude d'un procédé d'extraction par circulation continue de solvant pur,
- et enfin nous terminerons cette étude en modélisant le transfert de matière lors de l'extraction solide liquide que nous présenterons au troisième chapitre.

Le soxhlet constituant souvent une référence en matière d'extraction solide-liquide n'est qu'une méthode d'extraction parmi tant d'autres, et ne peut en aucun cas donner accès à autre chose qu'une quantité de matière extractible, sans présumer du contenu réel du solide. Aussi cet appareil sera utilisé pour les essais comparatifs lors de la mise en oeuvre d'un solvant. C'est un appareil de laboratoire dont les résultats ne peuvent être extrapolés pour des essais pilotes. Pour l'étude de l'influence des paramètres opératoire nous avons choisi d'adapter un appareil qui initialement était prévu pour des essais d'entraînement à la vapeur d'eau.

II.1 EXTRACTION A L'HEXANE LORS D'UN PROCEDE STATIQUE DISCONTINU

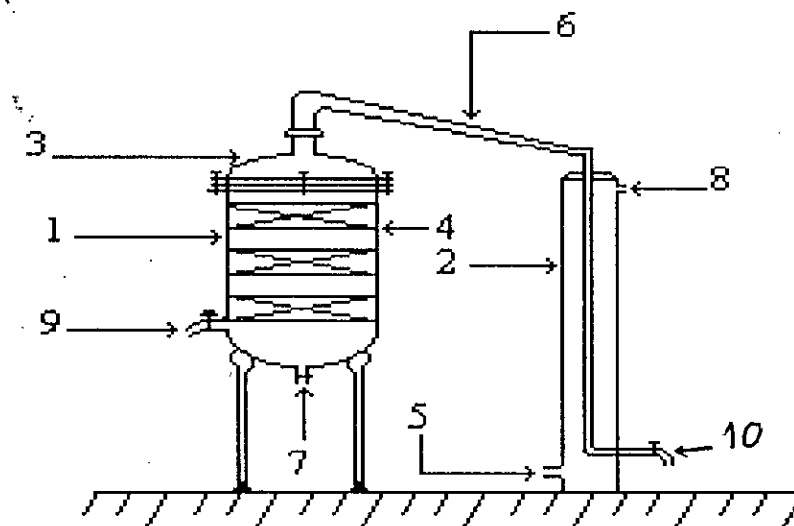
II.1-1 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE

Lors de cette série d'essais nous avons adapté une batterie d'extracteurs emprunté à l'ENAFILA de la Chiffa (Entreprise Nationale des Fruits et Légumes Algérienne)

Chaque extracteur comprend deux éléments essentiels:

- L'alambic (1), c'est un cylindre en cuivre de 24cm de diamètre et 27cm de hauteur, il est surmonté d'un chapiteau (3) muni d'un joint d'hermétisation. Le chapiteau se prolonge à sa partie supérieure par un col de cygne (6) qui le relie au système de condensation (2) du mélange vapeur d'eau-solvant. La cucurbite, dans laquelle nous avons placé trois plateaux (4) perforés équidistants pour supporter la charge végétale, est munie de deux robinets (7 et 9) ayant pour fonction respective, l'un au fond la récupération du solvant chargé d'essence et l'autre latéral l'introduction de vapeur d'eau comme le montre la figure II.1.

- Le condenseur (2), c'est un cylindre à double paroi de 11cm de diamètre extérieur et 52cm de hauteur, le cylindre intérieur, de 3cm de diamètre, est relié à sa partie supérieure au col de cygne, et se termine à sa partie inférieure par un robinet (10) permettant la récupération du condensat. La paroi extérieure est munie de deux ouvertures (5 et 8) à ses extrémités pour assurer la circulation de l'eau de réfrigération.



1- cucurbite
2- condenseur
3- chapiteau
4- plateau

5- entrée du réfrigérant
6- col de cygne
7- robinet de vidange
8- sortie du réfrigérant

9- arrivée de vapeur d'eau
10- récupération du condensat

Figure II.1: schéma de l'appareil d'extraction des concrètes, méthode statique discontinue.

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

Les essais d'extraction sont effectués en plaçant une masse de sciure, préalablement pesée, sur un ou plusieurs plateaux dans la cucurbite. Une fois le temps d'extraction écoulé, le solvant chargé est récupéré, puis un courant de vapeur est envoyé sur la matière végétale pour restituer le solvant qui adhère aux parois et à la plante.

Il faut noter que le solvant doit être purifié avant utilisation par une distillation atmosphérique. Le mélange récupéré après extraction doit également subir une distillation atmosphérique pour récupérer les deux tiers du solvant environ qui sera suivie d'une distillation sous vide (100 à 200mm de Hg) pour obtenir la concrète et réutiliser le solvant.

II.1-2 EVALUATION DES CONCRETES

Pour évaluer un essai, nous procéderons à la détermination du rendement en concrète R_c qui sera exprimé par rapport à la matière végétale sèche selon l'équation (1):

$$R_c = \frac{m_c}{m_0} . 100 \quad (1)$$

avec m_c la masse de concrète récupérée et m_0 la masse de sciure sèche utilisée.

Nous déterminerons de même certaines propriétés physico-chimiques (densité d_4^{20} , indice de réfraction n_D^{20} , indice d'acide I_A ...) selon les normes en vigueur [6], ainsi que le taux de composés entraînaux (T.C.E.) à la vapeur d'eau qui représentera la fraction volatile de la concrète [7]; enfin la composition chimique de cette partie volatile sera estimée par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (C.P.G./S.M.).

L'identification des différents constituants a été possible à partir de la comparaison des indices de rétention et des spectres de masse [8-10].

II.1-2.1 IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS DE LA FRACTION VOLATILE

L'extrait récupéré après épuisement de la sciure de bois par l'hexane et élimination du solvant, a subi un entraînement à la vapeur d'eau. Pour obtenir des informations complémentaires concernant l'analyse, nous avons été amenés à effectuer une séparation sur gel de silice d'un des échantillons en trois fractions, chaque fraction correspondant à une famille de composés:

- la fraction 1 contenant les hydrocarbures est éluée avec 100% de pentane;
- la fraction 2 contenant les cétones et les époxydes est éluée avec un solvant contenant 90% de pentane et 10% d'éther;
- la fraction 3 contenant les alcools est éluée avec un solvant contenant 70% de pentane et 30% d'éther.

Ces trois fractions ont été analysées par C.P.G. et par C.P.G./S.M., les chromatogrammes sont donnés en figure II.2.

Les appareils utilisés sont:

- pour l'identification, un appareil de type Hewlett-Packard avec un chromatographe série 5890A et un détecteur de masse série 5970A, l'ensemble étant commandé par un micro-ordinateur de type HP300 série 9153C. La colonne utilisée est une capillaire DB1 de 25m de long et de 0,16mm de diamètre avec les conditions opératoires suivantes; température de colonne de 50 à

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

225°C en programmation logarithmique décroissante, température de l'injecteur 200°C, le gaz vecteur de l'hélium à 1ml/mn, fuite 1:30;

- pour la quantitative, un chromatographe de type Pye Unicam série 304 Philips muni d'un F.I.D. et relié à un intégrateur de type Philips 3004. La séparation a été effectuée sur une colonne capillaire carbowax 20M de 25m de long, 0,25mm de diamètre et 0,25µm d'épaisseur de phase stationnaire avec les conditions opératoires suivantes; température de colonne de 90 à 200°C à raison de 4°C/mn et un palier final de 3mn, température du détecteur de 300°C, celle de l'injecteur de 200°C; le volume injecté de 0,1µl, le gaz vecteur étant de l'azote avec un débit de 50ml/mn, une fuite de 1:100.

L'identification des constituants par C.P.G./S.M. a donné les résultats portés sur le tableau II.1 [11].

TABLEAU II.1: COMPOSITION QUALITATIVE DE LA PARTIE VOLATILE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.

Constituants	Méthode d'identification
α-himachalène	a+b
β-himachalène	a+b
γ-himachalène	a+b
α-calarorène	a+b
7,8-dihydrohimachalène	a+b
époxyhimachalène	a+b
γ-atlantone	a+b
cis α-atlantone	a+b
trans α-atlantone	a+b
2,7-diméthylactanone	a+b
2,7-diméthylactanol	a+b
C ₁₅ H ₂₂ O	a
C ₁₅ H ₂₆ O (3 isomères)	a
C ₁₅ H ₂₄ O	a
C ₁₅ H ₂₄	a
C ₁₅ H ₂₂	a

a: identification par S.M.

b: identification par les indices de rétention.

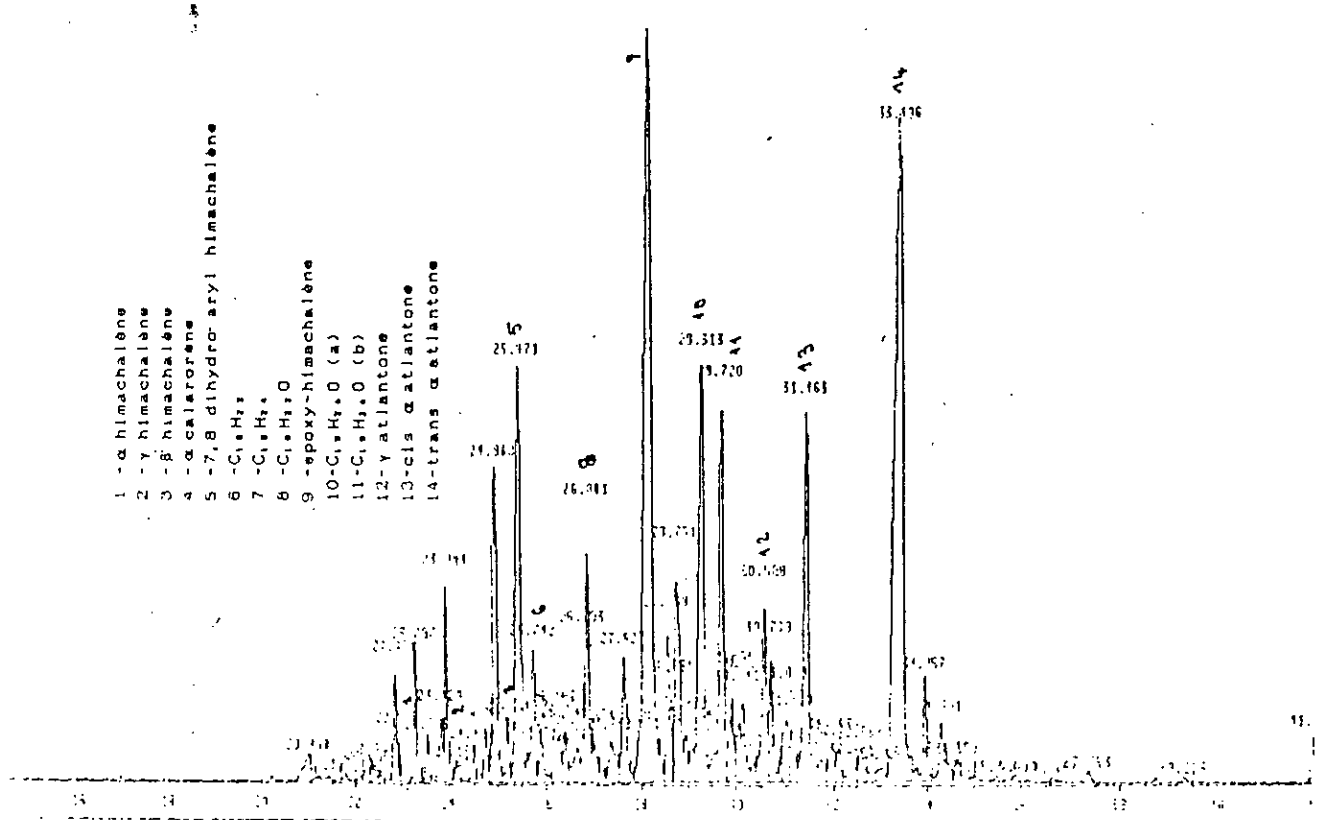


Figure II.2 a: chromatogramme de la partie volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas.

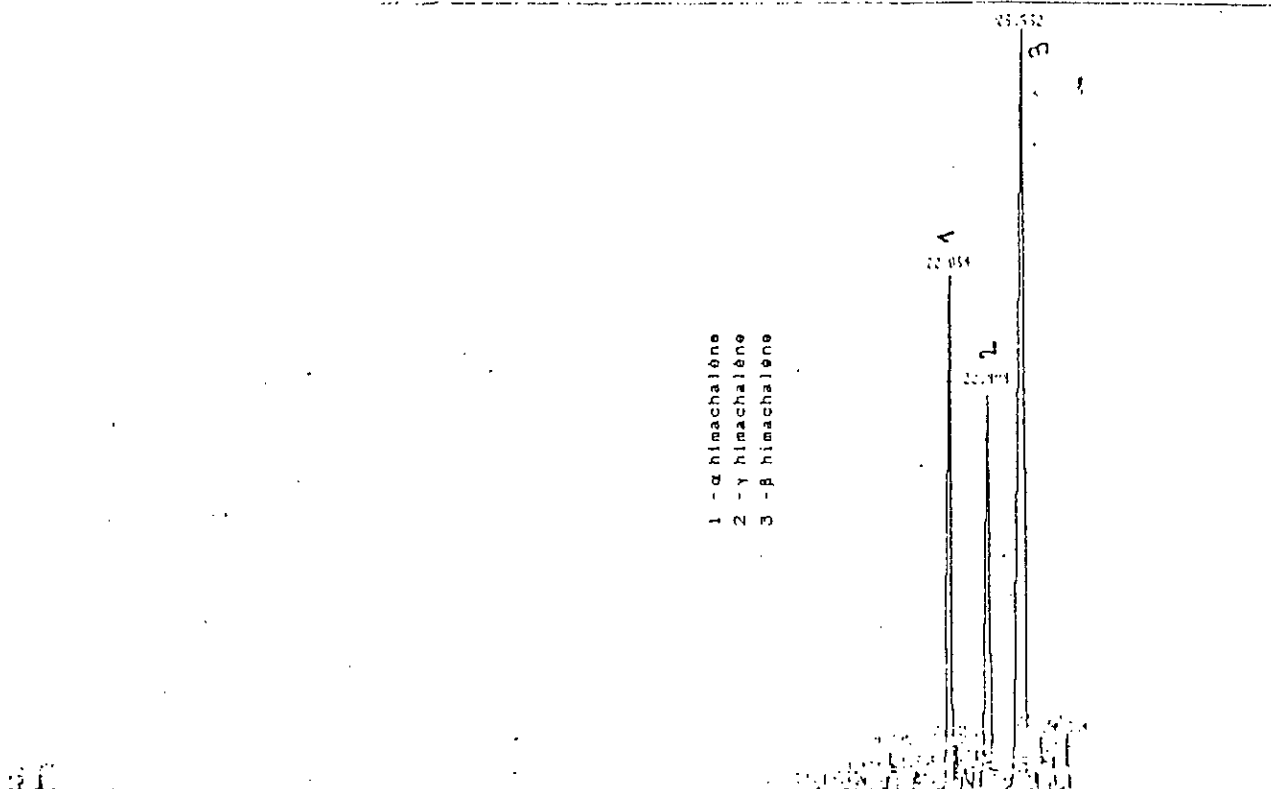


Figure II.2 b: chromatogramme de la fraction 1 (hydrocarbures) de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas.

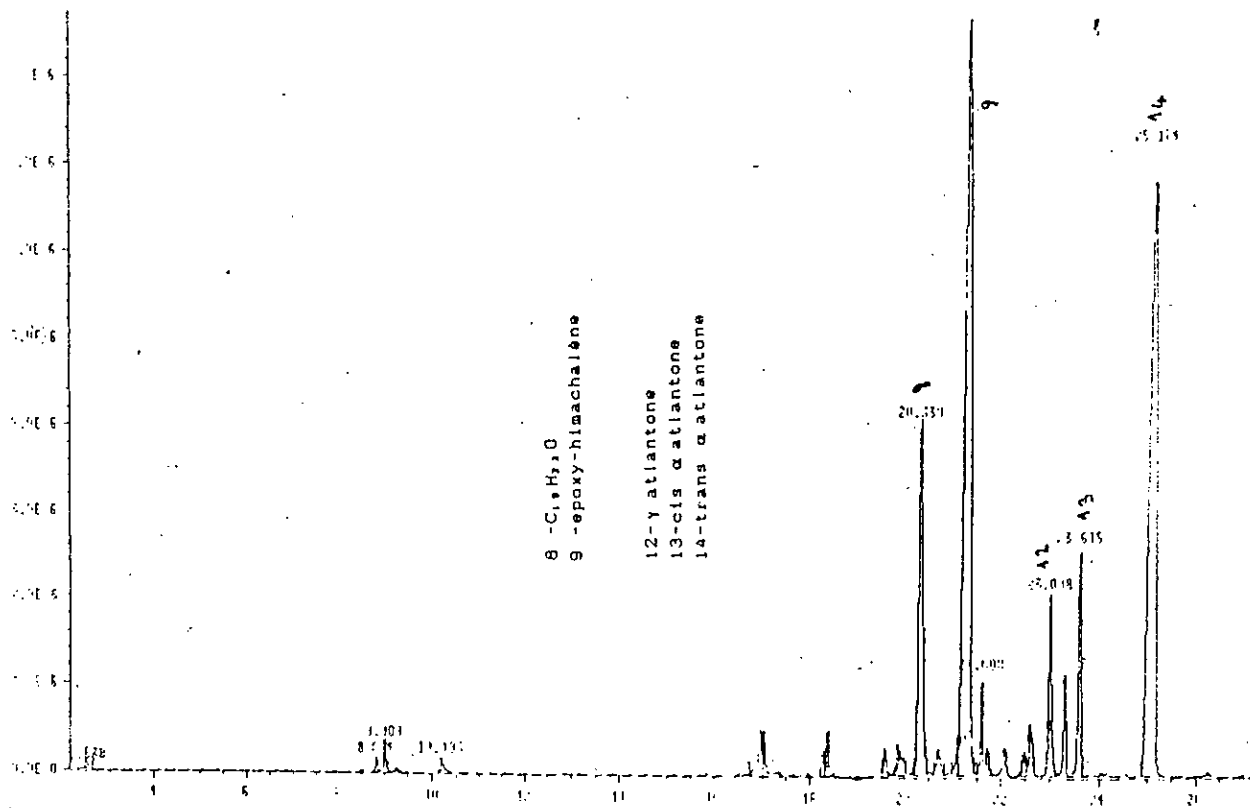


Figure II.2 c: chromatogramme de la fraction 2 (cétones et époxydes) de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas.

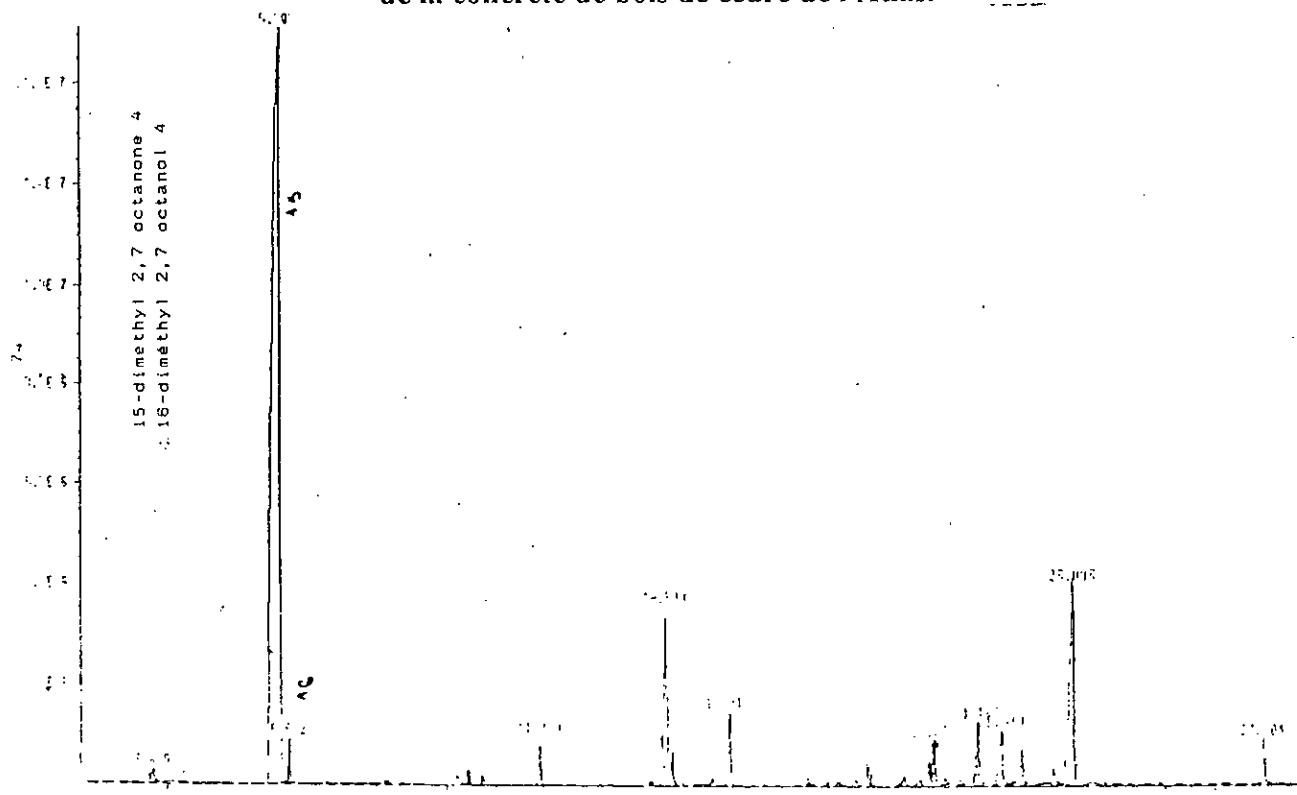


Figure II.2 d: chromatogramme de la fraction 3 (alcools) de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas.

II.1-2.2 EVALUATION DE LA REPRODUCTIBILITE DES ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES

L'examen de la dispersion statistique des résultats de huit injections chromatographiques du même échantillon permet d'estimer l'erreur due à l'analyse qui est évaluée par la mesure du coefficient de variation de chaque constituant j , il sera noté par $(C.V.)_j$ et calculé par le rapport de l'écart type noté σ_j et de la valeur moyenne x_{mj} de la teneur du constituant j selon la relation suivante:

$$(C.V.)_j = \frac{\sigma_j}{x_{mj}} \cdot 100 \quad (2)$$

avec

$$\sigma_j = \left[\sum_{i=1}^8 \frac{(x_{mj} - x_{ij})^2}{7} \right]^{1/2} \quad (3)$$

et

$$x_{mj} = \sum_{i=1}^8 \frac{x_{ij}}{8} \quad (4)$$

x_{ij} étant la teneur relative du constituant j obtenu lors de la $i^{\text{ème}}$ analyse.

L'injection du même volume d'échantillon, huit fois durant la même journée et dans les mêmes conditions opératoires d'analyse a donné les résultats mentionnés dans le tableau n°II.2. L'évaluation de l'erreur analytique sur la composition déterminée par C.P.G. a, comme le montre le tableau II.2, conduit à des erreurs élevées pour les constituants à faible teneur.

TABLEAU II.2: ESTIMATION DE L'ERREUR EN ANALYSE C.P.G. QUANTITATIVE.

Constituants	x_{mj}	σ_j	$(C.V.)_j$
α -himachalène	0,4	0,05	14,3
γ -himachalène	0,3	0,04	15,8
β -himachalène	0,6	0,07	12,5
7,8-dihydroarylimachalène	4,5	0,30	6,6
$C_{15}H_{22}$	3,3	0,21	6,4
$C_{15}H_{24}$	3,1	0,40	12,7
$C_{15}H_{22}O$	10,3	0,60	5,8
époxyhimachalène	18,5	1,08	5,9
$C_{15}H_{26}O$ (a)	8,3	0,38	4,6
$C_{15}H_{26}O$ (b)	6,1	0,54	9,0
γ -atlantone	1,6	0,21	13,3
cis α -atlantone	0,7	0,07	10,7
trans α -atlantone	13,4	0,60	4,5

II.1-3 ESSAIS PRELIMINAIRES

Le bois utilisé lors de cette étude provient de la cédraie de Chréa située à 50 km au sud d'Alger sur l'Atlas tellien blidéen, à une altitude de 1500m, une exposition sud, la pente est de 50 degré. L'âge moyen de l'arbre est de 82 ans.

Des essais préliminaires ont permis d'établir que l'utilisation d'un tronc âgé (60 à 80 ans) donnait de meilleur rendement en concrète qu'un bois issu d'un tronc plus jeune (30 ans), observation déjà constatée lors de la récupération de l'huile essentielle du bois de cèdre du Djurdjura [4].

L'humidification du bois, comme cela se pratique dans certain cas, s'est avérée néfaste. En effet, lorsque l'humidité augmente le rendement en concrète diminue, comme le montre la figure II.3.

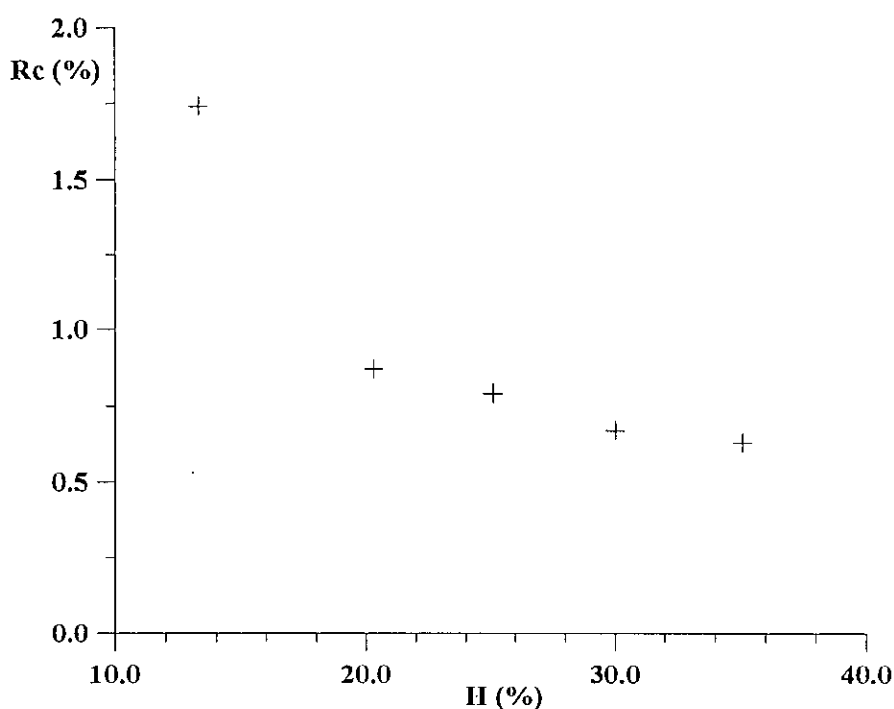


Figure II.3: Influence de l'humidité sur le rendement en concrète de bois de cèdre de l'Atlas pour la sciure broyée.

De même la division du bois sous forme de sciure, en augmentant donc la surface de contact solvant-bois, permet d'atteindre de bons rendements comme le montre la figure II.4 [5].

Toutefois un traitement mécanique supplémentaire comme le broyage conduit à des pertes considérables. En effet le même échantillon a donné un rendement de 2.96% avec les mêmes conditions opératoires mais sans broyage.

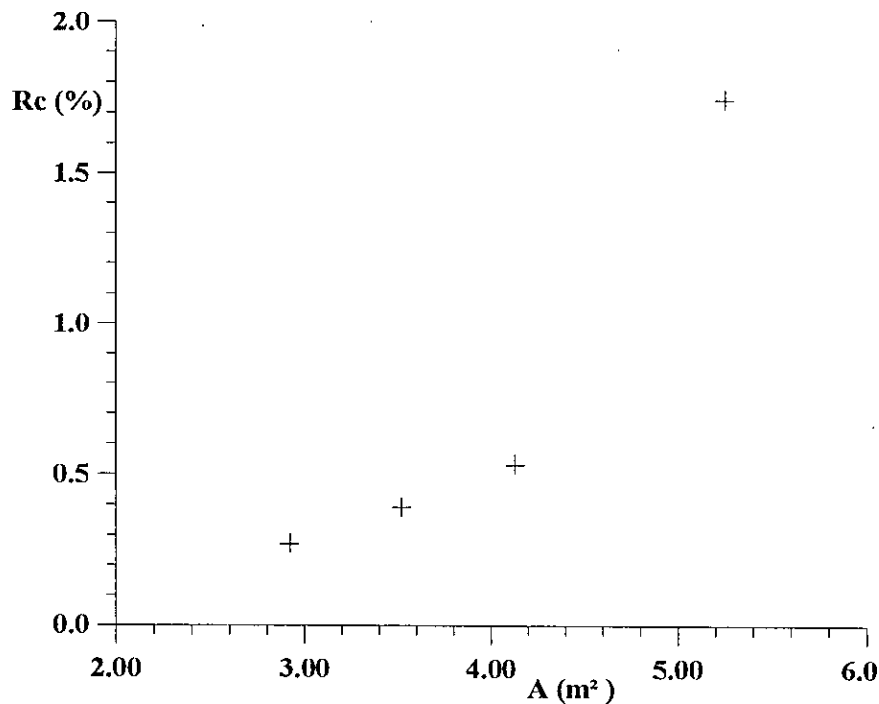


Figure II.4: Influence de la surface d'échange sur le rendement en concrète de bois de cèdre pour de la sciure broyée.

Aussi pour les différents essais nous relèverons l'humidité du bois utilisé, ce dernier étant sous forme de sciure de 0,1mm d'épaisseur.

L'évaluation de l'erreur expérimentale sur le rendement n'excède pas les 14% lorsqu'on considère le même lot de sciure (elle varie d'une série d'expériences à une autre de 8 à 14%), elle est de 13 à 17% lorsqu'on considère les essais de différents lots. Aussi la comparaison des essais ne pourra être effectuée que si l'on considère une même série d'essais effectuée sur une période de temps réduite et sur le même lot de sciure. La transformation du bois en sciure favorise le contact avec l'air, il est donc recommandé de réduire au minimum le temps de stockage de la matière première et de ne la réduire en sciure qu'au moment de l'extraction.

II.1-4 INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES

Les différents paramètres, que nous avons évalué, et qui pourraient influencer sur le procédé d'extraction sont:

- le temps de contact solide-liquide,
- la répartition du végétal sur des plateaux,
- le rapport masse de la charge végétal/ volume de solvant,
- la granulométrie,
- l'humidité et la surface d'échange,
- les extractions successives.

Cette étude sera menée de deux manières différentes, la première classique, par variation individuelle d'un paramètre en maintenant tous les autres constants; la deuxième, par la méthode de planification des expériences à deux niveaux, le plan 2ⁿ, n étant le nombre de paramètres à faire varier.

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

Les essais planifiés selon le plan 2ⁿ semblent bien résumé l'ensemble des essais d'extraction, nous procéderons alors uniquement dans ce cas là à la détermination de quelques propriétés physico-chimiques de la concrète. Toutefois nous établirons à chaque fois l'analyse chromatographique de la fraction volatile.

II.1-4.1 VARIATION INDIVIDUELLE DES PARAMETRES [12]

Le bois utilisé dans cette série d'expérience a une humidité de 9,6%.

II.1-4.1-1 INFLUENCE DE LA DUREE D'EXTRACTION

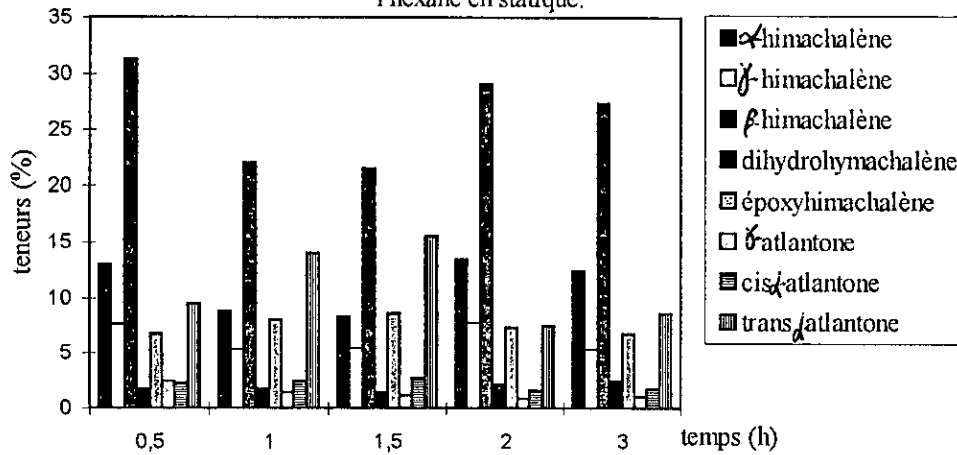
Nous maintiendrons dans cette série d'extraction la masse de végétal à 450g et le volume de solvant à 9l; la sciure sera déposé en vrac sur un plateau. Les résultats obtenus et présentés dans le tableau II.3 montrent qu'un équilibre est atteint après trois heures de contact. Nous constatons que l'extraction est rapide durant la première demi heure, ce qui pourrait correspondre à la solubilisation des matières extractibles se trouvant à la surface des particules de bois. Par la suite d'autres phénomènes peuvent intervenir, entre autre la diffusion intraparticulaire qui est beaucoup plus lente, elle semble imposé sa loi de vitesse. Nous reviendrons sur l'étude cinétique dans le chapitre III.

TABLEAU II.3: INFLUENCE DE LA DUREE D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE ET SA TENEUR EN ELEMENTS ENTRAINABLES A LA VAPEUR D'EAU.

Essai n°	temps (h)	Rendements(%)	T.C.E
E 1	0,5	1,44	27,6
E 2	1,0	1,83	27,0
E 3	1,5	2,22	27,1
E 4	2,0	2,60	27,5
E 5	2,5	2,73	26,9
E 6	3,0	2,82	27,3
E 7	3,5	2,70	27,2
E 8	4,0	2,48	27,7

L'analyse chromatographique a permis d'établir l'histogramme II.1, nous constatons que la fraction volatile récupérée présente une teneur moyenne de 27,3% et sa composition semble varier peu.

Histogramme II.1: Variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas en fonction du temps, extraction à l'hexane en statique.



II.1-4.1-2 INFLUENCE DU RAPPORT MASSE DE VEGETAL/VOLUME DE SOLVANT

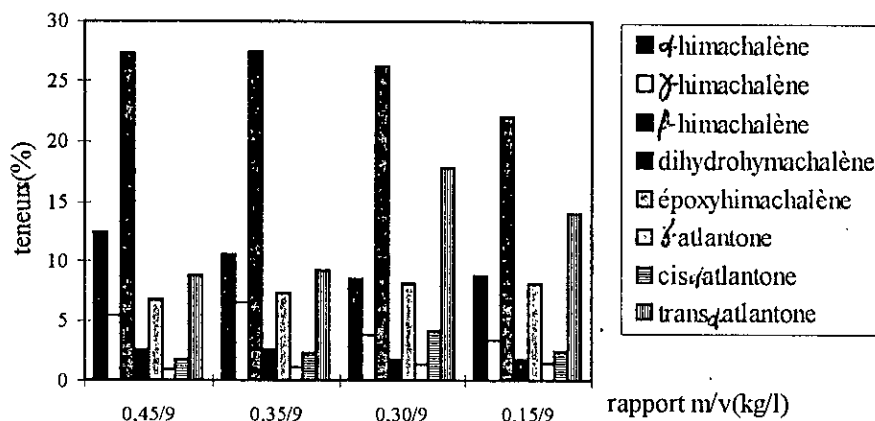
L'influence de ce paramètre sera évaluée en maintenant le temps de contact à trois heures, le volume de solvant à neuf litres et une masse m_0 de sciure sera déposée en vrac sur un plateau. Les résultats sont alors portés sur le tableau II.4. Nous constatons que le meilleur rendement est atteint pour la plus grande masse de sciure, en fait si nous considérons que le rapport m_0/v n'influe pas sur le rendement, l'erreur commise sera de 6%.

L'analyse chromatographique a montré que lorsque la masse de sciure diminue la teneur en sesquiterpènes diminue et la teneur en composés oxygénés augmente comme le montre l'histogramme II.2.

TABLEAU II.4: INFLUENCE DE LA MASSE DE SCIURE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE.

Essai n°	masse en Kg	Rendements en %
E 6	0,450	2,82
E 9	0,350	2,72
E 10	0,300	2,62
E 11	0,225	2,65
E 12	0,180	2,60
E 13	0,150	2,63

Histogramme II.2: Variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas en fonction du rapport m/v, extraction à l'hexane en statique .



II.1-4.1-3 INFLUENCE DE LA REPARTITION

Lors de l'expérience E 14 nous avons maintenu le temps de contact à trois heures, le volume de solvant à neuf litres et les 450g de sciure ont été répartis sur trois plateaux (150g par plateau). Nous constatons alors une amélioration du rendement, il passe de 2,82% à 3,05% soit une augmentation de l'ordre de 8%. Quant à l'analyse chromatographique, elle a établi que les extraits étaient similaires comme indiqués dans le tableau II.5.

TABLEAU II.5: COMPOSITION DE LA FRACTION VOLATILE DESEXTRAITS RECUPERES LORS DE L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA REPARTITION.

Constituants	Essai E 6	Essai E 14
α-himachalène	12,4	11,7
γ-himachalène	5,4	7,0
β-himachalène	27,3	26,6
α-calarorène	1,0	1,0
dihydroarylhimachalène	2,5	2,9
époxyhimachalène	6,7	8,0
γ-atlantone	1,0	1,1
cis α-atlantone	1,8	1,9
trans α-atlantone	8,7	8,6

La répartition sur des plateaux permet une légère amélioration du rendement en concrète du fait de l'amélioration du contact. En effet nous avons constaté une diminution du tassement du végétal lorsque celui-ci est réparti sur des plateaux.

II.1-4.1-4 INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

Nous avons également choisi un temps de contact de trois heures et un rapport de 450g de sciure pour 9l de solvant, la charge végétale a été disposée sur un plateau. La sciure de 0,1mm d'épaisseur a subi un tamisage, nous obtenons les différentes classes granulométriques portées sur le tableau II.6. Les rendements en concrètes pour chaque classe sont mentionnés dans le tableau II.7.

TABLEAU N°II.6: CLASSES GRANULOMETRIQUES

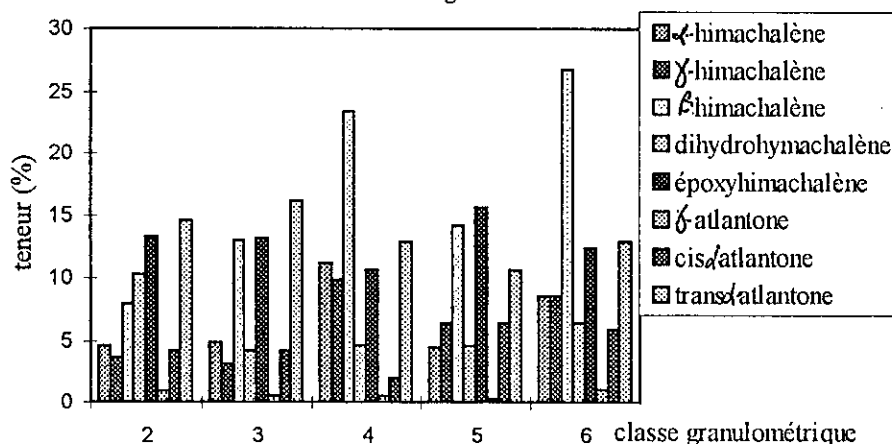
Classe	Ouverture des tamis (mm)	pourcentage massique
1	supérieure à 7,925	2
2	7,925 - 6,680	3
3	6,680 - 4,699	5
4	4,699 - 2,794	10
5	2,794 - 1,600	30
6	inférieure à 1,600	50
7	mélange des classes précédentes	100

TABLEAU N°II.7: INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS

Essai n°	Classe	Rendement en %
E 16	2	0,99
E 17	3	1,26
E 18	4	1,62
E 19	5	2,11
E 20	6	2,92
E 6	7	2,82

Nous constatons, en effet que l'augmentation de la surface de contact solvant-solide entraîne une amélioration du rendement en concrète. L'extraction avec le mélange non tamisé donne un bon rendement vu qu'il contient environ 50% de petites particules et 10% de grosses particules. L'analyse chromatographique montre, histogramme II.3, qu'il y a une disparité dans la composition, les fines particules libèrent plus facilement les composés oxygénés tel que l'époxyhimachalène. Pour la suite des essais, nous utiliserons la sciure non tamisée.

Histogramme II.3: Variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas, extraction à l'hexane; influence de la granulométrie.



Nous pouvons conclure que la variation individuelle des paramètres a permis d'établir que l'optimum en rendement en concrète [12] est obtenu pour un temps de contact de trois heures, une répartition du végétal sur trois plateaux, un rapport de 0,450kg de sciure pour 9l de solvant. Le meilleur rendement est alors de 3,05%.

Dans cette série d'essais nous n'avons pu évaluer que les effets de chaque paramètre; lors de la planification des expériences selon le plan 2^n , nous allons évaluer également les effets conjugués des paramètres entre eux. Nous pouvons toutefois faire la remarque suivante: les différentes variations de rendement restent faibles car elles sont de l'ordre de l'erreur expérimentale ce qui ne permet d'avoir qu'une appréciation relative sur l'influence des paramètres.

II.1-4.2 PLANIFICATION DES EXPERIENCES [5,11,12]

La planification d'expériences a pour but de structurer judicieusement les expériences de telle sorte qu'à partir d'un petit nombre d'expériences, il soit possible de tester l'existence (présence ou absence) de l'effet de divers facteurs.

L'objectif du plan est de permettre l'élaboration d'un modèle mathématique, souvent formel, moyennant le minimum d'essais. Le plan le plus utilisé est le plan factoriel à deux niveaux, un tel plan nécessite 2^n essais correspondant au total des combinaisons des deux niveaux des n variables; lorsque le nombre de variables devient supérieur ou égal à quatre, le nombre d'essais à réalisés devient très rapidement important ($2^5=32$).

Nous cherchons alors à diviser le plan d'expériences en bloc d'essais comprenant le même nombre d'essais, ceux-ci étant judicieusement répartis dans le domaine de telle manière que chaque bloc ait le même poids. C'est le principe du découpage en plans factoriels partiels 2^{n-p} p étant l'ordre de réduction du plan [13]. Ainsi si nous choisissons comme variable l'humidité, la surface d'échange, le temps de contact, le rapport volume de solvant/masse du végétal et la répartition sur des plateaux on a $n = 5$; nous utiliserons dans ce cas, la procédure de découpage avec $p = 2$, ce qui nous permettra d'expérimenter selon deux blocs avec $2^3 = 8$ essais pour chaque bloc.

Dans le premier bloc, nous choisirons comme variables les trois premières citées et pour le deuxième les trois dernières. Les essais réalisés au cours du premier bloc ont été effectués avec de la sciure qui a subi un traitement mécanique supplémentaire à savoir le broyage et a été humidifiée volontairement, de ce fait les rendements en concrète obtenus sont faibles, ces essais ne feront pas alors l'objet de l'évaluation qualitative car ils ne seront pas retenus pour l'optimisation du procédé.

Dans le deuxième bloc, les essais réalisés regroupent les paramètres les plus importants, en fait il résume bien les essais les plus importants, nous évaluerons alors dans ce cas la qualité des différentes concrètes obtenues.

II.1-4.2-1 TRAITEMENT MATHEMATIQUE

Afin de simplifier l'écriture de toutes les combinaisons, il faut définir un nouveau système de coordonnées en prenant pour origine le point d'intersection des valeurs moyennes entre les deux niveaux de chaque variable.

Si x_{ii} est la valeur inférieure de la variable x_i et x_{is} sa valeur supérieure, nous définissons la variable réduite X_i par la relation suivante:

$$X_i = \frac{x_i - (x_{ii} + x_{is}) / 2}{(x_{is} - x_{ii}) / 2} \quad (5)$$

Le domaine expérimental est transformé en un hypercube centré à l'origine et dont les sommets ont pour coordonnées les valeurs ± 1 , ce qui facilite beaucoup le calcul des coefficients du modèle mathématique qu'on va choisir comme une fonction polynomiale du premier ordre par rapport à X_i [13].

Le modèle s'écrit sous la forme suivante:

$$R_c = a_0 + \sum_i a_i \cdot X_i + \sum_{i, j} a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i, j, k} a_{ijk} \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_k \quad (6)$$

Si le modèle du premier ordre s'avère inadéquat, on peut chercher à le représenter par un modèle du second ordre par rapport à X_i . Pour estimer les nouveaux coefficients du modèle il faut faire de nouvelles expériences. Nous utilisons dans ce cas le modèle composite rotatable qui nécessite $2n$ expériences supplémentaires, ces essais auront pour coordonnées $\pm \alpha$ et les autres seront nulles avec $\alpha = (2^n)^{1/4}$, cette valeur garantit que le modèle est rotatable et donne lieu à une très faible erreur.

Le modèle établi permettra d'évaluer l'effet simple de chaque facteur ainsi que les interactions entre facteurs, les tests statistiques permettront de retenir ou de négliger ces effets ainsi que la validité du modèle retenu [14-22]. Nous ne donnerons pas les détails des calculs de l'analyse de la variance, nous renvoyons le lecteur à la bibliographie citée. Toutefois nous signalons que nous avons utilisé la procédure des essais non répétés, l'erreur expérimentale est évaluée au point central du cube, nous admettons que l'erreur est la même en tout point du cube; elle est indépendante du modèle puisqu'elle est obtenue à partir d'observations répétées. Nous utiliserons le test de Student pour évaluer les coefficients du modèle et le test de Fisher pour vérifier la validité du modèle.

Le calcul des coefficients du modèle se fait par la méthode des moindres carrés, ils s'obtiennent par la résolution du système d'équations suivant pour un modèle du premier ordre:

$$a_0 = \sum_{i=1}^8 \frac{R_{ci}}{8}, \quad a_j = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{ji} \cdot R_{ci}}{8} \quad (7)$$

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^8 \frac{X_{ik} \cdot X_{jk} \cdot R_{ci}}{8}, \quad a_{123} = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{1i} \cdot X_{2i} \cdot X_{3i} \cdot R_{ci}}{8} \quad (8)$$

L'effet individuel ou d'interaction est le double du coefficient lui correspondant dans le polynôme en valeur absolue.

II.1-4.2.2 EXPERIMENTATION

Les essais du premier bloc ont été réalisés en utilisant 450g de sciure répartis sur trois plateaux et un volume de solvant de 9l; les valeurs des paramètres ainsi que les rendements en concrète sont donnés dans le tableau II.8.

TABLEAU II.8: RENDEMENT EN CONCRETES DE BOIS DE CEDRE DEL'ATLAS EN FONCTION DE L'HUMIDITE, DE LA SURFACE D'ECHANGE ET DU TEMPS DE CONTACT

Essai	Variables réelles			Variables réduites			R _c %
	x ₁ (h)	x ₂ (m ²)	x ₃ (%)	X ₁	X ₂	X ₃	
E 20	1	2,919	35,1	-1	-1	+1	0,13
E 21	3	5,525	35,1	+1	+1	+1	1,10
E 22	1	5,525	35,1	-1	+1	+1	0,54
E 23	3	2,919	35,1	+1	-1	+1	0,20
E 24	1	2,919	13,3	-1	-1	-1	0,80
E 25	3	5,525	13,3	+1	+1	-1	1,74
E 26	1	5,525	13,3	-1	+1	-1	0,99
E 27	3	2,919	13,3	+1	-1	-1	0,27

Les essais E 28 à E 30 sont les essais répétitifs au point central, ils donnent une erreur quadratique moyenne de $3,04 \cdot 10^{-3}$.

Le modèle obtenu est:

$$R_c = 0,72 + 0,11X_1 + 0,37X_2 - 0,23X_3 + 0,22X_1X_2 - 0,05X_1X_3 - 0,04X_2X_3 - 0,10X_1X_2X_3 \quad (9)$$

Nous pouvons classer les effets par ordre décroissant:

$$E(A) > E(H) > E(t,A) > E(t) > E(t,H,A) > E(t,H) > E(H,A)$$

et mettre en évidence l'effet certain de la surface d'échange.

Nous pouvons alors négliger les deux derniers effets et le modèle peut s'écrire:

$$R_c = 0,72 + 0,11X_1 + 0,37X_2 - 0,23X_3 + 0,22X_1X_2 - 0,10X_1X_2X_3 \quad (10)$$

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

Les conditions opératoires pour le second bloc, choisies selon le plan factoriel 2^n , n étant le nombre de variables qui sont le temps de contact, le nombre de plateaux supportant la sciure et le rapport de la masse de sciure au volume de solvant. La granulométrie ne sera pas prise en considération car, comme nous l'avons vu bien que les fines particules donne de bons rendements en concrète, leur mélange permet d'éviter les problèmes de colmatage et d'avoir une bonne pénétration du solvant. Les valeurs des différents paramètres opératoires seront portées sur le tableau II.9. L'essai E 31 est le point central du cube représentant les essais planifiés.

Le bois utilisé dans cette série d'expériences a une humidité de 9,5%.

TABLEAU II.9: VALEURS DES PARAMETRES OPERATOIRES POUR L'EXTRACTION DES CONCRETES DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS A L'HEXANE.

Paramètres	t (h)	v/m(l/kg)	r	X ₁	X ₂	X ₃
Essai n°						
E 32	3	30/1	3	+1	+1	+1
E 33	3	30/1	1	+1	+1	-1
E 34	3	20/1	1	+1	-1	-1
E 35	3	20/1	3	+1	-1	+1
E 36	2	30/1	3	-1	+1	+1
E 37	2	30/1	1	-1	+1	-1
E 38	2	20/1	1	-1	-1	-1
E 39	2	20/1	3	-1	-1	+1

Les différents rendements sont portés sur le tableau ^{II}10.

Le modèle obtenu dans ce cas est:

$$R_c = 2,82 + 0,092X_1 - 0,056X_2 + 0,175X_3 + 0,030X_1X_2 + 0,013X_1X_3 + 0,083X_2X_3 - 0,005X_1X_2X_3 \quad (11)$$

Les effets sont classés selon l'ordre suivant:

$$E(r) > E(t) > E(r, v/m) > E(v/m) > E(t, v/m) > E(t, r) > E(t, r, v/m)$$

Là également l'effet primordiale est celui qui tient compte de l'échange solide liquide.

Pour cette série d'essais l'erreur quadratique moyenne est plus faible que pour la série précédente, elle est de $6 \cdot 10^{-4}$; nous pouvons alors d'après les tests statistiques négliger les trois derniers effets et le modèle devient:

$$R_c = 2,82 + 0,09 X_1 - 0,06 X_2 + 0,18 X_3 + 0,08 X_2 X_3 \quad (12)$$

L'écart entre le modèle et les résultats expérimentaux, évalué au point central du cube (de coordonnées 0, -0,2, 0; $R_c=2,79\%$) est de 1,5%, valeur équivalente à l'erreur expérimentale pour cette série d'expériences.

L'optimum en rendement obtenu avec ce modèle (3.15%) est un sommet du cube, c'est un temps de contact de 3h une répartition sur trois plateaux et un rapport de 450g de sciure/9l d'hexane.

Il est à noter que les faibles rendements obtenus avec la première série d'essais sont dus essentiellement au traitement mécanique de broyage qu'a subi la sciure en vue d'augmenter sa surface d'échange. En effet une perte en concrète a lieu, car cette dernière adhère aux parois du broyeur. Un essai réalisé avec les mêmes conditions expérimentales optimales du bloc 2 a conduit à un rendement de 2,96%.

L'étude de la modélisation à l'aide du plan d'expériences factoriel a permis de mettre en évidence les effets les plus importants sur le rendement, il s'agit de la surface d'échange et de la répartition dont l'influence certaine est sur le contact intime solide solvant. Aussi l'utilisation d'une technique qui favoriserait ce contact donnerait certainement de meilleurs résultats que dans le cas de l'extraction statique, nous testerons alors l'extraction par circulation continue de solvant pur.

II.1-4.2-3 EVALUATION QUALITATIVE DES CONCRETES

Les valeurs des propriétés physico-chimiques des différents extraits, portées dans le tableau II.10, montrent que si nous évaluons une propriété moyenne pour les différents essais, les écarts types; les coefficients de variations dus à l'expérience sont relativement faibles. Cela laisse supposer que la qualité de la concrète varie peu d'un essai à un autre.

TABLEAU II.10: RENDEMENTS ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.

Essai n°	n_d^{20}	d_s^{20}	I_A	T.C.E.	R_c
E 31	1,5136	1,0124	19,1	26,8	2,79
E 32	1,5096	1,0091	16,0	26,5	3,15
E 33	1,5098	1,0098	14,3	26,6	2,62
E 34	1,5156	1,0170	13,7	26,8	2,83
E 35	1,5168	1,0172	15,7	27,6	3,05
E 36	1,5178	1,0331	15,9	27,8	2,89
E 37	1,5102	1,0132	17,8	26,9	2,39
E 38	1,5104	1,0066	17,4	27,4	2,74
E 39	1,5150	1,0266	16,4	27,3	2,89
valeurs moyennes	1,5152	1,0161	16,3	27,1	2,82
écart type x 100	0,13	0,21	56,5	15,8	8,67
coefficient de variation en %	0,08	0,21	3,46	0,59	3,07

L'analyse qualitative des grandeurs globales de la concrète ne permet donc pas, à elle seule, de conclure sur l'influence exacte des paramètres opératoires, l'analyse chromatographique de la

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

partie volatile permettra de mieux apprécier cette qualité, nous donnons les teneurs de quelques constituants dans le tableau II.11.

Nous comparons alors les coefficients de variations dus à l'analyse et ceux dus à l'expérience. Ainsi nous remarquons les écarts importants qui existent lorsque nous faisons varier les conditions opératoires d'extraction sur la composition de la fraction volatile de la concrète. D'où la nette influence des conditions opératoires sur la teneur en α -himachalène, dihydrohimachalène, époxyhimachalène et trans α -atlantone.

Nous pouvons donc affirmer que les conditions opératoires influent peu sur le rendement et les propriétés globales de la concrète mais cette influence est plus marquée si nous nous intéressons à la composition de la partie volatile des différents extraits récupérés.

Toutefois il faut signaler que si nous comparons deux extraits obtenus, l'un à partir de sciure fraîchement coupée et l'autre à partir de sciure stockée au moins six mois, dans exactement les mêmes conditions opératoires, nous constatons en comparant les essais E 4, E 28; E 6, E 24; E 10, E 23 et E 14, E 25 que bien que le rendement soit le même, la composition de la fraction volatile est fortement influencée.

TABLEAU II.11: COMPOSITION DE LA PARTIE VOLATILE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN OBTENUE LORS DE LA PLANIFICATION DES EXPERIENCES ET COEFFICIENT DE VARIATION DU A L'ANALYSE (C.V.)_{exp.}

Constituants	Essai n°									
	E31	E32	E33	E34	E35	E36	E37	E38	E39	(CV) _{j exp}
α -himachalène	0,3	1,1	0,6	0,8	0,8	0,6	0,4	0,4	0,5	42,8
γ -himachalène	0,2	0,7	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,7	0,6	9,2
β -himachalène	0,6	--	--	--	1,5	1,1	0,9	--	1,5	11,9
7,8-déhydroaryl-himachalène	4,7	7,5	4,3	8,2	4,9	3,4	3,4	6,2	5,7	50,5
époxyhimachalène	19,6	9,5	7	19,1	15,7	17,5	21,7	15,1	18,9	115,5
γ -atlantone	1,7	0,7	0,5	0,7	1,4	1,5	1,5	0,9	1,3	16,5
cis α -atlantone	0,7	0,3	0,5	0,7	0,7	0,5	0,4	0,3	0,6	5,2
trans α -atlantone	14,1	3,0	6,8	5,1	7,6	9,4	11,4	4,2	5,4	167,2

II.1-4.3 LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES ET LES LAVAGES

II.1-4.3-1 LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES

Pour une éventuelle amélioration du rendement en concrète de bois de cèdre de l'Atlas, nous avons soumis la charge végétale à plusieurs extractions successives dans le but de déplacer l'équilibre. Pour cette série d'essais, nous avons utilisé le même lot d'échantillon que pour le paragraphe II. 2-4.1. Cette opération consiste à mettre en contact une charge végétale en contact avec plusieurs charges de solvant pur durant un laps de temps précis. Ainsi nous

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

avons mis en contact 450g de sciure non tamisé placée sur un seul plateau avec 3 X 9l de solvant durant 3 X 1h dans un premier temps et avec 6 X 9l de solvant durant 6 X 1/2h dans un deuxième temps. Les résultats sont portés dans le tableau II.12.

La comparaison des rendements en concrète obtenus en trois heures avec un volume de solvant, ou en trois fois une heure avec trois volumes de solvant ou six fois une demi heure et six volumes de solvant permet de dire que le rendement n'est amélioré que de 13,1% dans le premier cas et de 13,8% dans le deuxième cas.

Les analyses chromatographiques donnent les compositions des fractions volatiles des trois premiers extraits, les extraits suivants ont une partie volatile négligeable donc l'analyse n'a pu être réalisée. Les résultats de l'analyse sont portés dans le tableau II.13.

TABEAU II.12: INFLUENCE DES EXTRACTIONS SUCCESSIVES SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN

Essai E 40			Essai E 41		
Extraction d'1h	R _c en %	R _c global %	Extraction d'1/2h	R _c en %	R _c global%
1	1,82	1,82	1	1,44	1,44
			2	0,84	2,28
2	0,89	2,72	3	0,25	2,53
			4	0,24	2,77
3	0,47	3,19	5	0,22	2,99
			6	0,22	3,21

TABEAU II.13: COMPOSITION DES FRACTIONS VOLATILES DES EXTRAITS RECUPERES LORS DES EXTRACTIONS SUCCESSIVES EFFECTUEES SUR LA MEME CHARGE VEGETALE

Extraction Constituants	Essai E 40			Essai E 41		
	1	2	3	1	2	3
α-himachalène	8,8	8,8	4,2	13,0	13,9	4,2
γ-himachalène	5,3	7,8	1,1	7,7	10,0	2,9
β-himachalène	22,0	13,1	1,7	31,3	29,7	4,3
7,8-déhydro- arylhimachalène	1,7	2,1	3,7	1,7	2,2	3,6
époxyhimachalène	8,1	10,9	22,4	6,8	7,3	15,3
γ-atlantone	1,5	0,6	1,0	2,4	0,7	0,7
cis α-atlantone	2,4	2,4	3,6	2,3	2,1	3,3
trans α-atlantone	14,0	11,3	13,2	9,5	6,2	10,4

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

D'autre part, l'analyse chromatographique montre que les extraits obtenus par les deux premières extractions, dans les deux cas sont riches en himachalènes; lors de la troisième extraction, nous observons une chute importante de leur teneur; par contre, la teneur en cétones varie peu; alors que celle de l'époxyhimachalène augmente avec le nombre d'extractions. La composition d'un extrait est donc plus influencée par le nombre d'extractions que par la durée de celles-ci.

Ce résultat a permis d'envisager l'utilisation d'une technique d'extraction où la sciure de bois sera perpétuellement en contact avec du solvant pur. Cette technique, appelée extraction avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée sera présentée dans le paragraphe II.5.

II.1-4.3-2 LES LAVAGES

Cette série d'expériences a été réalisée avec une sciure de bois de taux d'humidité de 10%. Le temps de contact a été fixé à trois heures et pour chacun des essais nous avons utilisé 100g de sciure et 2l de solvant. Une fois le temps écoulé, nous récupérons le solvant chargé et nous soumettons la sciure en contact avec une nouvelle charge de solvant, comme pour les extractions successives mais durant un temps plus court. A la fin de l'opération, nous envoyons de la vapeur d'eau pour récupérer le solvant qui adhère à la plante et aux parois. Les différents résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.14.

TABLEAU II.14: OPTIMISATION DES TEMPS DE LAVAGE

Essai n°	extraction		1 ^{er} lavage		2 ^{ème} lavage	
	Temps(h)	R _c (%) moyen	Temps(h)	R _c (%) moyen	Temps(h)	R _c %
E 42	3	3,56	1/4	0,35	-	-
E 43			1/2	0,49	1/4	0,59
E 44					1/2	0,18
E 45					1	0,33
E 46			1	0,26	-	-

Le tableau II.14 montre que si nous effectuons un premier lavage d'une demi heure on améliore le rendement en concrète de 13,7% et en utilisant un deuxième lavage d'un quart d'heure le rendement après le premier lavage est amélioré de 13,8%; soit une amélioration globale pour les deux lavages de 29%.

Des lavages supplémentaires ne sont pas nécessaire car la teneur en éléments volatils devient faible et l'analyse impossible. La comparaison de la composition des différents extraits obtenus lors de l'essai E 44, donnée dans le tableau II.15, conduit aux mêmes conclusions que pour les extractions successives, à savoir que les premiers extraits sont les plus riches en éléments volatils notamment en sesquiterpènes. Lorsque nous envoyons de la vapeur d'eau en fin d'opération, nous récupérons 450ml de solvant, les pertes en solvant sont alors évaluées à 4,44%.

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

Si nous comparons les résultats obtenus lors des extractions successives et ceux obtenus en effectuant des lavages, nous observons que pour la même quantité de solvant (E 40 et E 44), l'amélioration du rendement est plus importante et le gain énergétique sera plus important dans le cas des lavages car le solvant utilisé pour le deuxième lavage sera utilisé pour le premier lavage et celui-ci sera utilisé pour l'extraction sans subir de distillation.

TABLEAU II.15: COMPOSITION DES EXTRAITS OBTENUS LORS DE L'ESSAI E 44

Extraits Constituants	Extraction	1 ^{er} lavage	2 ^{ème} lavage
α -himachalène	12,34	10,42	6,42
γ -himachalène	8,55	6,90	2,09
β -himachalène	23,25	16,41	9,90
7,8-déhydroarylhimachalène	0,36	1,63	5,27
époxyhimachalène	8,84	11,16	2,04
γ -atlantone	0,54	0,55	2,10
cis α -atlantone	1,03	1,18	2,08
trans α -atlantone	7,44	8,48	9,99

En tenant compte de ces résultats et pour utiliser le moins de solvant possible pour une charge végétale donnée, nous avons mis en oeuvre un procédé qui fonctionne en semi-continu et sur le principe du soxhlet, mais pour lequel plusieurs paramètres seraient maîtrisables tels le débit de solvant, la température de l'extraction..., nous appelons ce procédé, un procédé d'extraction à lit fixe avec circulation continue de solvant pur que nous développerons au paragraphe II.5.

II.2 COMPARAISON DE LA SELECTIVITE DES SOLVANTS [23]

L'extraction par solvants volatils est couramment utilisée, la mise en oeuvre des solvants et leur choix reposaient initialement sur des observations empiriques; celles-ci étant essentiellement liées à la qualité odorante des produits obtenus.

Depuis l'avènement des techniques analytiques performantes nous pouvons comparer la composition des différents extraits et l'efficacité extractive d'un solvant à ses caractéristiques physico-chimiques.

Lors de l'extraction, sont mis en jeu des mécanismes diffusionnels sur lesquels vont intervenir différentes caractéristiques physico-chimiques du solvant. Donnerons-nous alors dans le tableau II.16 les différentes propriétés physico-chimiques des solvants utilisés [2, 3, 24].

Notons que l'alcool et l'acétone s'enrichissent en eau au cours de l'extraction et perdent de ce fait une partie de leur pouvoir solvant; l'avantage technique de l'emploi des hydrocarbures par rapport à celui des alcools et de l'acétone est considérable. La réduction des apports de chaleur est

une des conditions essentielles de la bonne qualité des extraits. Les éthers éthyliques sont inflammables et toxiques, ils se peroxydent à l'air, ce qui rend dangereuse leur distillation; ils sont très peu sélectifs et ne sont utilisés aujourd'hui que pour des essais de laboratoire.

TABLEAU II.16: CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLVANTS

Solvant	n-hexane	CH ₂ Cl ₂	Ethanol	Ether	Acétone
Masse moléculaire	86,18	84,93	46,07	74,12	58,08
d ₄ ²⁰	0,6603	1,3266	0,7893	0,7147	0,7920
volume molaire (cm ³ /mole)	130,5	64,0	58,4	--	--
solubilité g/100ml à 20°C - dans l'eau	0,07	1,63	misc.	ins.	misc.
- de l'eau dans le solvant	0,007	0,32	misc.	ins.	misc.
tension superficielle (dynes/cm ²) à 20°C	18,4	28,2	22,3	--	--
viscosité (centipoises) à 20°C	0,326	0,425	1,200	0,0085	0,0085
température d'ébullition sous 760mmHg (°C)	68,7	40,7	78,3	34,6	56,5
chaleur de vaporisation (cal/g)	84,1	78,7	202,1	83,85	122,7
paramètre de solubilité	7,24	9,90	12,98	--	--
chaleur spécifique(cal/g °C)	0,520	0,290	0,580	0,473	0,538
coût F.F/l en 1989	11,75	18,70	13,80	--	--

L'étude comparative menée par CU [3] sur plusieurs matières premières végétales et plusieurs solvants a montré que le choix d'un solvant est délicat car nous nous trouvons confrontés à deux objectifs, l'un quantitatif et l'autre qualitatif. En effet, l'emploi d'un solvant à large spectre de solubilisation en phase d'extraction conduit certes à des rendements élevés mais à des produits peu appréciés des professionnels car d'une odeur peu typique et peu puissante d'une part, difficile à utiliser d'autre part en raison de leur coloration et de la présence de composés tiers au comportement incertain en formulation. Leur utilisation implique un traitement secondaire pour éliminer les composés non odorants (indésirables) tels que les pigments, sucres et autres produits de dégradation. A l'inverse, nous pouvons choisir un solvant très sélectif qui donnera un faible rendement d'extraction mais un produit fortement concentré en composés volatils.

Outre l'aspect de solubilisation, le solvant doit être considéré par rapport à ses propriétés de diffusion à l'intérieur des tissus végétaux, et cela d'autant plus lorsque les molécules odorantes sont, non pas produites sur la surface externe, mais dans des cellules diffuses à l'intérieur de la matière végétale. Cette démarche nous amène à une discussion sur le choix du solvant par rapport à plusieurs critères de sélection. Pour cela CU [3] a considéré les différents mécanismes intervenant dans l'extraction solide-liquide et a analysé les caractéristiques physico-chimiques concernées que nous résumons dans ce qui suit.

a) Le pouvoir de solubilisation et la capacité extractante

Le pouvoir de solubilisation est rattaché à ses caractéristiques moléculaires notamment sa polarité et son hydrophilie. Nous devons également tenir compte du paramètre de solubilité défini par HANSEN [25,26].

La capacité extractante est liée à la capacité de pénétration dans le végétal, à la capacité de diffusion, à la solubilisation proprement dite et au transfert de matière.

La capacité de pénétration dans la matière végétale est liée à la tension superficielle et à la viscosité. En effet, la faible tension superficielle d'un liquide dans lequel est immergé une matière solide poreuse, tel un substrat végétal, permet un bon mouillage des pores, d'autant plus s'ils sont de petites dimensions; d'où une pénétration efficace du liquide. Si la viscosité du liquide est peu élevée, il bénéficiera en outre d'un bon écoulement dans les pores et circulera aisément dans les interactions cellulaires. Ainsi nous remarquons que l'hexane a les plus faibles valeurs de tension superficielle et de viscosité. CU a classé les solvants selon leur capacité de pénétration comme suit:

hexane > T.T.E. et dichlorométhane > benzène > éthanol et méthylfurane.

La capacité de diffusion des solvants dans les matières végétales est corrélée à la viscosité cinématique. La diffusion dans un système multiphasique est complexe car elle n'est pas régie par un simple équilibre de la viscosité au sein du milieu [27]. LILEY et coll. [28] utilisent l'équation de Stokes-Einstein pour calculer le coefficient de diffusion de A dans B en phase liquide:

$$D_{AB} = \frac{RT}{6\eta_B r_A} \quad (13)$$

où R est la constante universelle des gaz, T la température exprimée en K, η_B la viscosité du solvant B et r_A le rayon d'une molécule de soluté A.

Le coefficient de diffusion des solvants dans la matière végétale est impossible à calculer selon ce modèle mathématique car les matières végétales sont des corps complexes et hétérogènes pour lesquels on ne dispose pas de constantes physico-chimiques. En effet, la diffusivité n'est pas uniquement liée aux propriétés des corps diffusant mais aussi à celles des corps dans lequel s'effectue la diffusion.

En ce qui concerne la diffusivité d'un solvant dans une matière végétale, KRASUK et coll. [29] rapportent qu'elle dépend de certains facteurs internes telles que l'épaisseur et la taille des particules, leur teneur en eau et en huile... VAN DER BROCK et coll. [30] ajoutent à ceux-ci des facteurs mécaniques externes tels que le broyage ou le laminage qui améliore la diffusion du solvant. SPIRO et coll. [31] en 1990 ont également étudié la vitesse de diffusion de quelques solvants dans une particule de gingembre, ainsi que la cinétique d'extraction du G-gingérol en présence de quatre solvants. Cependant nous pouvons dire que le coefficient de diffusion étant lié à sa viscosité, la vitesse de diffusion de l'hexane sera la plus importante pour un végétal donné. Nous reviendrons sur les phénomènes de diffusion lors de l'étude du transfert de matière au chapitre III.

Le transfert de matière est caractérisé par son coefficient de transfert de masse qui est un paramètre déterminant pour estimer l'efficacité d'une extraction. Cependant dans le cas de l'extraction en présence de matières végétales, la dynamique du fluide externe (solvant) a peu d'effet

sur le transfert de masse, la diffusivité est le facteur principal sur le rendement et la cinétique de transfert de masse. Toutefois le coefficient de transfert de masse peut être amélioré par la convection naturelle. L'étape de transfert étant l'ultime, le pouvoir de solubilisation et la diffusivité sont deux voies potentielles pour atteindre les molécules cibles. L'éthanol utilise la première et l'hexane la deuxième, le dichlorométhane l'une ou l'autre.

b) La sélectivité

Le rendement brut d'extraction n'est pas l'objectif principal de l'exploitation des plantes aromatiques, mais celui en composés odorants; il faut donc s'intéresser à la sélectivité des solvants à travers l'analyse de leurs rendements vis à vis des différentes classes chimiques des molécules volatiles.

La sélectivité d'un solvant peut être appréciée en jugeant de sa sélectivité avec lequel un composé désiré est extrait, et de son coefficient de partage entre les deux phases résultant de l'extraction. Dans la sélectivité d'un solvant trois composantes interviennent, une de dispersion, une de polarité et l'autre de liaisons hydrogènes; la miscibilité eau/solvant est également un facteur important intervenant dans la sélectivité. Car les matières végétales contiennent toujours de l'eau libre, même à l'état sec (humidité). Si la teneur en eau est élevée une co-extraction eau/solvant a lieu (cas de l'éthanol). Elle conduit à une faible sélectivité car il y a entraînement d'une forte charge soluble dans l'eau. Il apparaît clairement que les trois solvants ayant la plus grande solubilité dans l'eau (éthanol, acétone et dichlorométhane) sont les moins sélectifs vis à vis des composés volatils. La solubilité de l'eau dans le solvant doit également être faible vis à vis de la sélectivité car elle se traduit par un entraînement des molécules hydrosolubles qui augmentent la charge inodorante de la concrète. Pour les sept solvants étudiés par CU [3], la comparaison de ce critère et de la sélectivité révèle qu'elle intervient de façon moins marquée que la solubilité du solvant dans l'eau. En effet le dichlorométhane est nettement plus sélectif que le benzène et l'hexane.

L'identité de polarité, définie comme l'aptitude relative d'une molécule à s'engager dans des interactions avec d'autres molécules de polarité voisine, entre un soluté et un solvant conduit à une solubilisation maximale du soluté. Elle doit permettre de dissoudre les différents groupes chimiques des composés odorants, et éviter l'entraînement de composés tiers sans intérêt olfactif. Nous notons que les solvants moins polaires (hexane) ont une bonne sélectivité pour les composés volatils. En plus de toutes ces considérations, il faut également tenir compte des données énergétiques qui entrent en considération pour situer le coût énergétique de leur mise en oeuvre.

CU conclut que la sélectivité ne peut être le seul élément déterminant. Le choix sera un compromis entre la sélectivité et la capacité extractante. Il est donc impossible de prétendre avoir trouvé le solvant optimal tant que l'efficacité de l'ensemble des solvants potentiels répondant à l'application considérée n'a pas été expérimentalement évaluée.

Nous avons déjà signalé que la structure du solide a un rôle prépondérant lors de l'extraction. En effet, le système se comporte comme un système ternaire: le support inerte, le solvant et les composés extractibles dont la composition varie jusqu'à ce qu'il y ait équilibre entre les phases liquide-solide et liquide-liquide. A cet effet, pour apprécier l'interaction entre le solvant et la structure végétale, nous avons pratiqué des observations microscopiques sur le bois. Aussi nous observons sur les figures II.5 les nombreux canaux dans lesquels circulent le solvant pour extraire les composés extractibles, nous voyons donc leur répartition uniforme.



Figure II.5: aspects microscopiques de la structure du bois de cèdre de l'Atlas

Toutes ces considérations prévoient que l'hexane serait le solvant approprié pour l'extraction de concrète de bois de cèdre, mais il faut toujours lorsque c'est possible faire appel à l'expérience. Nous avons alors mené une étude similaire sur la sciure de bois de cèdre de l'Atlas avec l'hexane, le dichlorométhane et l'éther diéthylique à l'échelle laboratoire dans un réacteur statique avec les conditions opératoires établies au paragraphe II.2-4. Ainsi 100g de sciure de bois d'humidité de 10% sont mis en contact avec deux litres de solvant, le tableau II.17 regroupe les rendements ainsi que les propriétés physico-chimiques des différents extraits obtenus. Pour cette série d'essais nous avons également évalué la solubilité de l'extrait dans l'alcool éthylique à 90%. La composition de la partie entraînable à la vapeur d'eau est donnée dans le tableau II.18.

TABLEAU II.17: RENDEMENTS ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES CONCRETES DU BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN

Essai	Extraits	R _c %	Propriétés physico-chimiques				
			T.C.E %	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	I _a	S
E 40	à l'hexane	3,56	26,4	1,0251	1,5134	13,53	1,5
E 45	à l'éther	7,48	52,7	1,0210	1,5012	27,95	3,0
E 47	au dichlorométhane	3,51	7,4	1,0107	1,5156	21,17	11,0

L'essai E 46 a été réalisé avec de la sciure de bois présentant une humidité de 7,5% l'extrait à l'éther a donné un rendement en concrète de 9,76%; cela confirme une fois de plus que la vérification de l'humidité pour chaque essai est nécessaire.

TABLEAU II.18: COMPOSITION DE LA FRACTION VOLATILE DES CONCRETES DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS

Constituants	E 40	E 45	E 47
α -himachalène	2,33	0,36	1,45
γ -himachalène	12,19	6,89	3,41
β -himachalène	26,41	6,48	22,88
Dihydrohimachalène	1,09	0,66	2,03
Epoxyhimachalène	8,00	11,14	5,61
γ -atlantone	1,48	2,57	1,22
cis α -atlantone	0,12	0,40	0,03
trans α -atlantone	5,54	12,17	6,77

La comparaison de la composition chimique, bien que partielle car elle ne tient pas compte des composés non identifiés dont la composition varie d'un extrait à un autre, sera basée essentiellement sur la comparaison des quantités de sesquiterpènes composés les plus volatils de la fraction. De là nous retrouvons le résultat déjà établi par CU à savoir que l'hexane est le meilleur solvant, il présente la meilleure sélectivité pour les composés volatils.

Il semble donc qu'un solvant apolaire soit le plus approprié à l'extraction de concrète de bois de cèdre de l'Atlas. L'éther éthylique à cause de sa grande volatilité et de risque de toxicité ne sera pas utilisé dans la suite de nos travaux, sa grande capacité d'extraire les éléments volatils en fait un bon solvant de laboratoire. Aussi pour palier à la difficulté d'approvisionnement d'hexane sur le marché national; nous avons pensé à la mise en oeuvre d'un solvant d'extraction issu directement d'une fraction pétrolière algérienne: l'essence légère.

II.3 MISE EN OEUVRE D'UN SOLVANT D'EXTRACTION [32]

Les fractions pétrolières, recueillies après distillation d'une essence légère de type S.R.30 ayant pour intervalle d'ébullition 26-84°C, ont été utilisées pour l'extraction des concrètes de bois de cèdre de l'Atlas. Les essais ont été réalisés à l'échelle laboratoire dans un soxhlet de capacité de 500ml. Les essais effectués dans un soxhlet (ou dans l'installation à circulation continue de solvant pur) sont des processus dynamiques, les équilibres de concentration n'ont pas le temps de s'établir. Toutefois au fur et à mesure du traitement, le solvant entraîne les composés extractibles. Aussi estimons nous que dans cet appareil, nous pouvons atteindre le maximum de matières extractibles pour une fraction donnée. Toutefois cela ne pourrait être le critère de comparaison, nous procéderons à chaque fois à l'évaluation de quelques propriétés physico-chimiques et à l'analyse chromatographique de la partie volatile de chaque fraction.

II.3-1 FRACTIONNEMENT DE L'ESSENCE LEGERE

L'essence a été fractionnée à l'échelle laboratoire en différentes combinaisons de points initiaux et finaux d'ébullition. Chaque fraction récupérée a été évaluée en déterminant sa densité, son indice de réfraction et sa teneur dans la fraction mère; ces valeurs sont portées dans le tableau II.19.

TABLEAU II.19: CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES FRACTIONS PETROLIERES

Température d'ébullition°C	d_4^{20}	n_D^{20}	% volumique
26-40	0,6042	1,3613	37,50
26-45	0,6144	1,3642	52,00
26-50	0,6193	1,3691	65,00
26-55	0,6203	1,3693	75,00
26-60	0,6304	1,3723	83,00
26-84	0,6461	1,3742	100,00
40-60	0,6480	1,3723	45,50
40-70	0,6512	1,3741	54,50
40-84	0,6614	1,3791	62,50
45-55	0,6485	1,3723	23,00
45-70	0,6537	1,3741	40,00
50-70	0,6629	1,3784	27,00
55-84	0,6771	1,3868	25,00
60-84	0,6814	1,3868	17,00
70-84	0,6905	1,3922	8,00

II.3-2 EXTRACTION DES CONCRETES

30g de sciure de bois de cèdre de l'Atlas ayant une humidité de 9,25% sont soumis à extraction, l'évolution du rendement avec le temps, pour chaque fraction pétrolière a été suivie (les courbes sont données en annexe 1). Nous avons constaté dans tous les cas que 90% du rendement maximal étaient atteints en 4h et qu'en 5h nous récupérons la presque totalité. Les rendements ainsi que les propriétés physico-chimiques sont rassemblés dans le tableau II.20. La teneur en cires, propriété intéressante dans le choix d'un solvant a été effectuée. Les conditions opératoires pour cette évaluation ont été mises au point, leur détermination est donnée en annexe 2 [33].

Nous constatons lorsque les points initial et final augmentent le rendement en concrète augmente mais la teneur en cires augmente également et la teneur en composés entraînés à la vapeur d'eau diminue. D'après le tableau II.20 le solvant le plus adéquat serait celui qui pourrait entraîner le plus d'éléments volatils: en autres les fractions 26-40, 26-45...26-60 et 45-55, il faut noter toutefois que l'inconvénient d'avoir un point d'ébullition bas (26°C) provoquerait des pertes en

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

solvant considérables. Nous noterons tout de même que toutes les fractions donnent des rendements en éléments entraînés à la vapeur d'eau intéressants 1,29 à 1,98% par rapport au bois sec et la densité des différentes concrètes est inférieure à 1 contrairement à ce que nous obtenons avec l'hexane qui apparemment donne des extraits plus lourds.

TABLEAU II.20: RENDEMENTS ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES EXTRAITS OBTENUS AVEC LES FRACTIONS PETROLIERES.

Essai	T °C	R _c %	T.C.E.	T.C.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	I _a
E 48	26-40	3,63	45,80	16,35	0,9417	1,5206	8,44
E 49	26-45	3,66	45,44	16,40	0,9419	1,5215	8,86
E 50	26-50	4,60	44,95	16,45	0,9420	1,5216	6,25
E 51	26-55	3,51	45,00	16,48	0,9421	1,5219	7,66
E 52	26-60	4,90	44,87	16,56	0,9423	1,5220	8,60
E 53	26-84	4,32	37,92	21,55	0,9433	1,5228	8,42
E 54	40-60	3,41	42,07	16,70	0,9426	1,5223	9,33
E 55	40-70	4,41	39,17	19,33	0,9427	1,5227	7,77
E 56	40-84	4,91	37,92	22,85	0,9435	1,5229	8,24
E 57	45-55	3,94	44,99	16,50	0,9422	1,5218	7,65
E 58	45-70	4,81	38,62	21,12	0,9429	1,5229	7,37
E 59	50-70	3,96	38,55	22,04	0,9430	1,5230	8,60
E 60	55-84	4,73	36,94	24,35	0,9437	1,5230	6,11
E 61	60-84	5,74	35,56	26,89	0,9438	1,5235	9,50
E 62	70-84	5,86	35,07	27,37	0,9439	1,5237	7,50

Nous allons vérifier nos suppositions en déterminant la composition chimique qui est donnée dans le tableau II.21. Nous constatons que les fractions qui extraient le plus de composés sesquiterpéniques sont dans l'ordre décroissant 60-84, 26-50, 26-60, 26-84, 45-55, 40-84, 26-84, 26-40, 40-70, 40-60, 55-84, 45-70... Les deux premiers sont de loin les meilleurs. Cependant pour la suite de nos travaux, vu la teneur avec laquelle se trouve la fraction 60-84 (17%) dans l'essence et pour des raisons de disponibilité, nous utiliserons soit la fraction 35-50 pour diminuer les pertes, soit la fraction 26-60 ou la fraction 40-84 pour leur forte teneur dans la fraction mère.

TABEAU II.21: COMPOSITION DES FRACTIONS VOLATILES DES CONCRETES DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS OBTENUS AVEC LES DIFFERENTES FRACTIONS PETROLIERES

Essai	a	b	c	d	e	f	g	h
E 48	1,46	1,49	5,42	2,80	7,74	-	3,71	31,94
E 49	1,07	0,99	4,50	2,26	6,81	-	3,14	30,44
E 50	2,77	2,55	7,56	4,91	5,21	1,70	1,93	20,69
E 51	0,91	1,05	4,52	2,38	6,66	0,62	1,75	26,66
E 52	1,96	1,75	5,85	4,82	5,84	1,23	2,34	24,99
E 53	1,20	1,29	5,89	7,51	5,55	1,98	-	29,82
E 54	1,65	1,54	5,38	4,94	6,37	0,70	2,52	17,70
E 55	1,58	1,43	5,12	5,12	5,83	1,19	2,44	25,99
E 56	1,44	1,28	5,98	8,22	6,23	2,11	-	34,19
E 57	1,58	1,47	5,30	1,56	6,12	0,80	2,81	26,83
E 58	0,86	0,97	4,61	1,32	8,06	-	3,34	33,12
E 59	0,91	0,95	5,15	1,66	7,83	-	2,68	31,33
E 60	1,11	1,24	5,39	7,15	6,64	1,27	-	28,97
E 61	5,40	4,20	13,39	6,46	4,61	2,67	1,15	24,57
E 62	-	-	1,94	7,73	5,63	-	1,11	34,27

a: α -himachalène, b: γ -himachalène, c: β -himachalène, d: $C_{15}H_{22}O$, e: époxyhimachalène, f: dihydrohimachalène, g: γ -atlantone, h: trans α -atlantone.

II.3-3 QUELQUES ESSAIS EN STATIQUE AVEC LA FRACTION 26-60°C

Nous avons vérifié quelques conditions opératoires optimales obtenues avec l'hexane en statique avec la fraction pétrolière 26-60°C; les essais ont été réalisés à l'échelle laboratoire avec une sciure présentant une humidité de 9,25%.

II.3-3.1 INFLUENCE DU RAPPORT MASSE DE SCIURE/VOLUME DE SOLVANT

Pour un temps de contact de 3h, et une masse de végétal de 10g, nous avons fait varier le volume de solvant de 100 à 240ml, les essais E 63 à E 68 ont montré que le rendement variait de 2,13 à 2,42% , le maximum est obtenu pour le rapport de 1kg/22l. Dans cette série d'expériences, à petite échelle, nous avons pu atteindre de faible valeur du rapport m_0/v comme le montre le tableau II.22. Ce résultat concorde avec celui trouvé avec l'hexane où le maximum de rendement était atteint pour un rapport de 1kg/20l.

TABLEAU II.22: INFLUENCE DU VOLUME DE SOLVANT LORS DE L'EXTRACTION DE CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS AVEC LA FRACTION PETROLIERE 26-60°C

Essai	E 63	E 64	E 65	E 66	E 67	E 68
ml	100	150	200	210	220	240
R _c %	2,13	2,24	2,36	2,40	2,42	2,42

II.3-3.2 INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT SUR LE RENDEMENT

Les essais ont été effectués avec une masse de 40g de sciure et un volume de solvant de 880ml, une trentaine d'essais ont été réalisés E 69 à E 98 où le temps a été varié de quelques minutes à plusieurs heures (54h).

Le rendement en concrète présente un maximum aux environs de trois heures de l'ordre de 2,64%, ensuite nous observons une diminution du rendement qui chute de plus de la moitié vers huit heures d'extraction pour augmenter à nouveau et se stabiliser vers les 24h avec un rendement autour de 1,7%. Cette diminution du rendement pour des temps longs peut être due à une résinification des concrètes.

Ces dernières une fois transformées ne sont plus solubles dans le solvant et restent fixées sur le végétal; elles ne peuvent être alors évaluées.

Des expériences similaires de longue durée ont été réalisées sur un autre lot de sciure de 13,3% d'humidité avec l'hexane; les essais E 99 à E 111 ont montré que lorsque le temps variait de quelques minutes à plusieurs heures (30h), le rendement en concrète passe par un maximum à trois heures avec un rendement de 2,96% puis présente la même allure que précédemment, c'est à dire qu'il y a une chute du rendement importante jusqu'à six heures et se restabilise vers 30h à 2,67%. Ces variations sont données sur la figure II.6

Nous dirons, qu'en aucune façon il ne peut y avoir de retour des concrètes vers la sciure, car c'est contraire aux différentes lois de transfert, il n'a pu y avoir que transformation. C'est donc un domaine de recherche qui s'ouvre à savoir le comportement chimique des concrètes lors d'opération d'extraction de longue durée.

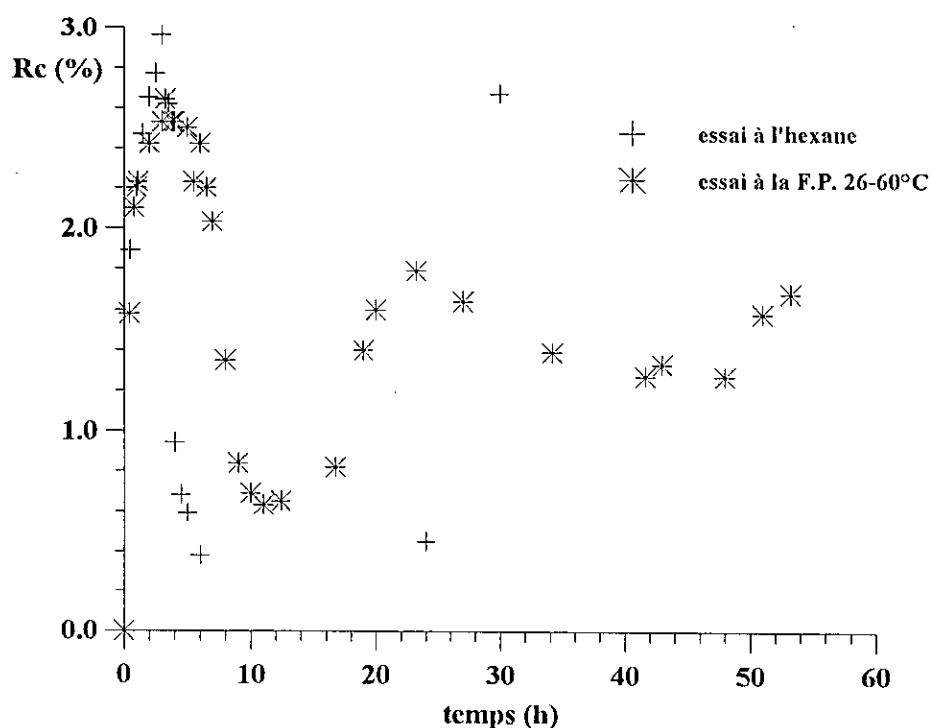


Figure II.6: Influence du temps de contact sur le rendement en concrèt de bois de cedre de l'Atlas lors de l'extraction statique.

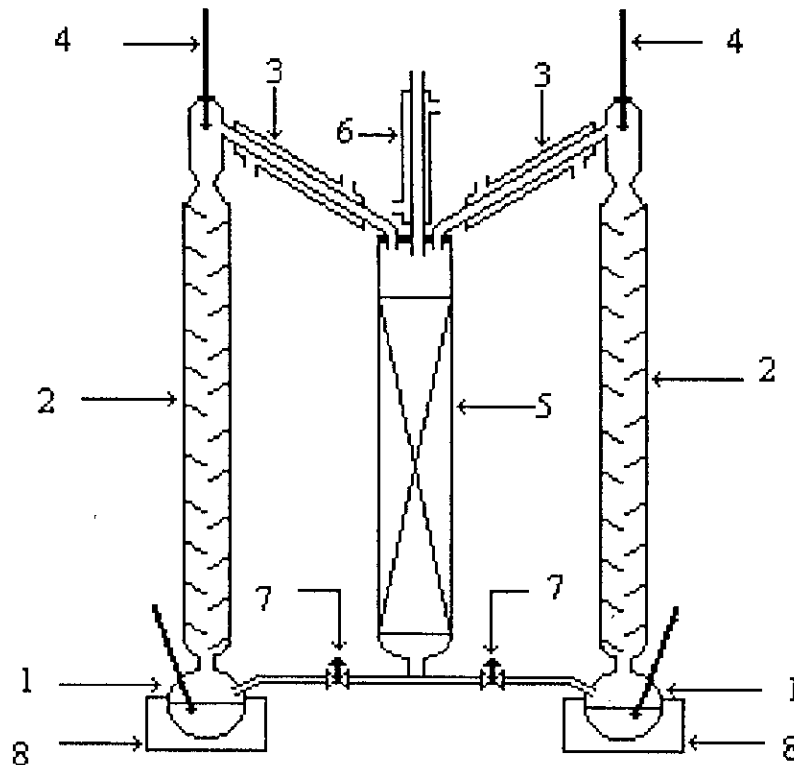
II.4 MISE EN OEUVRE ET ETUDE DU PROCEDE D'EXTRACTION PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR [12, 34]

II.4-1 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Les extractions successives ou les lavages ont montré une légère amélioration du rendement en concrète tout en favorisant lors des premiers contacts solide-liquide le passage des éléments volatils, mais en utilisant toutefois de grandes quantités de solvant. Tout en maintenant cette idée d'état statique pour la charge végétale qui est nécessaire dans le cas des plantes fragiles, nous avons voulu en nous inspirant du principe de fonctionnement d'un soxhlet réaliser une installation où le solvant serait distillé et recirculé dans l'installation même, tout en ayant la possibilité de maîtriser la température d'extraction et d'utiliser des quantités de solvant beaucoup plus faible, avec des débits variables et manipulables.

Le schéma de l'installation donné par la figure II.7 montre que la sciure forme un lit fixe et le solvant le traverse de haut en bas. Le solvant chargé ou miscella est récupéré dans un ballon où il est continuellement distillé. Les vapeurs traversant une colonne vigreux sont condensées et réalimentent la colonne où se trouve le végétal. Une vanne se trouvant à la sortie de la colonne permet de régler le débit, une double enveloppe autour de la colonne permet de maintenir la température d'extraction constante. L'installation, de part sa symétrie pourra être utilisé avec aisance pour des études cinétiques. Ainsi des prélèvements pourront être fait à n'importe quel moment sans arrêter ni perturber le procédé d'extraction.

Nous allons suivre l'influence de quelques paramètres sur le procédé à savoir la granulométrie du végétal, le temps de séjour du solvant dans la colonne (ou le débit de solvant), les dimensions de la colonne (hauteur et diamètre), la température et la nature du solvant.



1- ballon de distillation 2- colonne de distillation 3- condenseur 4- thermomètre
5- colonne à lit fixe 6- réfrigérant de garde 7- robinet de réglage du débit 8- chauffe-ballon

Figure II.7: schéma de l'installation d'extraction des concrètes avec circulation continue de solvant pur.

II.4-2 COMPARAISON DU PROCÉDE STATIQUE DISCONTINU ET DU PROCÉDE AVEC CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR

L'extraction menée sur 80g de sciure de bois, du même lot que celui utilisé dans le paragraphe II.2-4, ayant une humidité de 9,5% avec de l'hexane circulant avec un débit de l'ordre de 20ml/mn et à température ambiante dans une colonne de 6cm de diamètre et 50cm de long a donné les variations de rendements en concrètes portées sur la figure II.8, l'origine des temps est choisi comme l'instant où la première goutte de solvant chargé est récupérée.

Nous constatons que le rendement croît très rapidement en début d'extraction, le rendement obtenu en statique est atteint en moins d'une heure, il est doublé en six heures, l'épuisement est terminé en 24h.

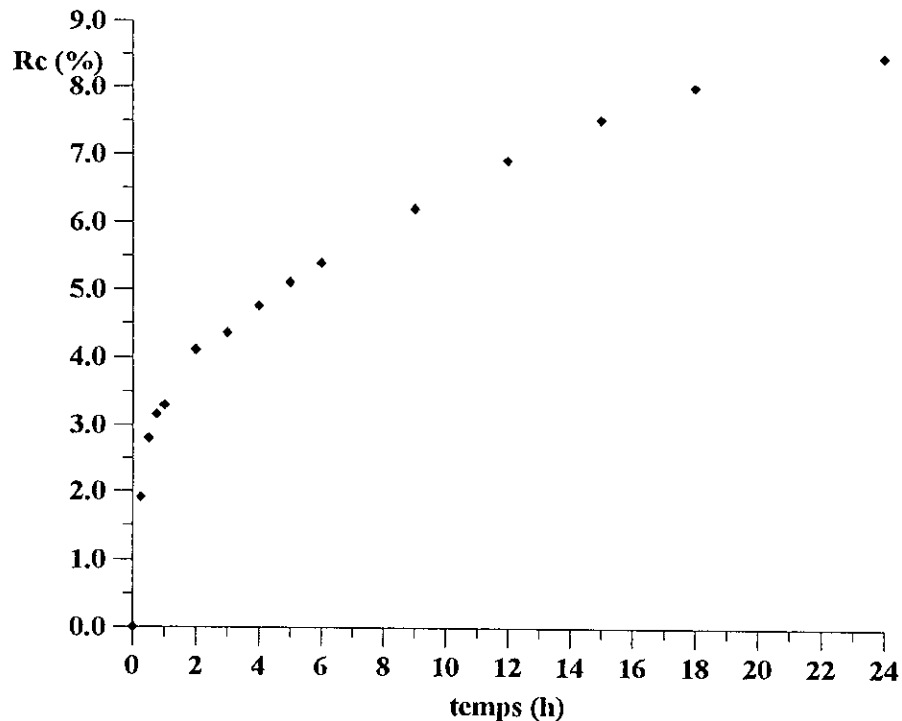


Figure II.8: Variation du rendement en concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien en fonction du temps, lors de l'extraction par circulation continue d'hexane pur.

La comparaison des concrètes montre que la concrète obtenue en 24h (densité...) et celle obtenue en 3h lors du procédé statique sont évidemment différentes. En effet dans le premier cas le solvant extrait tous les composés extractibles et dans le deuxième cas l'extraction est arrêtée dès qu'on atteint l'équilibre. Ainsi la teneur en éléments entraînés à la vapeur d'eau est de 16,8% ce qui correspond à un rendement par rapport au bois sec de 1,42% contre une teneur de 26% et un rendement de 0,84% pour le procédé statique. L'analyse de la fraction volatile par chromatographie a donné les résultats portés sur le tableau II.23.

TABLEAU II.23: ANALYSE DE LA FRACTION VOLATILE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE RECUPERE LORS DU PROCEDE PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR

Constituants	Essai	E 112
α -himachalène		7,4
γ -himachalène		6,1
β -himachalène		20,8
dihydroarylhimachalène		3,1
époxyhimachalène		6,7
γ -atlantone		1,5
cis α -atlantone		2,3
trans α -atlantone		17,9

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

La comparaison des résultats de l'analyse de l'essai E 112 et l'essai E 6 ne montre pas une différence importante dans la composition de la fraction volatile sauf pour la trans α -atlantone. Celle-ci pourrait être due à une courte période de stockage de la sciure. Il est très difficile de maîtriser ce paramètre, car si la transformation en sciure n'est pas faite en même temps pour une série d'expériences donnée, il y a risque d'être confronté à un autre problème qui est la granulométrie de l'échantillon. En effet, on ne peut jamais avoir la même répartition granulométrique avec les mêmes pourcentages des différentes classes granulométriques.

La comparaison des résultats des essais en statique et par circulation continue de solvant pur nous amène à vouloir arrêter l'extraction en un temps plus court que 24h car à partir d'un certain temps il n'y a plus d'éléments volatils extraits comme nous le verrons lors de l'étude cinétique, la teneur en éléments entraînés à la vapeur d'eau est autour de 34% pour des temps inférieurs à 4h et qu'au delà cette teneur diminue cela veut dire qu'il n'y a plus d'éléments volatils extraits.

II.4-3 INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES OPERATOIRES

Pour évaluer l'influence d'un paramètre nous maintiendrons tous les autres constants. La comparaison sera basée essentiellement sur le rendement en concrète et les propriétés les plus importantes: la densité, l'indice de réfraction et l'indice d'acide. Les essais seront réalisés avec une fraction pétrolière 40-84°C comme solvant.

II.4-3.1 INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

Les essais ont été réalisés dans une colonne de 3,8cm de diamètre et une hauteur de 50cm, le lit contient 45g de sciure tamisée et le débit de solvant est maintenu à 5,25ml/mn; l'extraction est arrêtée au bout d'un temps de 7h qui représente 93% de la quantité récupérable.

En tamisant la sciure nous avons obtenu les classes granulométriques données dans le tableau II.24.

TABLEAU II.24: CLASSES GRANULOMETRIQUES DE LA SCIURE

Classe	Ouverture des tamis en mm	Teneur massique %
1	supérieur à 7,925	53
2	7,925 - 6,680	2
3	6,680 - 2,794	7
4	2,794 - 1,400	13
5	1,400 - 0,630	15
6	inférieur à 0,630	10

Les essais effectués donnent les rendements portés sur la figure II.9 , nous remarquons que le rendement augmente avec l'augmentation de la surface d'échange sauf pour la classe 6 où le rendement est légèrement plus faible ceci est probablement dû au fait que dans ce cas nous avons une poudre, la circulation du solvant de haut en bas en fait une masse compacte et donc il y a risque

de création de chemin préférentiel pour le solvant et le contact solide-liquide en sera affecté. Quelques propriétés physico-chimiques ont été évaluées et sont portées dans le tableau II.25.

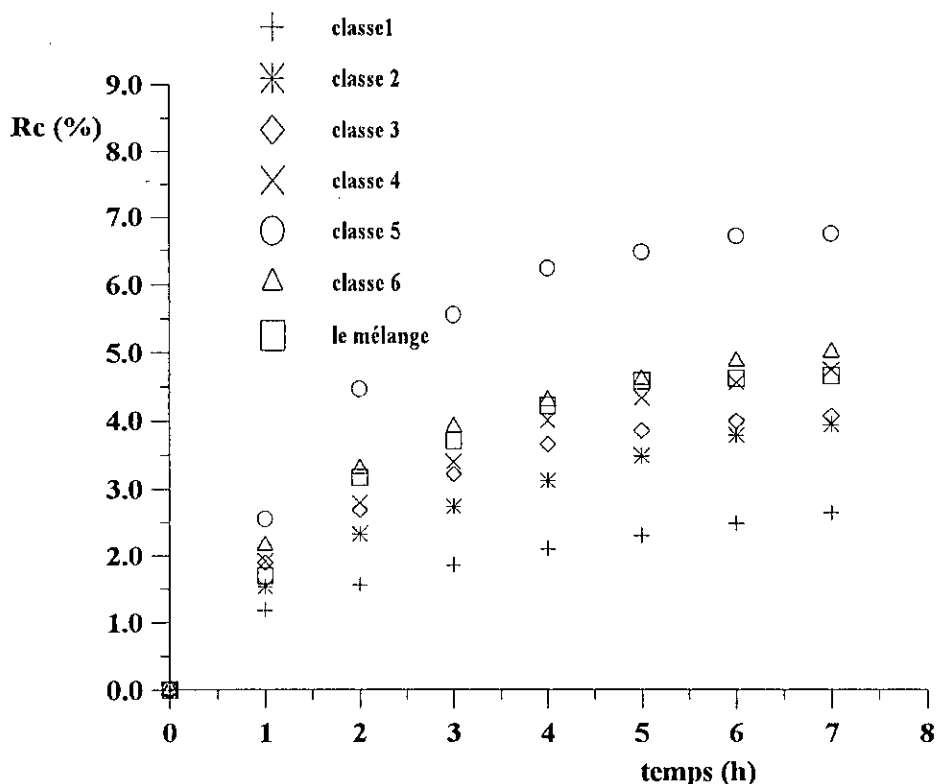


Figure II.9: Influence du temps de contact sur le rendement en concrète de bois de cèdre de l'Atlas lors de l'extraction par circulation continue de solvant pur pour différentes granulométries. Solvant: F.P. 40-84°C.

TABLEAU II.25: PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CONCRETES DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS OBTENUES AVEC LE PROCEDE A CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR

Essai	classe	d_4^{20}	n_D^{20}	I_A
E 113	mélange	1,0235	1,5053	8,80
E 114	1	0,9889	1,4946	8,43
E 115	2	1,0067	1,5033	8,14
E 116	3	1,0102	1,5103	8,30
E 117	4	1,0670	1,5037	7,11
E 118	5	1,0887	1,5021	7,08
E 119	6	1,0752	1,5178	8,36

Si nous calculons les valeurs moyennes des différentes propriétés, nous pouvons considérer que le procédé donne une concrète de densité moyenne 1,0372 avec une erreur de 5%, un indice de réfraction moyen de 1,5053 avec une erreur de 1% et un indice d'acide moyen de 8,03 avec une

erreur de 12%. Dans la suite, les essais seront réalisés avec le mélange puisque le fractionnement granulométrique n'améliore pas beaucoup les rendements et affecte peu les propriétés de la concrète.

II.4-3.2 INFLUENCE DU DEBIT DE SOLVANT

L'influence du débit de solvant va se traduire par une variation du temps de séjour du solvant dans la colonne donc du temps de contact. Avec la même colonne et le même lot de sciure nous allons comparer les extraits récupérés en 6h d'extraction. Ces valeurs sont portés dans le tableau II.26.

TABLEAU II.26: INFLUENCE DU DEBIT DE SOLVANT SUR LE RENDEMENT ET LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.

Essai	Débit (ml/mn)	R _c (%)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	I _A
E 113	5,25	4,57	1,0235	1,5053	8,80
E 110	8,50	4,64	1,0351	1,5109	8,97
E 111	14,00	4,93	1,0670	1,5112	8,92

Nous constatons que l'augmentation du débit n'améliore pas grandement le rendement, nous faisons la même remarque que précédemment à savoir que le débit influe peu sur les propriétés physico-chimique de la concrète, les valeurs moyennes sont: densité 1,0419 l'erreur est de 2,4%, indice de réfraction 1,5092 erreur négligeable 0,2% de même que pour l'indice d'acide qui est de 8,90 l'erreur est de 1,1%.

II.4-3.3 INFLUENCE DE LA HAUTEUR DU LIT

Toujours dans les mêmes conditions opératoires et dans la même colonne, nous varions la hauteur du lit fixe donc la masse de sciure. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.27.

TABLEAU II.27: INFLUENCE DE LA HAUTEUR DU LIT FIXE SUR LE RENDEMENT ET LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.

Essai	h (cm)	masse (g)	R _c (%)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	I _A
E 122	25	29	3,70	1,0254	1,5118	7,59
E 123	30	31	3,48	1,0254	1,5148	8,12
E 124	40	37	3,49	1,0198	1,5160	6,96
E 113	50	45	4,57	1,0235	1,5053	8,80

Cette série d'essais montre également que la concrète a des propriétés qui varient faiblement mis à part l'indice d'acide où l'erreur cette fois ci est de 11,8%. Les valeurs choisies pour la hauteur ne sont pas prises au hasard, nous avons essayé de ne pas nous éloigner trop du rapport diamètre/hauteur choisi dans la plupart des études effectuées sur les lits fixes qui avoisine 0,10, ainsi

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

le rapport dans cette série d'essais varie entre 0,076 et 0,15. Le meilleur rendement est obtenu pour le plus faible rapport.

Si nous comparons deux essais réalisés avec le même rapport 0,076, l'essai E 122 et l'essai E 125 (une hauteur de 40cm pour un diamètre de 30mm à savoir une masse de sciure de 31g), nous trouvons que le rendement en concrète est largement amélioré dans le second cas (4,32%), la densité et l'indice de réfraction ne varie pratiquement pas mais l'indice d'acide est de 8,28 soit un écart de 6,3%. Nous constatons que le temps de séjour du solvant est le même pour les deux expériences mais les rendements en concrète diffèrent ce qui nous amène à dire que le temps de séjour du solvant n'est pas le facteur déterminant, mais plutôt les paramètres technologiques.

Nous relèverons que l'essai E 113 a donné un rendement en éléments volatils de 1,44% valeur similaire à celle obtenue avec l'hexane (essai E 112).

II.4-4 INFLUENCE DE LA NATURE DU SOLVANT

La comparaison des résultats précédents obtenus avec l'hexane ou la fraction pétrolière 40-84°C est difficile car les échantillons de sciure qui ont servi aux expériences ne proviennent pas du même lot, aussi avons nous réalisé une nouvelle série d'essais avec un lot de sciure provenant toujours de la cédraie de Chréa, la sciure présente une humidité de 12%. Les solvants utilisés sont l'hexane, le dichlorométhane et une fraction pétrolière 35-50°C. L'éther éthylique ne peut être utilisé à cause de sa grande volatilité.

Les résultats de ces essais (E 126, 127 et E 128) vont servir lors de la modélisation du transfert de matière car nous avons pris la précaution de tamiser la sciure et seule la fraction supérieure a été retenue pour modéliser la sciure par un plan dont les dimensions ont été mesurées. Ceci explique les faibles rendements obtenus pour cette série d'expériences.

Les essais ont été réalisés dans une colonne de 7cm de diamètre dans laquelle est placé un lit fixe contenant 100g de sciure. Le débit de solvant a été maintenu à 40ml/mn. La figure II.10 présente la variation des rendements en fonction du temps. L'évolution de la teneur en composés entraînés à la vapeur d'eau est donnée sur l'histogramme II.4 et la composition chimique de la partie entraînable à la vapeur d'eau sur les histogrammes II.5 et II.6. L'analyse concernant l'essai à la fraction pétrolière a montré des teneurs très dispersés ceci est probablement dû à la mauvaise séparation du solvant de la concrète.

Nous constatons qu'en quatre heures d'extraction la teneur en composés entraînés à la vapeur d'eau est de 34,1% pour l'essai à l'hexane et de 36,3% pour l'essai au dichlorométhane, ce qui correspond à un rendement de 1,06 et 1,42% respectivement; alors que pour l'essai en statique les rendements n'étaient que de 0,94 et 0,26%. A l'inverse des essais en statique le dichlorométhane donne de meilleur rendement en concrète et en composés entraînés à la vapeur d'eau; ceci pourrait s'expliquer par le fait que le dichlorométhane ayant une plus grande viscosité que l'hexane, favorise l'écoulement dans les pores par convection et le mouillage des pores serait également amélioré grâce à la tension superficielle élevée.

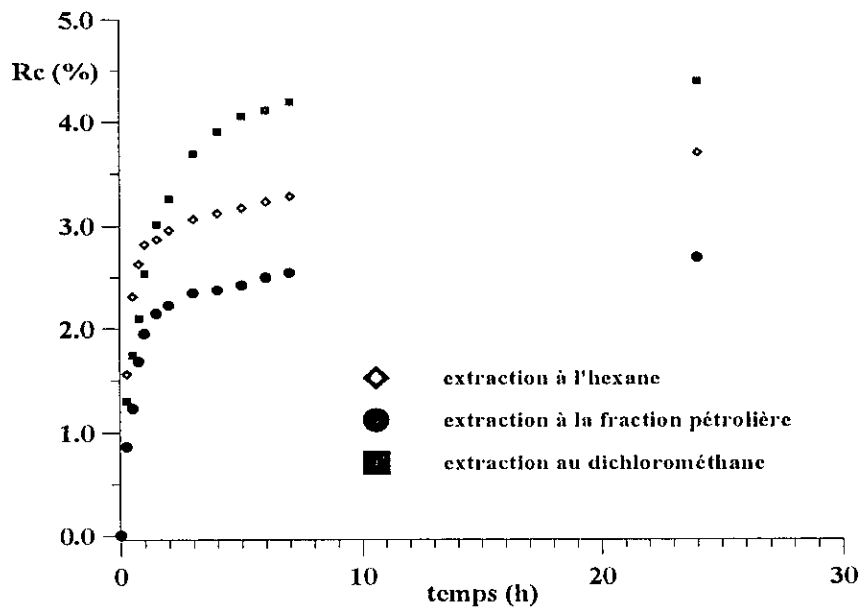
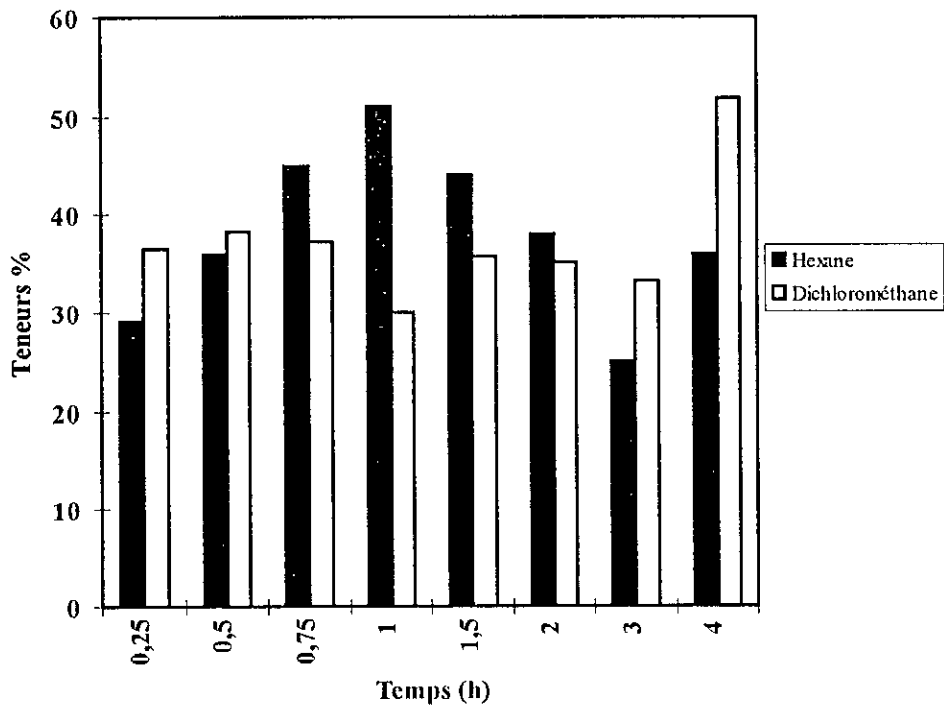
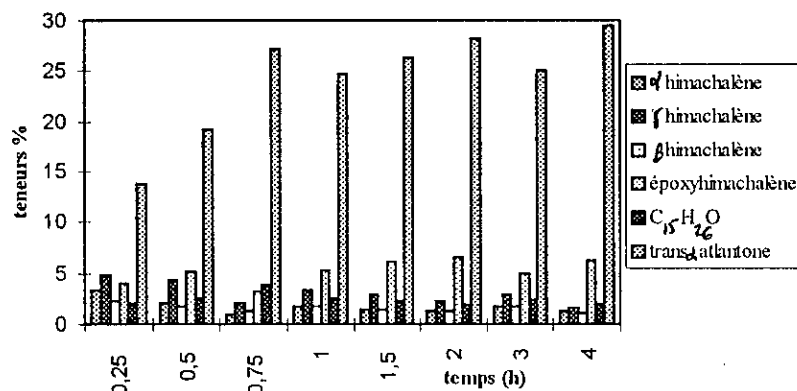


Figure II.10: Variation du rendement en concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien en fonction du temps lors de l'extraction par circulation continue de solvant pur, pour différents solvants.

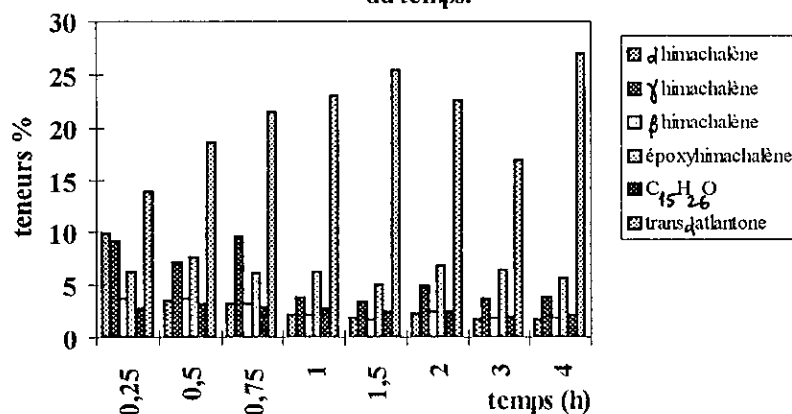
Histogramme II.4: Variation de la teneur en composés entraînés à la vapeur d'eau de la concrète de bois de cèdre obtenue en lit fixe.



Histogramme II.5: Variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas, extraction au dichlorométhane par circulation continue de solvant pur; influence du temps.



Histogramme II.6: Variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre; extraction à l'hexane par circulation continue de solvant pur; influence du temps.



II.4-5 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Cette série d'essais a été effectuée avec un nouveau lot de sciure, celle-ci est issue d'un tronc d'arbre âgé de 53 ans et ayant une humidité de 12,5%. Dans un souci de comparaison, nous avons refait l'essai statique (E 129) avec les conditions optimales trouvées précédemment et l'extraction à l'hexane donne un rendement de 3,36% avec les caractéristiques données dans le tableau II.28. Des essais supplémentaires E 130 et 131 (avec les mêmes conditions opératoires) ont été réalisés avec de l'éther de pétrole (de marque Prolabo) solvant que nous utiliserons pour l'étude de l'influence de la température. Pour cela, nous avons donc remplacé la colonne précédente par une colonne à double paroi dans laquelle nous faisons circuler de l'eau thermostatée. Les résultats de l'extraction, réalisée avec une masse de sciure de 28g et la F.P.65-95°C et un temps d'extraction de 3h, sont donnés dans le tableau II.29.

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

TABLEAU IL28: CARACTERISTIQUES DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS OBTENUES POUR DIFFERENTS SOLVANTS.

Essai	E 129	E 130	E 131
Solvants	F.P. 40-60°C	F.P. 65-95°C	Hexane
Caractéristiques			
Densité à 20°C	0,9150	0,9040	0,9130
indice de réfraction à 20°C	1,5041	1,4968	1,5037
pouvoir rotatoire	35	39	43
indice d'acide	2	1,3	1,6
indice d'ester	21	23	34
rendement	0,85	3,36	3,36

TABLEAU IL29: INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS LORS DE L'EXTRACTION PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR.

Essai	E 132	E 133	E 134	E 135	E 136	E 137
Température en °C	25	30	35	40	45	50
Rendement en %	3,45	4,12	4,36	5,01	6,40	8,43

Au delà de 30°C les extraits récupérés sont à l'état solide, ce qui laisse supposer que la qualité des produits récupérés diffère d'un essai à un autre. L'évaluation des différentes caractéristiques étant difficiles à mettre en oeuvre, nous avons suivi l'évolution en fonction du temps de l'indice de réfraction de la solution chargée d'extrait à la sortie de l'extracteur. Nous avons constaté qu'effectivement l'extraction est plus rapide pour les températures élevées et qu'en plus le palier final est atteint en un temps plus court, celui-ci est réduit de moitié quand la température passe de 25°C à 60°C. Cependant, le profil chromatographique de ces extraits s'est avéré similaire. Ceci nous amène à conclure que les extraits obtenus à température élevées renferment des composés lourds qui ne peuvent être détectés par C.P.G..

CONCLUSION

L'extraction des concrètes végétales en général, et de bois de cèdre de l'Atlas en particulier, peut être effectuée dans un réacteur statique discontinu. L'étude de la modélisation à l'aide du plan d'expériences factoriel a permis de mettre en évidence les effets les plus importants sur le rendement, il s'agit de la surface d'échange et de la répartition dont l'influence certaine est sur le contact intime solide solvant.

Les conditions opératoires optimum, pour l'installation utilisée, sont 450g de sciure à répartir sur trois plateaux en présence de neuf litres de solvant (l'hexane). Nous avons vu dans ce

EXTRACTION PAR SOLVANTS VOLATILS

cas que deux lavages sont nécessaire, le gain en rendement est alors de 29% et les pertes en solvant de l'ordre de 5%.

Nous avons montré que les fractions pétrolières issues de l'essence algérienne peuvent être compétitives, elles donnent des concrètes de qualité similaire à celles obtenues avec l'hexane.

Le procédé par circulation continue de solvant pur est un procédé semi continu. Il conduit à de meilleur résultat du point de vue rendement tout en fournissant une concrète de qualité similaire à la précédente en un temps donné. Nous pouvons obtenir une concrète de qualité différente si la durée de l'extraction dure plus longtemps. La distillation du solvant se faisant au fur et à mesure de l'extraction en fait un procédé très attrayant vu les faibles quantités de solvant utilisées

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1]: Revue scientifique "La parfumerie moderne" 1922.
- [2]: Y.R. NAVES, "Technologie des parfums" Ed. Masson, Paris, 1974.
- [3]: J.Q. CU, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1990.
- [4]: M.Y. BOUMGHAR, Thèse de magister Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1989.
- [5]: N. BENYAHIA, R. DERRICHE et R. BELABBES, "Extraction des essences du bois de cèdre de l'Atlas algérien. Influence sur le rendement en essence du temps de contact, du taux d'humidité et de la surface d'échange", Premier Séminaire Maghrébin sur les Plantes Aromatiques, Tlemcen, 29-31 Mai 1990.
- [6]: Association française de normalisation, "Recueil de Normes Françaises, Huiles essentielles," AFNOR, Paris, 1986.
- [7]: Travaux du Professeur Bessière, Ecole de Chimie de Mont Pellier.
- [8]: W. JENNING, T. SHIBAMOTO, "Qualitative analysis of flavor and fragrance volatils by glass capillary gas chromatography", Academic press, New York, 1980.
- [9]: E. STENHAGEN, S. ABRAHAMSON et F.W. Mc LAFFERTY, "Atlas of mass spectral data" Wiley Interscience, New York, 1974.
- [10]: A. CARNU et R. MASSO, "Compilation of mass spectra data", Heyden, Londres, 1974.
- [11]: 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.
- [12]: 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.
- [13]: P. TRAMBOUZE et J.P. WAUQUIER, "Le développement des procédés de raffinage et pétrochimie", Ed. Technip, 1975.
- [14]: P. DUGEA, M. GIRAUD, "Analyse de la variance et plans d'expériences", Ed. Dunod, Paris, 1969.
- [15]: V. PAVELIC, U. SAXENA, Chem. Eng., Vol. 76, 21, 175, 1969.
- [16]: J.S. HUNTER, Chem. Eng. Symp. Ser., vol. 56, 31, 10, 1960.
- [17]: L. VIRAC, Int. Chem. Eng., Vol. 10, 4, 513, 1970.
- [18]: A.H. BOWKER et J. LIEBERMAN, "Méthodes statistiques de l'ingénieur", Ed. Dunod, Paris, 1965.
- [19]: L. LEBART, A. MORINEAU et J.P. FRENELON, "Traitement des données statistiques, méthodes et programmes", Ed. Dunod, Paris, 1979.
- [20]: Commissariat à l'Energie Atomique, "Statistiques appliquées à l'exploitation des mesures" T2, Ed. Masson, Paris, 1978.
- [21]: R.M. BETHEA, R.S. DURAN et T.L. BOUILLON, "statistical methods for engineers and scientists" second Ed., Marcel Dekker Inc., New York 1985.
- [22]: I. GUTTMAN, S.S. WILKS et J.S. HUNTER, "Introductory engineering statistics" 3^{ed} Wiley, New York, 1982.
- [23]: A. DAHOUN, R. DERRICHE et R. BELABBES, "Influence du mode d'extraction sur le rendement et la composition de l'huile essentielle et la concrète de bois de cèdre de l'Atlas", Riv. Ital. E.P.P.O.S., 10, 29, 1990.
- [24]: PERRY, "Chemical engineering handbook", 1973.
- [25]: C.M. HANSEN, I. & EC. Product Res. Develop., 8(1), 2, 1967.
- [26]: C.M. HANSEN et K. SKADRUP, J. Paint. Techn., 39, 511, 1967.

- [27]: R.B. BIRD, W.E. STEWART et E.N. LIGHTFOOT, "Diffusivity and the mechanisms of mass transport in Transport phenomena", 495, J. Wiley & sons, New York, 1976.
- [28]: P.E. LILEY, R.C. REIDE et E. BUCK, physical and chemical data in Perry's chemical engineer's handbook, 247, Mc Graw Hill, New York, 1984.
- [29]: J.H. KRASUK, J.L. LOMBARDI et C.D. OSTROVSKI, I & E.C. Process Design & Develop, 6, 2, 56, 1967.
- [30]: W.J. VAN DER BROCK, J.A. de KRAA et M.H. VAN MENS, Industrie chimique belge, 32, 11, 1197, 1967.
- [31]: M. SPIRO, M. KANDIA et W. PRICE, Inter. J. Food. Sci. Tech., 25, 157, 1990.
- [32]: OULD MADI, M. EL HATTAB, R. DERRICHE et R. BELABBES, " Mise en oeuvre d'un solvant d'extraction de concrètes végétales", deuxième congrès de la S.A.C., Zeralda, 26-28 Avril 1993.
- [33]: R. DERRICHE et E. H. BENYOUSSEF, « Séparation et analyse des extraits végétaux », Premier colloque national sur les plantes médicinales, Ghardaïa, 20 et 21 Mars 1996.
- [34]: F. BENKACI ALI, E.H. BENYOUSSEF et R. DERRICHE, " Etude du procédé d'extraction des essences du bois de cèdre de l'Atlas par circulation continue de solvants volatils", deuxième congrès de la S.A.C., Zeralda, 26-28 Avril 1993.

NOMENCLATURE DU CHAPITRE II

Lettres latines

A: aire de contact	L^2
a_i : paramètres de l'équation (8)	
(C.V.) $_j$: coefficient de variation	%
D_{AB} : coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant B	$L^2.T^{-1}$
d_4^{20} : densité à 20°C	
H: humidité	%
h: hauteur du lit fixe	L
I_A : indice d'acide	
m_0 : masse de sciure sèche	M
m_c : masse de concrète	M
n: nombre de variables du plan d'expériences	
n_D^{20} : indice de réfraction à 20°C	
p: ordre de réduction du plan d'expériences	
R: constante universelle des gaz	
R_c : rendement en concrète	%
r: répartition	
r_A : rayon de la molécule du soluté A	L
S: solubilité	
T: température	K
t: temps	T
X_i : variable réduite	
x_i : variable avec x_{ii} sa valeur inférieure et x_{is} sa valeur supérieure	
x_{ij} : teneur du $j^{ième}$ constituant lors de la $i^{ième}$ analyse	
x_{nj} : teneur moyenne du $j^{ième}$ constituant	

Lettres grecques

α : coordonnée du plan du modèle composite rotastable
η_B : viscosité du solvant B
σ_j : écart type

Abréviations:

C.P.G.: chromatographie en phase gazeuse
E: essai
E(i): effet du paramètre i sur le rendement
F.P.: fraction pétrolière
S.M.: spectrométrie de masse
T.C.: teneur en cires
T.C.E.: teneur en composés entraînés à la vapeur d'eau
T.T.E.: 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane

***CHAPITRE III: MODELISATION DU TRANSFERT DE
MATIERE***

CHAPITRE III: MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE

INTRODUCTION	53
III.1 RETROSPECTIVE BIBLIOGRAPHIQUE	53
III.1-1 LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE	54
III.1-2 LA DIFFUSION DE KNUDSEN	54
III.1-3 MODELES CINETIQUES	55
III.2 MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE	56
III.2-1 LA SOLUTION ANALYTIQUE	57
III.2-1.1 ESSAIS EN BATCH	59
III.2-1.1-1 DETERMINATION EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT D'EQUILIBRE SOLIDE-LIQUIDE	60
III.2-1.1-2 DETERMINATION EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION	63
III.2-1.2 ESSAI EN LIT FIXE	71
III.2-1.2-1 EVOLUTION DU RENDEMENT EN CONCRETE	72
III.2-1.2-2 EVOLUTION DE LA COMPOSITION DE LA CONCRETE	75
III.2-2 LA SOLUTION NUMERIQUE	79
III.2-2.1 DISCRETISATION ET RESOLUTION DANS LE CAS DE L'EXTRACTION EN REACTEUR AGITE AVEC DES PARTICULES SPHERIQUES	81
III.2-2.2 ESSAI EN LIT FIXE	85
CONCLUSION	91
BIBLIOGRAPHIE	92
NOMENCLATURE	94

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la modélisation du phénomène de transfert de matière lors de l'extraction solide liquide et plus particulièrement celle des concrètes végétales. Le modèle permettra d'atteindre les compositions dans les phases solide et liquide, la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux permettra d'accepter le modèle ou de l'améliorer. La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques sera faite pour trois cas:

- extraction en statique,
- extraction avec agitation,
- extraction avec circulation continue de solvant pur sur un lit fixe de sciure.

L'étude du transfert de matière passe par l'écriture de bilan de matière; le modèle choisi est un modèle diffusionnel. Un certain nombre d'hypothèses seront posées certaines seront retenues, d'autres modifiées au fur et à mesure de l'exploitation des données expérimentales.

III.1 RETROSPECTIVE BIBLIOGRAPHIQUE

L'aspect cinétique a beaucoup été étudié dans le domaine de l'extraction solide-liquide, beaucoup moins quand le solide concerné sont des particules végétales. Toutefois une bibliographie abondante existe dans le domaine de l'extraction des huiles végétales. Dans le cas des concrètes végétales quelques travaux ont concerné, ces deux dernières décennies, le café, le thé, et quelques autres végétaux; étant donné leur faible teneur dans la plante, nous pouvons également citer les travaux similaires réalisés pour la récupération des huiles végétales résiduelles. Ainsi, François [1] et Peric [2] 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'humidité, l'épaisseur des particules et la granulométrie.

Les différentes étapes intervenant lors de l'extraction solide liquide dans le cas de végétaux ont été mises en évidence par Angélidis [3, 4]; il s'agit de la succession de trois étapes:

- Imbibition et dissolution de l'huile de surface, c'est une étape rapide, elle est basée sur la théorie du transfert de matière en phase liquide.
- Diffusion de l'huile à l'intérieur des pores; suivant la dimension des pores. Trois cas peuvent être distingués:
 - a) diffusion convective, avec des pores assez larges (de l'ordre du micromètre),
 - b) diffusion libre, la dimension des capillaires n'empêche pas la diffusion moléculaire dans les pores,
 - c) diffusion empêchée, la dimension de la molécule et du capillaire se rapprochent, cette étape est généralement lente.
- 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 très lente, lors de cette étape ce sera la vitesse d'écoulement qui imposera sa loi de vitesse et non la diffusion.

Friedman et Kramer [5] attribuent trois causes au retard de la diffusion dans un solide:

- blocage mécanique du solide,
- résistance additionnelle due à la proximité des molécules diffusantes aux parois des capillaires,

- une augmentation de la viscosité du milieu due dans un certain cas à la dégradation du solide.

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 .

$$D_l = D_s (1 + \pi) \left(1 + \frac{2,4r_m}{R_c}\right) (1 + p) \quad (1)$$

où π 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 correction du changement de viscosité.

Nous rappellerons qu'actuellement la diffusion dans les milieux poreux est définie comme suit et peut se produire sous l'effet de trois mécanismes: diffusion moléculaire, diffusion de Knudsen, diffusion de surface que nous résumons dans ce qui suit [6].

III.1-1 LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE

La diffusion dans les solides poreux est affectée par la taille et la forme des pores. Quand la dimension des pores est importante (plusieurs fois le libre parcours moyen) la diffusion est du type moléculaire et le coefficient de diffusion peut être calculé à partir des expressions empiriques utilisées pour le calcul en phase liquide dont la plus utilisée est celle proposée par Wilke et Chang:

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-12} (\varphi M_B)^{0,5} T}{\eta_B V_A^{0,6}} \quad (2)$$

avec D_{AB} , le coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant B;

M_B , la masse molaire du solvant;

T , la température absolue;

η_B , la viscosité du solvant;

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 dont les valeurs sont reportées dans le Perry [7];

φ , le facteur d'association du solvant qui vaut 1 lorsqu'il n'y a pas d'association entre soluté et solvant.

Souvent dans ce cas, nous considérons que le milieu est homogène et nous définissons alors un coefficient de diffusion apparent par la relation suivante:

$$D_a = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{AB} \quad (3)$$

ε étant la porosité et τ la tortuosité, souvent le coefficient de proportionnalité varie entre 0,07 et 0,15.

III.1-2 LA 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; le coefficient de diffusion peut être calculé par la relation suivante:

$$D_K = 1,94.10^2 \frac{\varepsilon}{S_s \cdot \rho_s} \left(\frac{T}{M_A} \right)^{0,5} \quad (4)$$

avec ε , la porosité;

S_s , la surface spécifique du solide;

ρ_s , la masse volumique du solide;

M_A , la masse molaire du soluté.

Pour définir les différents régimes de diffusion, le nombre de Knudsen N_K est calculé. Celui-ci compare le libre parcours des molécules λ au diamètre moyen des pores d_p , et est défini par $N_K = \lambda/d_p$.

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

Pour $N_K > 10$, le régime est de Knudsen. Entre les deux, le régime est de transition où le coefficient de diffusion effectif est lié aux coefficients de diffusion moléculaire et de diffusion de Knudsen par la relation:

$$D_{ef} = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K}} \quad (5)$$

Souvent, dans le cas de solide poreux et à cause de sa structure complexe, le milieu hétérogène est considéré comme un milieu homogène équivalent pour lequel le flux de transfert s'exprimerait en fonction d'une diffusivité apparente que nous noterons D_s .

III.1-3 MODELES CINETIQUES

D'autre part, divers auteurs ont montré expérimentalement que le mouvement du solvant au contact du solide a une influence pratiquement négligeable sur la vitesse d'extraction. Cela confirme le fait que toute la résistance au transfert est localisée dans le solide [3, 6]; il en est de même pour les essais en statique [7]. Les études concernant les concrètes végétales ont également concerné l'extraction en continu [8, 9]. L'auteur qui a le plus contribué ces dernières années dans ce domaine est Spiro [10, 11]. En effet, l'équation cinétique qu'il a relevé de ses observations est la suivante:

$$\text{Ln} \frac{C_\infty}{C_\infty - C} = k_{obs} \cdot t \quad (6)$$

où C est la concentration du constituant à l'instant t , C_∞ , la concentration du constituant à l'équilibre avec

$$k_{obs} = \frac{12D}{r_p^2} \left(1 + \frac{m}{\rho V \beta} \right) \quad (7)$$

où r_p est le rayon des particules, D le coefficient de diffusion du soluté, m la masse de matière végétale, ρ la masse volumique des particules, V le volume de solvant, et K la constante de partage du soluté entre la phase solide et la phase liquide.

Pour l'extraction du G-gingérol, Spiro et ses collaborateurs ont relevé de la variation de la fonction Ln précédente en fonction du temps plusieurs étapes, une première qui peut être négligée est l'étape de lavage, une seconde qui est l'étape de diffusion rapide où la constante k_{obs} est élevée et une troisième étape de diffusion lente où la constante k_{obs} est plus faible. L'extraction ayant été réalisée avec plusieurs solvants, ils ont remarqué que le rapport $k_{obs}(\text{rapide})/k_{obs}(\text{lente})$ est

indépendant de la nature du solvant. Le deuxième terme intervenant dans l'expression de k_{obs} est négligeable lors de la deuxième étape. L'ordre de grandeur des coefficients de diffusion est de 10^{-9} m²/s dans le solvant pur, il est de 10^{-10} m²/s pour l'étape rapide et de 10^{-12} m²/s pour l'étape lente.

Une autre relation empirique est également proposée dans ces travaux, elle vient modifier la relation de Stokes-Einstein, c'est l'équation reliant le coefficient de diffusion à la viscosité du solvant:

$$D_{6-g} \cdot \eta^n = \text{constante} \quad (8)$$

avec $n < 1$ à cause de la géométrie de la molécule, il se rapproche de un quand les dimensions du soluté augmentent.

D'autre part le passage d'un solvant dans un lit de particules végétales a été étudié par Cantini [12], il a établi que le temps nécessaire pour atteindre une concentration C_2 dans le solvant est donné par l'expression:

$$t = \frac{B}{S \cdot U^2 (C_1 - C_2)} \quad (9)$$

où t est le temps nécessaire pour atteindre la concentration désirée, B la constante dépendant du couple solide-solvant, S la surface de contact, U la vitesse de passage du solvant à travers la couche de matière végétale, $C_1 - C_2$ la différence entre la concentration instantanée en phase solide et celle en phase liquide. Selon l'équation (9) la durée d'extraction est inversement proportionnelle à la vitesse superficielle du solvant d'où l'intérêt d'opérer à débit élevé.

III.2 MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE

Nous avons choisi de développer un modèle diffusionnel avec équilibre à l'interface, pour tous les essais qu'ils soient réalisés en batch ou avec circulation continue de solvant pur; dans le premier cas nous négligerons le transfert dans la phase liquide, dans le deuxième cas nous chercherons à l'évaluer. Le modèle que nous proposons est en fait général et pourra être appliqué à n'importe quelle forme géométrique du solide et pour des conditions hydrodynamiques quelconques [14-20].

L'équation générale de continuité s'écrit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D_s \nabla C) \quad (10)$$

Dans le cas d'un transfert unidirectionnel et d'un coefficient de diffusion constant cette équation peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \nabla C \quad (11)$$

avec ∇C égal à

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \quad \text{pour une sphère} \quad (12)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \quad \text{pour un cylindre} \quad (13)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{pour une plaque plane} \quad (14)$$

Pour simplifier l'écriture, nous allons introduire un facteur de forme v , il vaudra 1 pour un plan, 2 pour un cylindre et 3 pour une sphère. L'espace sera noté par x , ce sera la direction selon l'épaisseur pour le plan et le rayon pour le cylindre et la sphère; la valeur de x variera entre 0 et R qui est la demi épaisseur de la plaque plane ou le rayon des autres particules.

III.2-1 LA SOLUTION ANALYTIQUE

Les hypothèses que nous posons pour aboutir à la solution analytique sont:

- les dimensions du solide sont uniformes, *et le reste durant l'extraction*
- le coefficient de diffusion est constant,
- la température est constante,
- le terme de transport est négligeable,
- l'équilibre à l'interface entre la composition coté solide et celle coté liquide est régi par une relation simple,

$$C_s(R,t) = \alpha C_l(t) \quad (15)$$

avec $C_s(x,t)$ la fraction massique du soluté dans la phase solide et $C_l(t)$ est la fraction massique du soluté dans la phase liquide.

- le solide est poreux et inerte et de structure uniforme,
- la masse volumique du solide reste constante durant toute l'opération d'extraction.

Les conditions initiale et aux limites sont:

$$\text{- à } t=0 \quad -R < x < +R \quad C_s(x,0) = \bar{C}_s(0) \quad (16)$$

$$\text{- à } x = \pm R$$

$$\left. \begin{array}{l} - D_s \frac{\partial C_s(x,t)}{\partial x} = k_1 \left[\frac{C_s(R,t)}{\alpha} - C_l(t) \right] = \frac{k_1}{\alpha} [C_s(R,t) - C_p(t)] \\ - \text{à } x=0 \quad \frac{\partial C_s}{\partial x} = 0 \end{array} \right\} \quad (17)$$

$C_p(t)$ est la fraction massique du soluté dans la phase solide qui serait en équilibre avec la fraction massique du soluté dans la phase liquide

$$C_p(t) = \alpha C_l(t) \quad (18)$$

L'équation de bilan de matière global permet de relier la fraction massique du soluté dans la phase solide et celle dans la phase liquide à chaque instant l'expression (19) suivante:

$$\begin{aligned} M[\bar{C}_s(0) - \bar{C}_s(t)] &= L[C_l(t) - C_l(0)] \quad \text{ou} \\ \bar{C}_s(0) - \bar{C}_s(t) &= \Lambda [C_p(t) - C_p(0)] \end{aligned} \quad (19)$$

avec \bar{C}_s , la fraction massique moyenne du soluté dans la phase solide, et $\Lambda = L/\alpha M$, où L et M les masses des phases liquide et solide respectivement.

Définissons les grandeurs adimensionnelles pour la résolution de l'équation différentielle:

$$Y(\phi, \bar{\tau}) = \frac{\bar{C}_s(0) - C_s(\phi, \bar{\tau})}{C_s(0) - C_p(0)} \quad (20)$$

$$\text{avec } \phi = \frac{x}{R}, \text{ et } \bar{\tau} = \frac{D_s t}{R^2}$$

L'équation différentielle s'écrit alors

$$\frac{\partial Y(\phi, \bar{\tau})}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 Y(\phi, \bar{\tau})}{\partial \phi^2} - \frac{v-1}{\phi} \frac{\partial Y(\phi, \bar{\tau})}{\partial \phi} \quad (21)$$

avec les conditions initiale et aux limites:

$$\frac{\partial Y(\phi, \bar{\tau})}{\partial \phi} \Big|_{\phi=1} = Bi[1 - Y(1, \bar{\tau}) - \frac{\bar{Y}(\bar{\tau})}{\Lambda}] \quad (22)$$

$$\text{avec } Bi = \frac{k_1 R}{\alpha D_s} \text{ et}$$

$$\bar{Y}(\bar{\tau}) = \int_0^1 Y(\phi, \bar{\tau}) d\phi \quad (23)$$

$$Y(\phi, 0) = 1 \quad (24)$$

Les fonctions $F_v(x)$ et $\phi_v(x)$ sont définies par les équations (25) et (26)

$$F_v(x) = \begin{cases} \cos x, & \text{pour } v = 1 \\ I_0(x), & \text{pour } v = 2 \\ \frac{\sin x}{x}, & \text{pour } v = 3 \end{cases} \quad (25)$$

$I_0(x)$ et $I_1(x)$ sont respectivement les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1.

$$\phi_v(x) = \begin{cases} \sin x, & \text{pour } v = 1 \\ I_1(x), & \text{pour } v = 2 \\ \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}, & \text{pour } v = 3 \end{cases} \quad (26)$$

La solution de l'équation est:

$$\dot{Y}(\phi, \bar{\tau}) = \frac{\Lambda}{\Lambda + 1} - \sum_{i=1}^{\infty} b_{n,v} \cdot v \cdot F_v(u_n, \phi) \exp(-u_n^2 \bar{\tau}) \quad (27)$$

avec

$$b_{n,v} = \frac{2[\frac{u_n^2}{Bi} - \frac{v}{\Lambda}]}{F_v(u_n)[(\frac{u_n^2}{Bi} - \frac{v}{\Lambda})^2 + u_n^2(1 + \frac{2-v}{Bi}) + \frac{v^2}{\Lambda}]} \quad (28)$$

et

$$\bar{Y}(\bar{\tau}) = \frac{\Lambda}{\Lambda + 1} - \sum_{n=1}^{\infty} b_{n,v} \nu \frac{\phi_v(u_n)}{u_n} \exp(-u_n^2 \bar{\tau}) \quad (29)$$

u_n sont les solutions positives de l'équation:

$$\frac{F_v(u_n)}{\phi_v(u_n)} = \frac{u_n}{Bi} - \frac{\nu}{\Lambda u_n} \quad (30)$$

Nous pouvons réarranger l'expression de $\bar{Y}(\bar{\tau})$ en remplaçant b_n par son expression et en faisant les simplifications nécessaires, la solution générale est:

$$\bar{Y}(\bar{\tau}) = \frac{\Lambda}{\Lambda + 1} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\nu \exp(-u_n^2 \bar{\tau})}{u_n^2 \left[\left(\frac{u_n}{Bi} - \frac{\nu}{\Lambda u_n} \right)^2 + \left(1 - \frac{2-\nu}{Bi} \right) + \frac{\nu^2}{\Lambda u_n^2} \right]} \quad (31)$$

lorsque $t \rightarrow \infty$ $\bar{Y}(\infty) = \frac{\Lambda}{\Lambda + 1}$

Cette dernière expression peut présenter deux cas limites que nous citons:

- $u_n/Bi \gg \nu/u_n$ lorsque $Bi \rightarrow 0$;
- $u_n/Bi \ll \nu/u_n$ lorsque $Bi \rightarrow \infty$.

Dans le premier cas, nous obtenons:

$$\frac{\bar{Y}(\bar{\tau})}{\bar{Y}(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\nu(\Lambda + 1)Bi^2 \exp(-u_n^2 \bar{\tau})}{\Lambda u_n^2 [u_n^2 + Bi^2 + (2 - \nu)Bi]} \quad (32)$$

qui est l'équation proposée par Crank lorsque $\Lambda \rightarrow \infty$.

Pour le second cas, nous avons:

$$\frac{\bar{Y}(\bar{\tau})}{\bar{Y}(\infty)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\nu\Lambda(\Lambda + 1) \exp(-u_n^2 \bar{\tau})}{\nu^2(1 + \Lambda) + \Lambda^2 u_n^2} \quad (33)$$

qui est la solution de Crank pour les systèmes parfaitement agités.

Nous remarquons que les deux solutions se confondent si $\lambda \rightarrow \infty$ et $Bi \rightarrow \infty$, et nous obtenons:

$$\bar{Y}(\bar{\tau}) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\nu}{u_n^2} \exp(-u_n^2 \bar{\tau}) \quad (34)$$

III.2-1.1 ESSAIS EN BATCH

Pour les essais en batch, nous considérons qu'il n'y a pas de résistance au transfert de matière dans la phase liquide comme mentionné dans la bibliographie, c'est à dire que $Bi \rightarrow \infty$. En

effet, pour les réacteurs agités avec des solides en suspension des corrélations sont proposées pour le calcul du coefficient de transfert de matière coté liquide. Celle qui semble la plus appropriée aux essais que nous avons réalisés (paragraphe III.1-3.1-1.2) est citée par Boon-Long [21]; celle-ci conduit, comme prévu à un nombre de Biot élevé (supérieur à 10^3), nous utiliserons alors les équations du deuxième cas. Pour comparer les résultats théoriques et expérimentaux pour un tel modèle il faut disposer des paramètres du modèles qui sont D_s et α . D'autre part nous assimilerons la concrète à un soluté unique du fait que, comme nous l'avons constaté dans le chapitre précédent, ces propriétés physico-chimiques varient peu.

Les essais ont été réalisés avec du solvant pur alors $C_l(0) = 0$, donc l'équation donnant le rapport des masses de concrète récupérées à l'instant t et à l'équilibre s'écrivent:

$$\frac{\bar{Y}(\bar{\tau})}{Y_\infty} = \frac{C_l(t)}{C_l(\infty)} = \frac{m_t}{m_\infty} \quad (35)$$

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2\Lambda(\Lambda+1)v}{v^2(\Lambda+1) + \Lambda^2 u_n^2} \exp(-u_n^2 \bar{\tau}) \quad (36)$$

avec u_n solution de l'équation:

$$\begin{aligned} & -\Lambda u_n; \text{ pour } v = 1 \\ & \text{tg } u_n = \frac{3u_n}{3 + \Lambda u_n^2}; \text{ pour } v = 3 \end{aligned} \quad (37)$$

Dés que t devient grand l'expression précédente peut être réduite à 2 voire même un seul terme, mais lorsque nous considérons les temps faibles cette relation devient imprécise, nous devons alors faire appel aux solutions proposés par Cranck [22] et Carslow et Jaeger [23] qui sont:

- pour $v = 1$

$$1 - \frac{m_t}{m_\infty} = (1 + \Lambda) \text{e. erfc} \frac{\sqrt{\tau}}{\Lambda} - \Lambda \quad (38)$$

avec $\text{e. erfc } x = \exp x^2 \cdot \text{erfc } x$ et $\text{erfc } x = 1 - \text{erf } x$, $\text{erf } x$ étant la fonction erreur de x .

- pour $v = 2$

$$1 - \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - (1 + \Lambda) \left[\frac{4\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}\Lambda} - \left(1 + \frac{\Lambda}{4}\right) \frac{4\bar{\tau}}{\Lambda^2} + \left(1 + \frac{\Lambda}{2} - \frac{\Lambda^2}{3^2}\right) \frac{32\bar{\tau}^{-3/2}}{3\sqrt{\pi}\Lambda^3} + \dots \right] \quad (39)$$

et pour $v = 3$

$$1 - \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - (1 + \Lambda) \left[\frac{6\sqrt{\tau}}{\sqrt{\pi}\Lambda} - \left(1 + \frac{\Lambda}{3}\right) \frac{9\bar{\tau}}{\Lambda^2} + \left(1 + \frac{2\Lambda}{3}\right) \frac{36\bar{\tau}^{-3/2}}{\pi\Lambda^3} + \dots \right] \quad (40)$$

III.2-1.1-1 DETERMINATION EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT D'EQUILIBRE SOLIDE-LIQUIDE

L'établissement des courbes d'équilibre solide-liquide a été effectué en mettant en contact du bois épuisé de sa concrète, par circulation continue de solvant pur, avec différentes solutions de

concentrations connues en concrète. Ainsi si C_0 est la concentration initiale de la solution et C^* sa concentration à l'équilibre, pour une masse m de sciure en contact avec un volume V de solution et si nous supposons que la masse volumique de la solution est celle du solvant pur alors nous pouvons exprimer la fraction massique de concrète dans la phase liquide à l'équilibre par la relation:

$$C_l = \frac{C^*}{\rho} \quad (41)$$

et celle de la phase solide par:

$$C_s = \frac{V(C_0 - C^*)}{m} \quad (42)$$

Les expériences ont été réalisées dans une large plage de concentrations, toutefois les mesures pour les faibles valeurs n'ont pu être réalisées à cause de leur imprécision. Nous procéderons, dans ce cas là, à une extrapolation. Les résultats des expériences sont représentés sur les figures III.1.

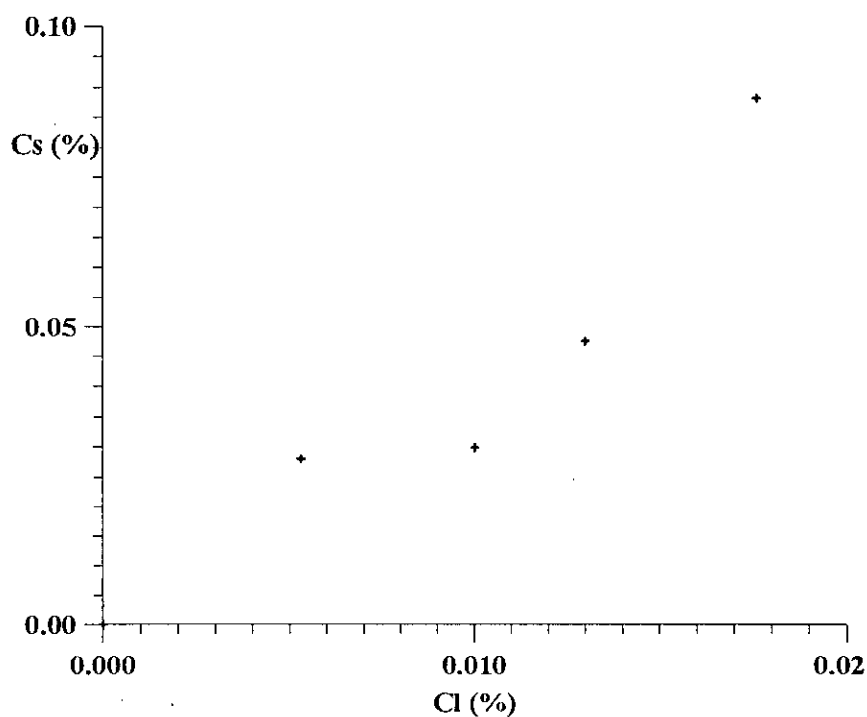


Figure III.1-a: Bois de cèdre de l'Atlas algérien (Chrèa).
Courbe d'équilibre solide-liquide, solvant: hexane.

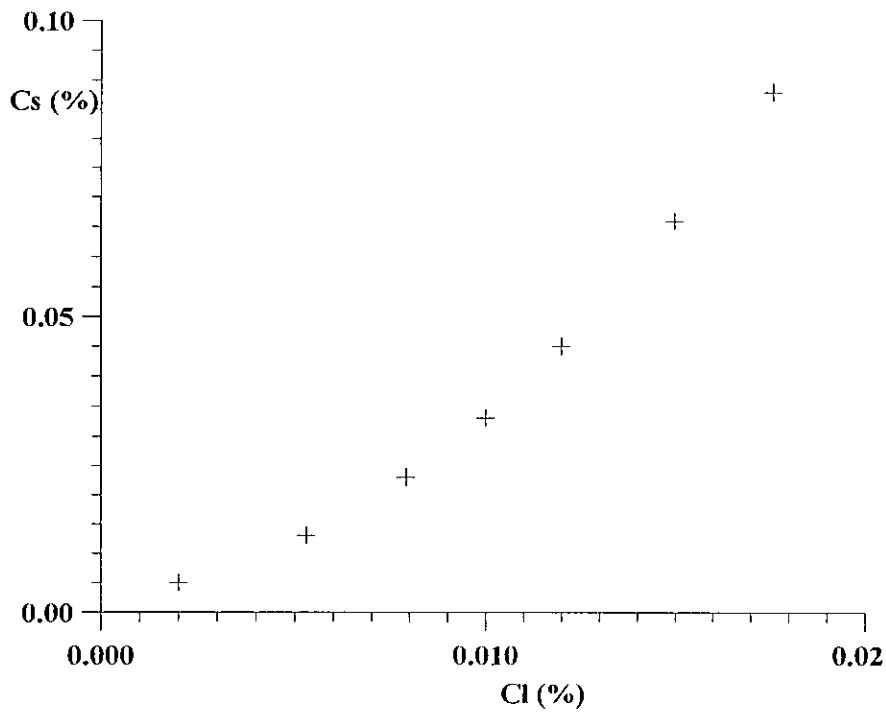


Figure III.1-b: Bois de c dre de l'Atlas algérien (Chr a).
 Courbe d'équilibre solide-liquide. Solvant: fraction p trolli re .

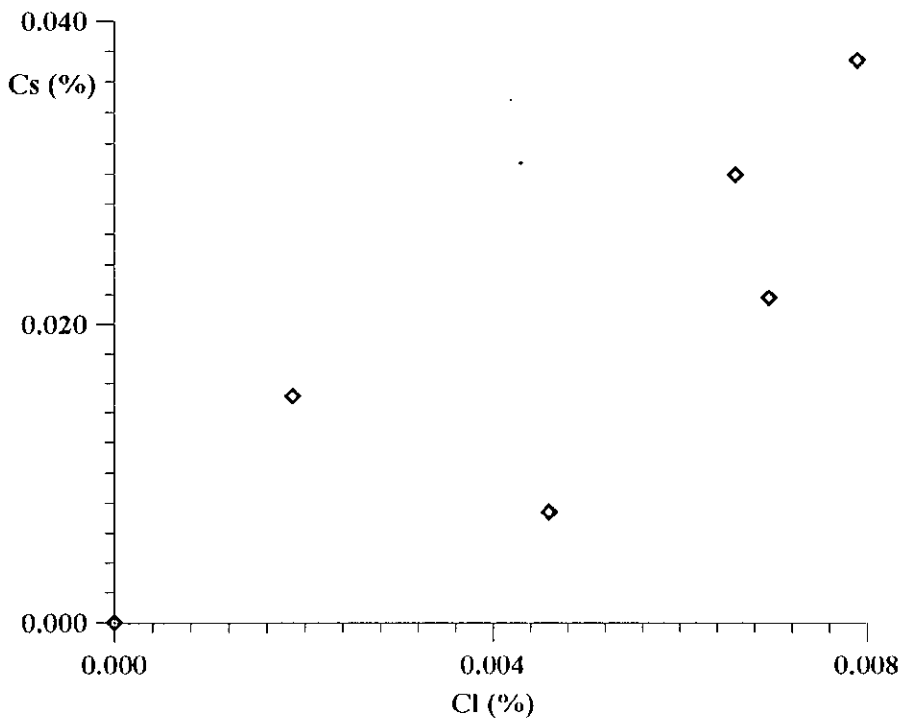


Figure III.1-c: Bois de c dre de l'Atlas algérien (Chr a).
 Courbe d'équilibre solide-liquide. Solvant: dichlorométhane.

Le coefficient d'équilibre intervenant dans le modèle est pris égal à la pente de la tangente à l'origine, car comme nous l'avons constaté lors de nos expériences précédentes les rendements maximum atteignent des valeurs de C_1 inférieures à 3.10^{-3} . Dans ce domaine, nous pouvons considérer que C_1 varie linéairement avec C_s . Nous obtenons alors les valeurs données dans le tableau III.1 pour le coefficient d'équilibre.

TABEAU III.1: COEFFICIENT D'EQUILIBRE SOLIDE-LIQUIDE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN .

Solvant	Hexane	F.P 35-50°C	Dichlorométhane
coefficient d'équilibre α	2,0	1,5	2,9

III.2-1.1-2 DETERMINATION EXPERIMENTALE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION [24-27]

Après avoir déterminé les conditions opératoires adéquates à l'utilisation des équations établies théoriquement, les essais sont effectués par voie statique pour la forme géométrique plane du solide, un essai d'extraction dans un réacteur agité a été réalisé pour les fines particules dont la forme sera supposée sphérique.

Le solide, la sciure de bois, a donc subi un tamisage; la fraction supérieure récupérée au dessus du tamis d'ouverture de mailles de 0,7 cm a été utilisée pour les essais d'extraction statique. Les dimensions moyennes des particules sont données dans le tableau III.2, elles ont été déterminées sur un lot de 50 particules. La fraction inférieure récupérée entre les tamis d'ouverture de mailles 0,5-0,7mm a été considérée comme constituée de particules sphériques de 0,6mm de diamètre et utilisé pour l'essai d'extraction avec agitation.

TABEAU III.2: VALEURS DES CARACTERISTIQUES DE LA SCIURE DE BOIS

Caractéristiques	Valeurs
Epaisseur	0,03 cm
Largeur	0,82 cm
Longueur	4,88 cm
Masse volumique	0,606 g/cm ³
Humidité	12,0 %

L'hypothèse d'une diffusion unidirectionnelle peut être retenue vu le rapport entre l'épaisseur et la longueur ou la largeur; celle d'une répartition uniforme de la concrète ainsi que de la structure du solide est acceptable vu les photographies obtenues lors d'observations par microscopie électronique (figure II.5). Les dimensions des pores du solide sont assez larges pour accepter l'hypothèse d'une diffusion moléculaire.

Les caractéristiques des solvants utilisées sont mentionnées dans le tableau III.3. Le calcul de Λ pour les différents essais a permis de lire les valeurs de u_n donnés dans la bibliographie (tableau III.4) et d'écrire les équations théoriques donnant la variation de la teneur relative en concrète en fonction de $\bar{\tau}$ dont l'allure des courbes est donnée sur la figure III.2 pour l'extraction à l'hexane.

TABLEAU III.3: CARACTERISTIQUES DES SOLVANTS UTILISES

Propriétés	solvant	Hexane	F.P. 35-50	Dichlorométhane
viscosité cinématique cp		0,326	0,520	0,425
densité		0,659	0,620	1,326
viscosité dynamique cm ² /s		0,492	0,839	0,320

TABLEAU III.4: VALEURS DE Λ ET u_n .

Forme géométrique	Solvant	Hexane	F.P.	Dichlorométhane
Plane	Λ	8,23	9,92	12,34
	u_1	1,64	1,63	1,63
	u_2	4,74	4,71	4,74
Sphérique	Λ	5,05	---	---
	u_1	3,32	---	---
	u_2	6,37	---	---
	u_3	9,49	---	---

Les résultats expérimentaux de l'étude cinétique, regroupés dans le tableau III.5, permettent à partir des figures III.2 de relever les valeurs de $\bar{\tau}$ en fonction du temps pour les différents essais. La représentation graphique de $\bar{\tau}$ en fonction du temps sur les figures III.3 permet la détermination du coefficient de diffusion D_s à partir de la pente de la droite qui est égale à D_s/R^2 . Les valeurs de D_s sont regroupées dans le tableau III.6.

TABLEAU III.5: DONNEES CINETIQUES SOUS FORME DE $1-m_t/m_\infty$

Forme géométrique	Plane			Sphérique
Essai	E 138	E 139	E 140	E 141
solvant	Hexane	F.P.	Dichlorométhane	Hexane
temps (h)				
0,083	0,667	0,464	0,615	--
0,16	0,634	0,450	0,576	--
0,25	0,584	0,409	0,515	0,450
0,50	0,467	0,382	0,486	0,367
0,75	0,450	0,340	0,400	0,333
1,00	0,390	0,278	0,307	0,283
1,50	0,334	0,216	0,161	0,233
2,00	0,234	0,153	0,130	0,117
3,00	0,133	0,048	0,084	0,050

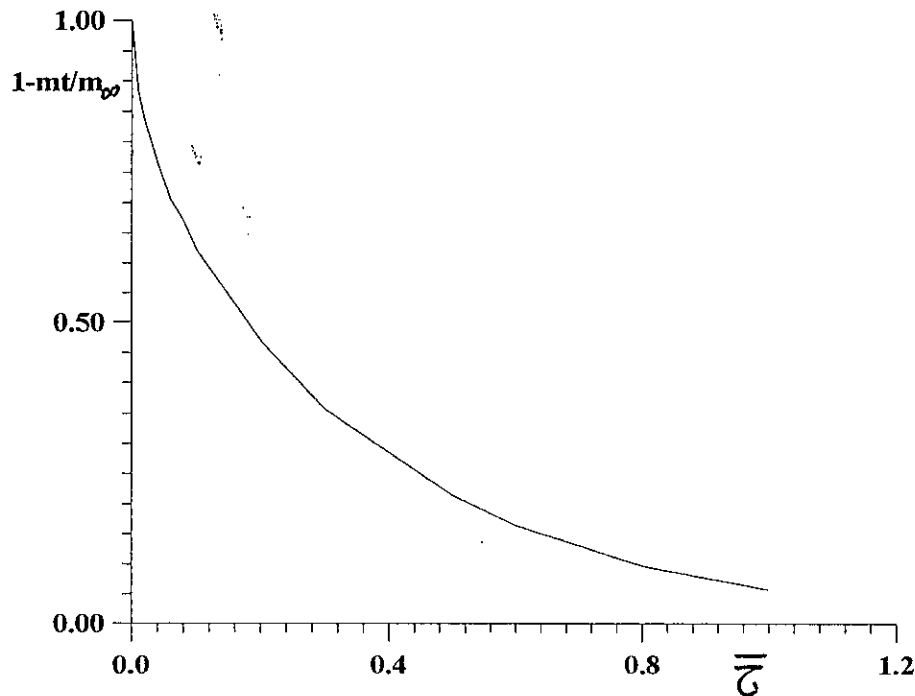


Figure III.2-a: Variation de la fonction $1-m_t/m_\infty$ théorique en fonction de \bar{t} .
Solvant: hexane, particules planes de bois de cèdre de l'Atlas algérien.

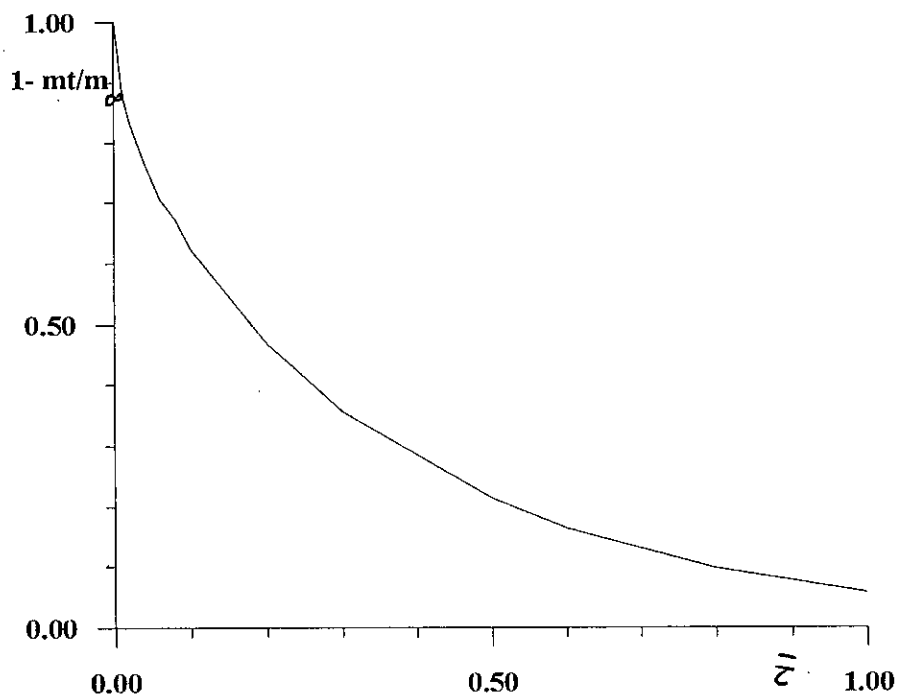


Figure III.2-b: Variation de la fonction théorique $1 - mt/m_\infty$ en fonction de \bar{z} .
Solvant fraction pétrolière, particules planes de bois de cèdre de l'Atlas algérien

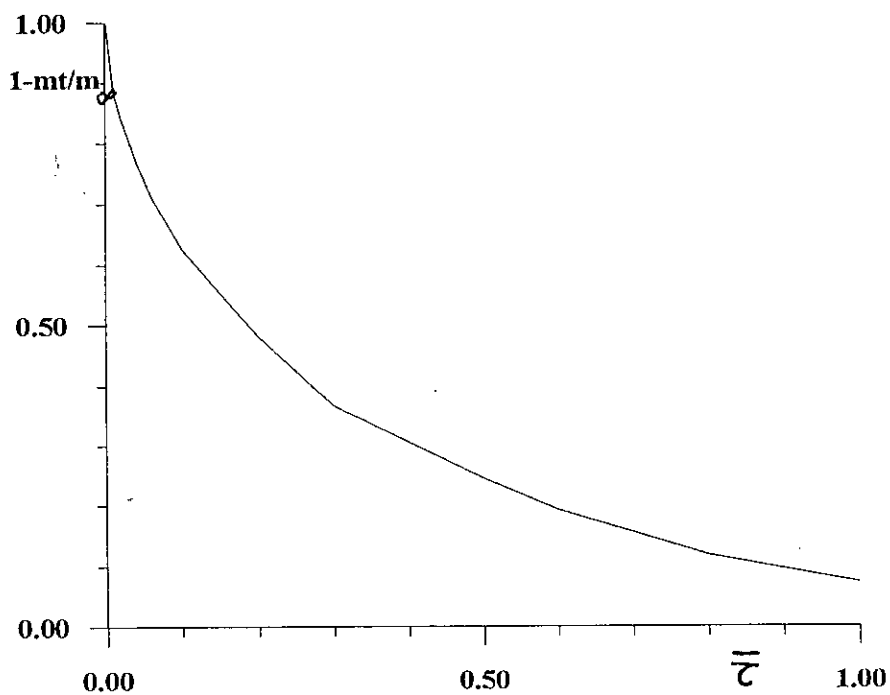


Figure III.2-c: Variation de la fonction $1 - mt/m_\infty$ théorique en fonction de \bar{z} .
Solvant dichlorométhane, particules planes de bois de cèdre de l'Atlas algérien

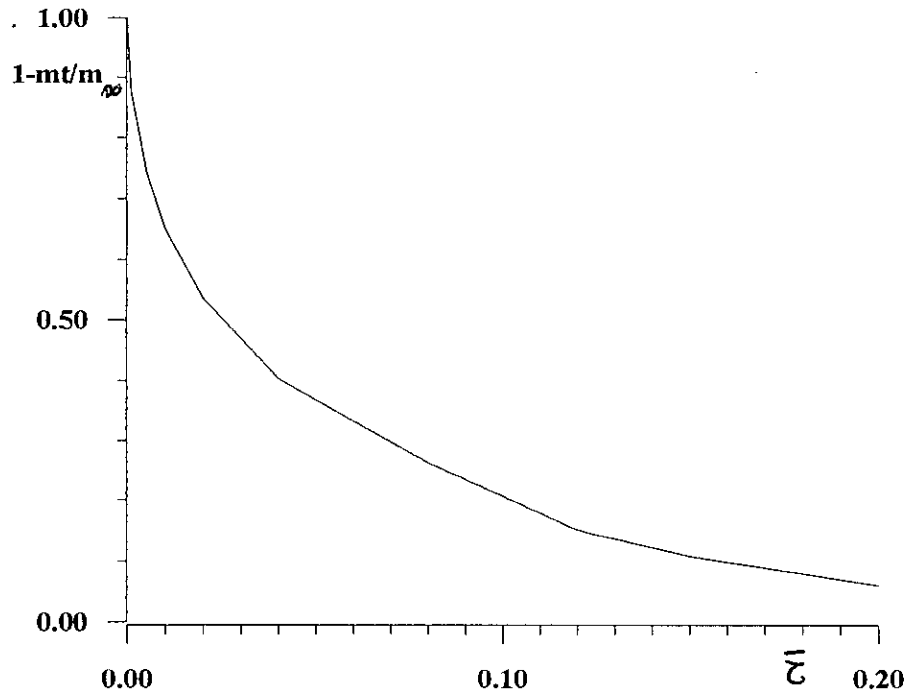


Figure II.2-d: Variation de la fonction $1 - \bar{m}t/m_\infty$ théorique en fonction de \bar{z} . Solvant hexane; particules sphériques de bois de cèdre de l'Atlas algérien.

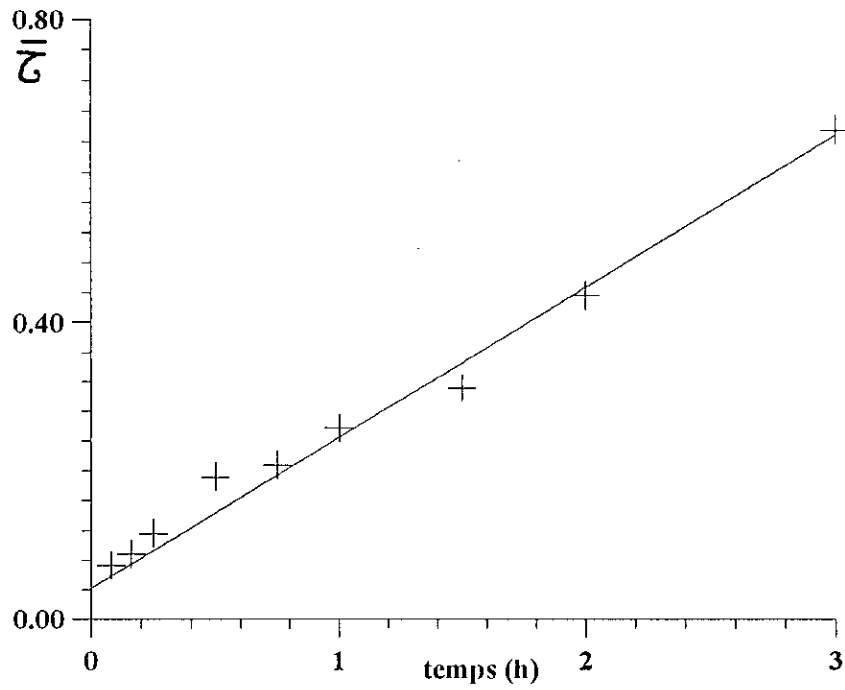


Figure III.3-a: Variation de \bar{z} en fonction du temps. Solvant: hexane, particules planes de bois de cèdre de l'Atlas algérien.

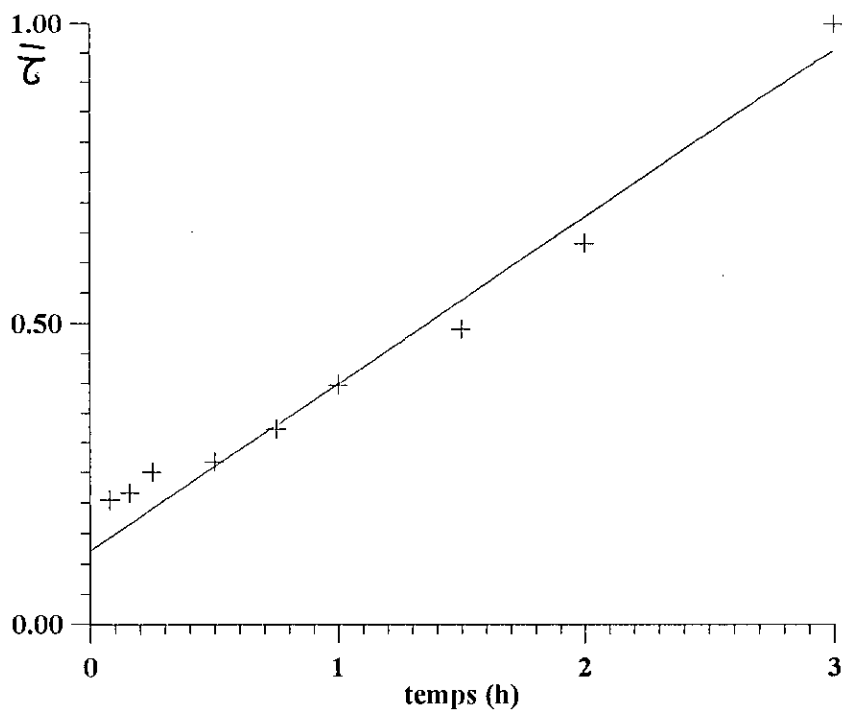


Figure III.3-b: Variation de \bar{c} en fonction du temps. Particules planes de bois de cèdre de l'Atlas algérien, solvant fraction pétrolière.

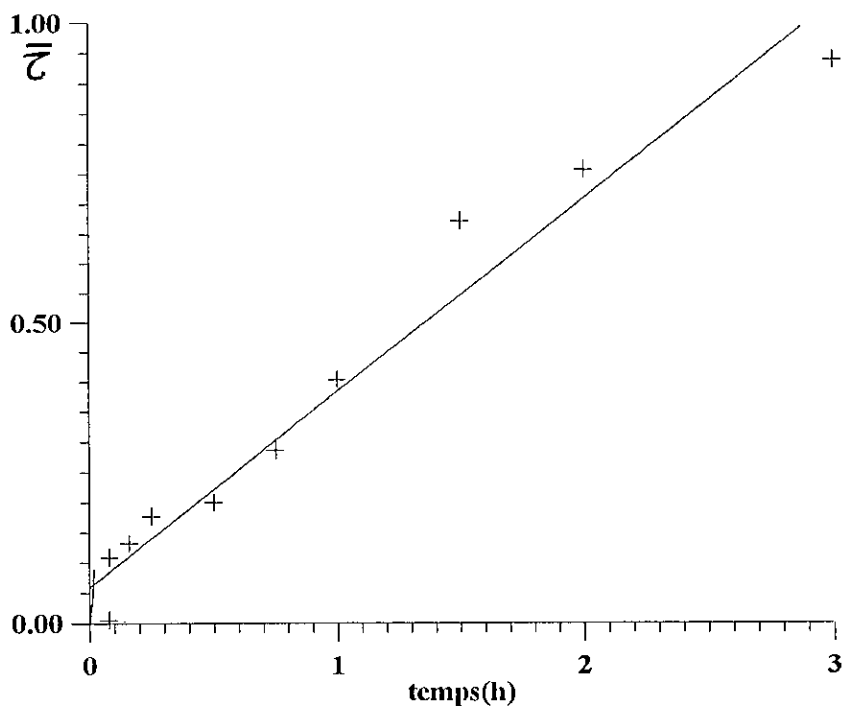


Figure III.3-c: Variation de \bar{c} en fonction du temps. Particules planes de bois de cèdre de l'Atlas algérien, solvant dichlorométhane.

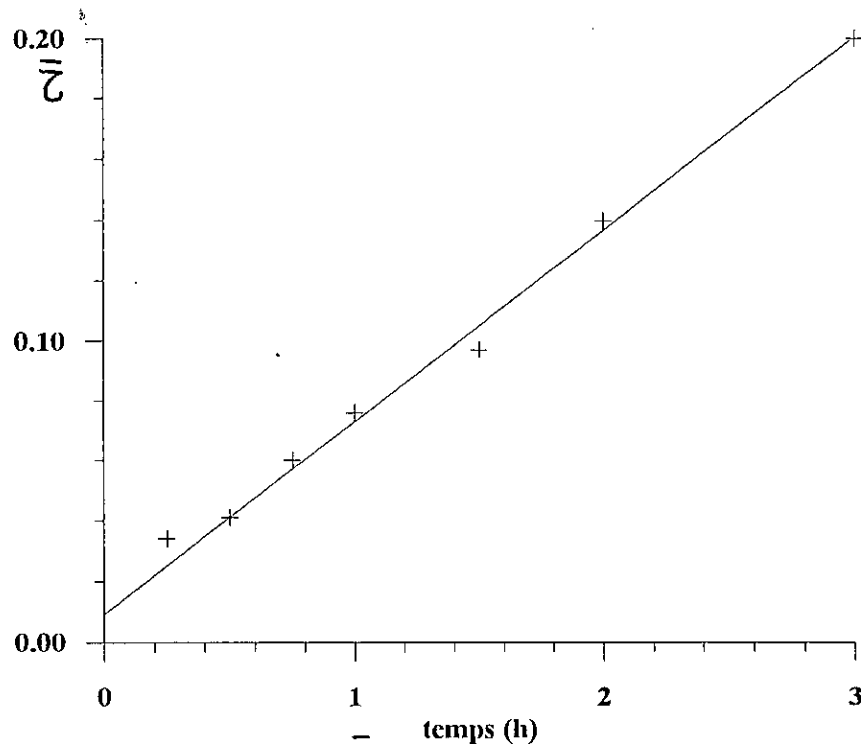


Figure II.3-d: Variation de \bar{C} en fonction du temps. Solvant: hexane; particules sphériques de bois de cèdre de l'Atlas algérien

Nous remarquons que les droites permettant le calcul du coefficient de diffusion ne passent pas par l'origine et ce pour plusieurs raisons:

- non uniformité des particules de bois,
- période de solubilisation initiale qui précède l'établissement du régime diffusionnel,
- D_s est considéré constant.

TABLEAU III.6 : VALEURS DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS DANS DIFFERENTS SOLVANTS.

forme géométrique	Plane			Sphérique
	Hexane	F.P.	Dichlorométhane	Hexane
$D_s \cdot 10^{12} \text{ m}^2/\text{s}$	1,3	1,7	2,0	1,4

Si nous utilisons les expressions simplifiées, pour la détermination de D_s , pour les temps longs, la représentation de $\ln(1-m_t/m_\infty)$ en fonction du temps est une droite de pente $u_1^2 D_s / R^2$. Cette approximation n'est valable que pour $1-m_t/m_\infty < 0,4$ pour les particules planes et $< 0,2$ pour les particules sphériques. Les valeurs approchées du coefficient de diffusion sont données dans le tableau III.7. En fait les calculs montrent que le deuxième terme de la série devient négligeable au bout d'une demi heure où il ne représente que 1% du total pour l'extraction à l'hexane et 3% pour l'extraction au dichlorométhane, pour la forme plane. Quant à la forme sphérique dans un milieu parfaitement agité le troisième terme de la série devient négligeable après un quart d'heure où il représente 3% et le deuxième terme à partir d'une heure où il représente 2% du total.

TABLEAU III.7: VALEURS APPROXIMATIVES DE D_s .

Forme géométrique	Plane			Sphérique
	Hexane	F.P.	Dichlorométhane	Hexane
$D_s \cdot 10^{12} \text{ m}^2/\text{s}$	1,4	1,8	2,2	1,4

L'écart entre la valeur déterminée par les équations globales et celle obtenue avec la forme approximative est inférieur à 12%; Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles estimées pour les grains de Tung [28], de café [29] et les rhizomes de gingembre [12].

La comparaison des valeurs de $1-m/m_0$, calculées et celles données par le tableau III.5 montre que pour les faibles temps (inférieur ou égal à une demi heure) les erreurs sont élevées jusqu'à 30% pour certains points. Au delà de ce temps l'écart est plus faible, il est réduit de moitié pour l'essai à l'hexane pour la forme plane. Par contre, pour l'essai au dichlorométhane cet écart de 30% est observé même pour les temps longs. L'erreur est d'autant plus grande que les valeurs sont faibles. C'est le cas de la forme sphérique pour les temps longs. Cet écart peut être attribué à certaines de nos hypothèses, entre autres, la constance du coefficient de diffusion. Aussi nous avons fait appel aux méthodes numériques.

D'autre part l'utilisation d'un logiciel de calcul, afin d'optimiser les valeurs des paramètres du modèle, a permis de les évaluer ainsi que l'erreur qui est estimé par l'écart relatif moyen entre les valeurs expérimentales et les valeurs données par le modèle. Les résultats sont mentionnées dans le tableau III.8. Cette erreur reste toutefois élevée même pour les points expérimentaux obtenus à des temps supérieurs à un quart d'heure, si nous faisons intervenir les autres points l'erreur serait encore plus grande. Dans ce cas nous ne pouvons modéliser l'extraction pour des temps courts. Aussi avons-nous opté pour une autre solution qui tiendrait compte du temps de contact quelque soit sa durée et conduirait à des erreurs plus faibles: la modélisation numérique.

TABLEAU III.8: VALEURS DES PARAMETRES DU MODELE A L'AIDE DE LA METHODE DU SIMPLEX.

Essai	hexane (particule sphérique)	hexane (particule plane)	Fraction pétolière	dichlorométhane
Coefficient d'équilibre α	2,0	2,2	2,5	3,5
Coefficient de diffusion $\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{12}$	1,7	1,5	2,5	2,3
Erreur relative moyenne %	2,3	13	28,2	15,8

Nous constatons que nous retrouvons le même ordre de grandeur pour les valeurs de D_s , mais les erreurs demeurent importantes comme le montre le tableau III.8; aussi chercherons-nous à améliorer cette acquisition de données en utilisant les méthodes numériques pour la résolution de l'équation de transfert de matière.

III.2-1.2 ESSAI EN LIT FIXE

L'extraction par solvant, en lit fixe, se fait en plusieurs étapes notamment la pénétration du solvant dans le solide, la dissolution des solutés solides ou liquides renfermés dans les pores du solide, la diffusion dans les pores du soluté et le transfert de matière à l'extérieur de la particule. De plus, dans le lit fixe, peuvent avoir lieu les dispersions axiale et radiale. Un modèle faisant intervenir tous ces paramètres a été développé dans le cas de la désorption irréversible, suivi de diffusion dans le solide.

Pour un solide de forme plane, en plus de l'équation décrivant la diffusion dans le solide (équation 11), il faut écrire une équation décrivant le transfert dans la phase liquide:

$$\frac{\partial C_1(z,t)}{\partial t} + v \frac{\partial C_1(z,t)}{\partial z} - D_1 \frac{\partial^2 C_1(z,t)}{\partial z^2} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{\rho_s}{\rho_l} \frac{\partial \bar{C}_s(z,t)}{\partial t} \quad (43)$$

Nous constatons le terme de l'accumulation dans la phase fluide, celui concernant le transport par convection, le transport par dispersion axiale et l'accumulation par unité de temps et de volume dans les particules poreuses, nous supposons que le lit se comporte comme un réacteur piston, dans ce cas on néglige la dispersion radiale. La solution exacte à ce problème a été proposée par Rasmuson [30] en 1980, auparavant Rosen avait proposé des solutions approximatives [31, 32]. Ces équations ont été utilisées dans le cas de l'extraction de végétaux par fluide supercritique [33, 34], ils ont établi que le transfert dans la particule solide est l'étape déterminante, c'est à dire que le modèle de la particule solide est valable, nous pouvons donc négliger la dispersion axiale dans le lit, c'est ce que nous allons donc vérifier.

Les équations établies précédemment étant générales, leurs applications au cas de l'extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant pur consisteraient à considérer que la quantité de la phase liquide pour la masse M de solide est variable avec le temps. Cependant très vite cette quantité devient nettement supérieure à M et nous pouvons admettre que la valeur de Λ tend vers l'infini. Par conséquent l'utilisation de l'équation simplifiée, pour un Biot connu, serait valable. Il faut donc évaluer le coefficient de transfert de matière coté liquide. Pour cela la plupart des ouvrages connus [35-37] citent les corrélations les plus utilisées. Ainsi dans le domaine qui nous intéresse, à savoir:

$$0,0016 < Re < 55 \text{ et } 165 < Sc < 70600$$

l'équation (44) est proposée:

$$J_D = \frac{1,09}{\varepsilon Re^{1/2}} \quad (44)$$

avec ε porosité du lit, le diamètre de la particule est calculé dans ce cas à partir de la sphère équivalente qui aurait la même surface spécifique que la particule d'où $d_p = 6V_p/S_p$.

Le calcul des nombres adimensionnels nécessite la connaissance des différentes caractéristiques par rapport au solvant, aussi la connaissance du coefficient de diffusion du soluté (concrète) dans le solvant pur est indispensable.

MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE

L'utilisation de l'équation de Wilk et Chang semble convenir si nous pouvons estimer le volume molaire de la concrète. Nous supposons alors que la concrète est similaire à un ensemble de molécule du type acide résinique de formule $C_{19}H_{29}CO_2H$ avec trois cycles à 6 carbones [38] donc en utilisant la règle de Le Bass nous trouvons un volume molaire compris entre 300 et 400 $cm^3/mole$ (proche de 300 pour les constituants volatils identifiés et proche de 400 pour les acides résiniques). Dans ce cas, l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion dans les différents solvants est de $10^{-9} m^2/s$, le diamètre de la particule équivalente de $9 \cdot 10^{-4} m$, la porosité ϵ peut être mesurée à l'aide de la relation:

$$\epsilon = \frac{V_{liquide}}{V_{lit}} \cong 0,75 \quad (45)$$

avec $V_{liquide}$ le volume du liquide qui remplit le vide et V_{lit} le volume du lit de particules.

Toutes ces données ont permis d'établir que le coefficient de transfert de matière coté liquide est de l'ordre de $10^{-5} m/s$, dans les différents solvants, cela conduit à un nombre de Biot élevé et a permis l'utilisation de l'équation (46) suivante:

$$1 - \frac{m_t}{m_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} \exp\left(-\mu_n^2 \frac{D_s t}{R^2}\right) \quad (46)$$

Cette équation montre que si le temps est grand, cette expression se simplifie et la série tend vers un seul terme. Dans ce cas si nous représentons la variation de la valeur de $\ln(1-m_t/m_\infty)$ en fonction du temps, nous devrions obtenir une droite de pente $-u_1^2 D_s/R^2$.

D'autre part, nous avons vérifié que la résistance au transfert dans la phase liquide est négligeable en faisant varier le débit liquide. En effet, en relevant le rendement obtenu en une heure, nous avons observé que ce dernier varie très peu lorsque le débit du solvant varie entre 35 et 200ml/mn.

III.2-1.2-1 EVOLUTION DU RENDEMENT EN CONCRETE [39]

L'exploitation des résultats expérimentaux (E 126- 128) donnés sur la figure II.10 a été conduite de différentes manières.

Dans un premier temps, nous avons utilisé un logiciel de calcul permettant d'optimiser les valeurs des paramètres du modèle en minimisant l'écart entre valeurs expérimentales et valeurs données par le modèle. Nous constatons que la réduction de la série en un seul terme n'introduit pas de grandes erreurs; cette technique montre, toutefois, que l'erreur est acceptable que pour les essais effectués à des temps relativement élevés (supérieur à un quart d'heure). Le tableau III.9 regroupe les valeurs de D_s ainsi que les erreurs commises.

Dans un deuxième temps, vu les erreurs élevées nous avons repris les résultats expérimentaux et tracé les variations de la valeur de $\ln(1-m_t/m_\infty)$ en fonction du temps (figure III.4), nous remarquons que celle-ci présente deux portions de droite. La première, correspondant à des durées d'extraction inférieures à une heure, représente l'étape de diffusion rapide. La seconde,

MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE

décrit l'étape de diffusion lente dont les coefficients de diffusion sont estimés et donnés dans le tableau III.10. Effectivement le calcul du second terme de la série est négligeable.

Nous constatons également que l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion obtenus pour la première étape (10^{-12} m²/s) est similaire à ceux obtenus pour les essais en batch, par contre les valeurs de l'étape lente sont plus faibles. Ceci est certainement dû à la qualité de la concrète qui contient de moins en moins d'éléments volatils et s'enrichit de constituants lourds dont la diffusion est plus lente. En fait, il est difficile de bien séparer les deux étapes de diffusion mais il faut plutôt voir si une variation continue du coefficient de diffusion avec la concentration n'est pas plausible, hypothèse que nous testerons lors de la résolution numérique.

Nous constatons que l'étape initiale est plus rapide pour l'extraction à l'hexane suivie de celle à la fraction pétrolière et enfin celle au dichlorométhane. Pour l'étape lente, la variation de la vitesse se fait dans le sens inverse.

TABLEAU III.9: COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET ECARTS ENTRE POINTS EXPERIMENTAUX ET POINTS DU MODELE OBTENU A L'AIDE D'UN LOGICIEL DE CALCUL LORS DE L'EXTRACTION PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR DE CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.

Nature du soluté solvant	Concrète			partie entraînable à la vapeur d'eau	
	Hexane	Dichloro- méthane	Fraction pétrolière	Hexane	Dichlorométhane
coefficient de diffusion m ² /s. 10 ⁻¹²	2,7	1,5	2,2	4,5	2,0
erreur relative moyenne %	12,6	2,6	6,9	4,0	7,1

TABLEAU III.10: VALEURS DU COEFFICIENT DE DIFFUSION POUR DIFFERENTES CONDITIONS OPERATOIRES OBTENUES LORS DE L'EXTRACTION PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR DE CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.

Température	solvant	diffusion rapide D _s . 10 ¹² (m ² /s)	diffusion lente D _s . 10 ¹³ (m ² /s)
20°C	hexane	3,6	3,0
	dichlorométhane	2,1	9,4
	F.P.35-50°C	2,9	6,1
40°C	hexane	2,1	11,4

L'influence de la température est également abordée pour l'extraction à l'hexane; pour cela nous avons remplacé la première colonne par une colonne à double paroi où circule de l'eau thermostatée à 40°C.

La comparaison entre l'essai à température ambiante E 126 (20°C) et l'essai à 40°C E 143 (figure III.5) montre que l'étape rapide est plus courte (une demi heure) avec un coefficient de diffusion de même ordre de grandeur. Par contre l'étape lente se fait avec un coefficient de diffusion plus grand comme mentionné dans le tableau III.10.

En effet la plupart des travaux réalisés montrent que lorsque la température augmente le coefficient de diffusion augmente.

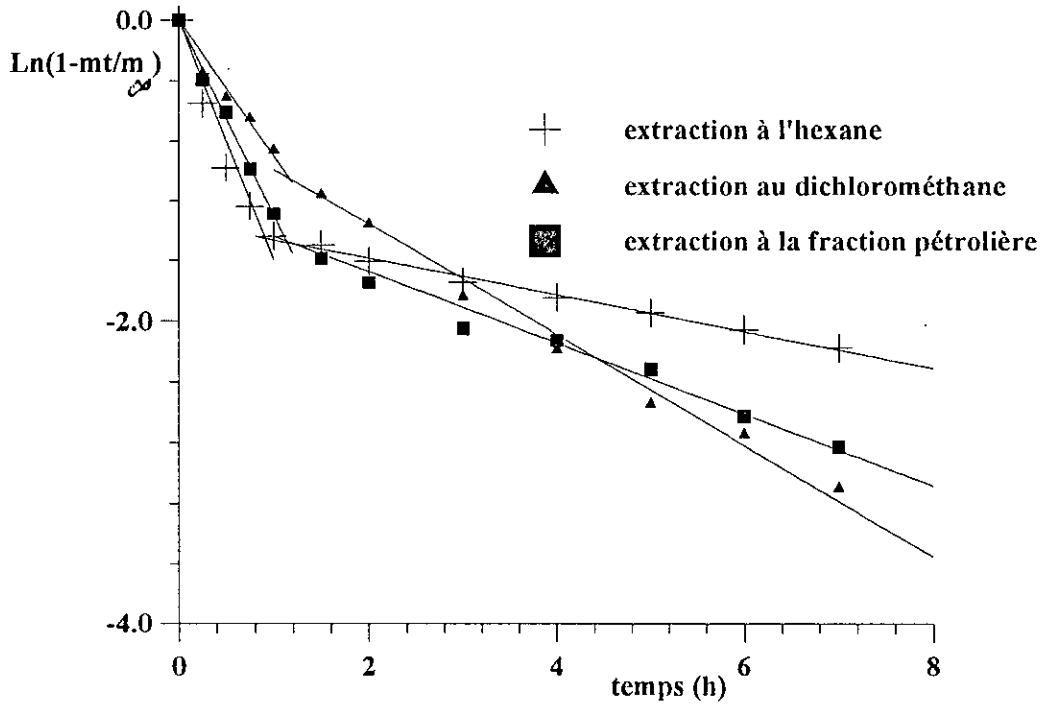


Figure III.4: Variation de la valeur de $\text{Ln}(1-mt/m_0)$, en fonction du temps, lors de l'extraction par circulation continue de différents solvants du bois de cèdre de l'Atlas.

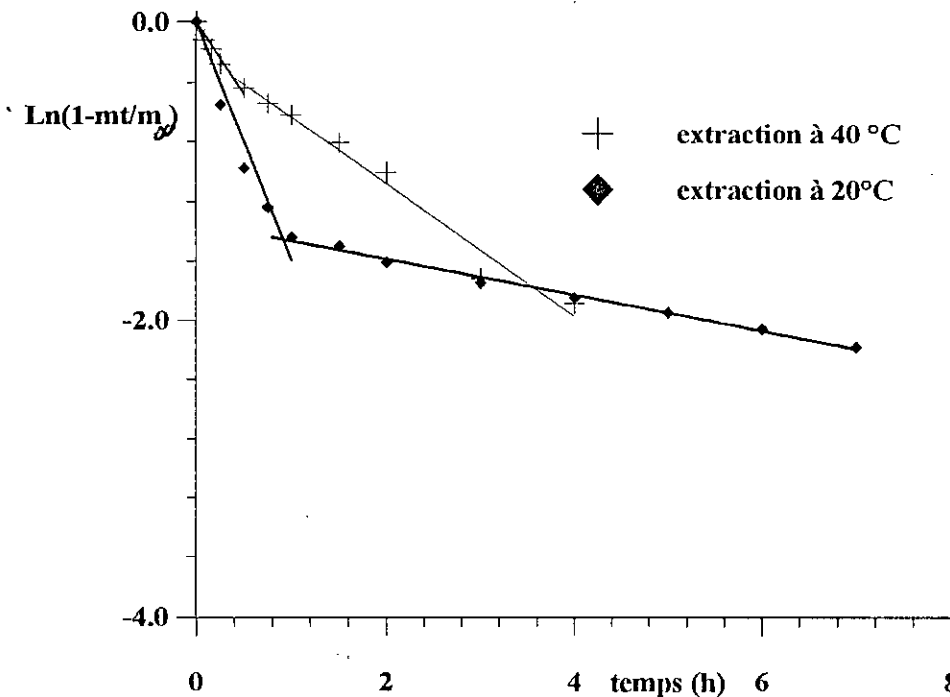


Figure III.5: Variation de la valeur de $\text{Ln}(1-mt/m_0)$, en fonction du temps, lors de l'extraction à l'hexane de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien en lit fixe à différentes température.

Pour mieux comprendre le phénomène de transfert, nous allons suivre l'évolution de la partie entraînable à la vapeur d'eau ainsi que celle de quelques constituants à savoir des hydrocarbures sesquiterpéniques et quelques dérivés oxygénés.

III.2-1.2-2 EVOLUTION DE LA COMPOSITION DE LA CONCRETE

Cette étude a été menée pour l'extraction réalisée à température ambiante. Les concrètes récupérées à chaque instant t ont subi un entraînement à la vapeur d'eau, la partie entraînable a été évaluée et son évolution avec le temps estimée pour l'extraction à l'hexane et au dichlorométhane.

Chaque partie entraînable à la vapeur d'eau a été analysée par chromatographie en phase gazeuse, avec les mêmes conditions opératoires que celles citées précédemment. La mesure de la teneur de la partie entraînable à la vapeur d'eau des différents extraits récupérés à l'instant t a montré que ces derniers n'en contenaient presque plus au delà de quatre heures. L'évolution de quelques constituants a été suivie.

Nous avons, dans le cas de la partie entraînable à la vapeur d'eau ainsi que pour quelques constituants suivi la même procédure que précédemment. Le logiciel de calcul a conduit aux résultats mentionnés dans le tableau III.11.

TABLEAU III.11: COEFFICIENT DE DIFFUSION ET ECARTS DE QUELQUES CONSTITUANTS DE LA PARTIE ENTRAINABLE A LA VAPEUR D'EAU.

Nom du constituant	Coefficient de diffusion $\cdot 10^{12}$ (m ² /s)		Erreur moyenne	
	Hexane	Dichlorométhane	Hexane	Dichlorométhane
α -himachalène	9,6	3,4	1,6	7,3
γ -himachalène	5,5	2,5	4,1	3,8
β -himachalène	5,8	2,7	3,2	5,1
époxyhimachalène	4,7	1,7	5,2	4,1
trans α -atlantone	3,7	1,5	7,2	11,8
C ₁₅ H ₂₂ O	2,2	2,1	5,5	4,8

L'évolution de la fonction $\ln(1-m_t/m_\infty)$ avec le temps pour les entraînaibles (figure III.6) montre également deux portions de droite pour l'extraction à l'hexane tandis que pour l'extraction au dichlorométhane la première étape semble négligeable et l'étape de diffusion lente se fait avec la même vitesse que pour l'extraction à l'hexane; les valeurs déduites de ces graphes montrent un coefficient de diffusion faible comme citées dans le tableau III.12. L'établissement des histogrammes donnant la variation de la teneur de quelques constituants peut expliquer le processus d'extraction, ainsi que l'évolution de leur quantité respective (histogramme III.1 et 2).

Nous constatons, lors de l'extraction à l'hexane, que la teneur des himachalènes est importante dans les premières fractions, avant une heure, au delà nous observons une diminution suivie d'une stabilisation. Par contre pour les composés oxygénés, dès le départ une certaine stabilité est observée dans la composition sauf pour la trans α -atlantone dont la teneur augmente régulièrement.

Pour l'extraction au dichlorométhane, nous observons une diminution, importante durant la première heure légère par la suite pour les composés sesquiterpéniques alors que pour les composés

oxygénés l'augmentation de la teneur est pratiquement uniforme durant la première heure et faible par la suite.

TABEAU III.12: COEFFICIENT DE DIFFUSION DE LA PARTIE ENTRAINABLE A LA VAPEUR D'EAU DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS OBTENUE PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR

Solvant	diffusion rapide $D_s \cdot 10^{12}$ (m ² /s)	diffusion lente $D_s \cdot 10^{12}$ (m ² /s)
Hexane	5,88	2,05
Dichlorométhane	----	2,03

Du tableau III.12 nous constatons que les parties volatiles présentent une étape de diffusion lente similaire.

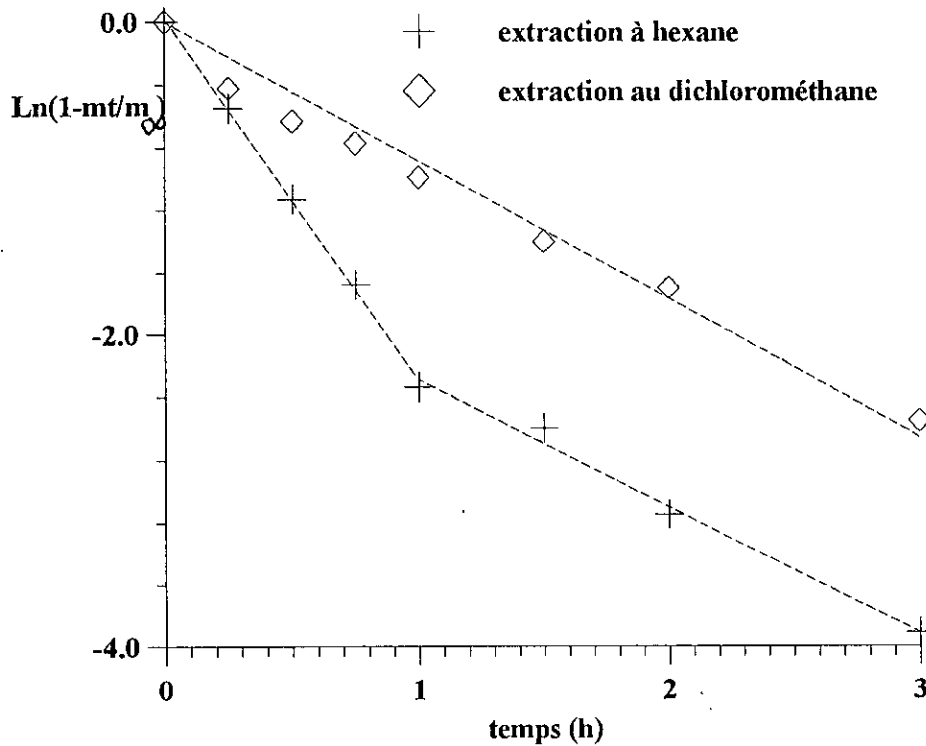
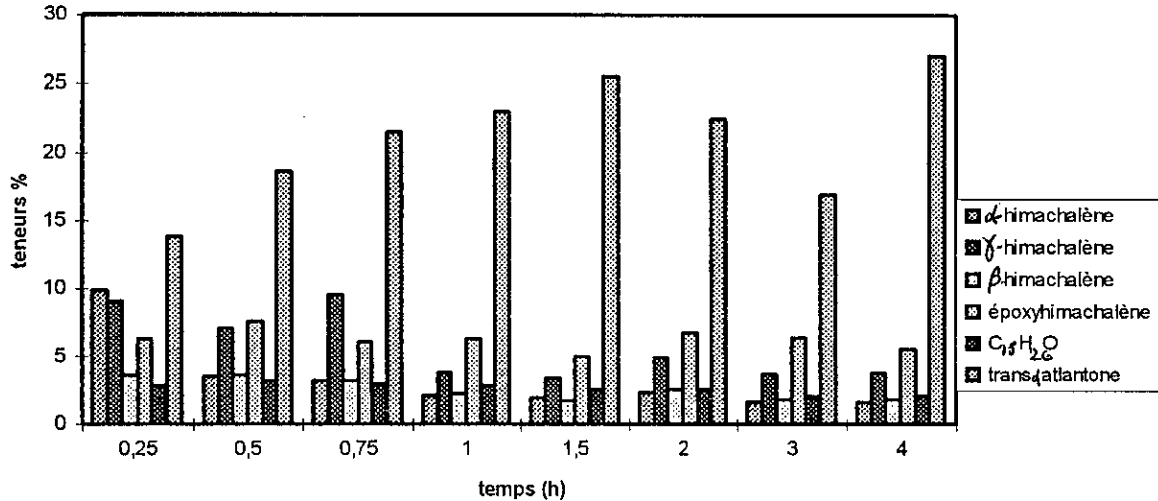
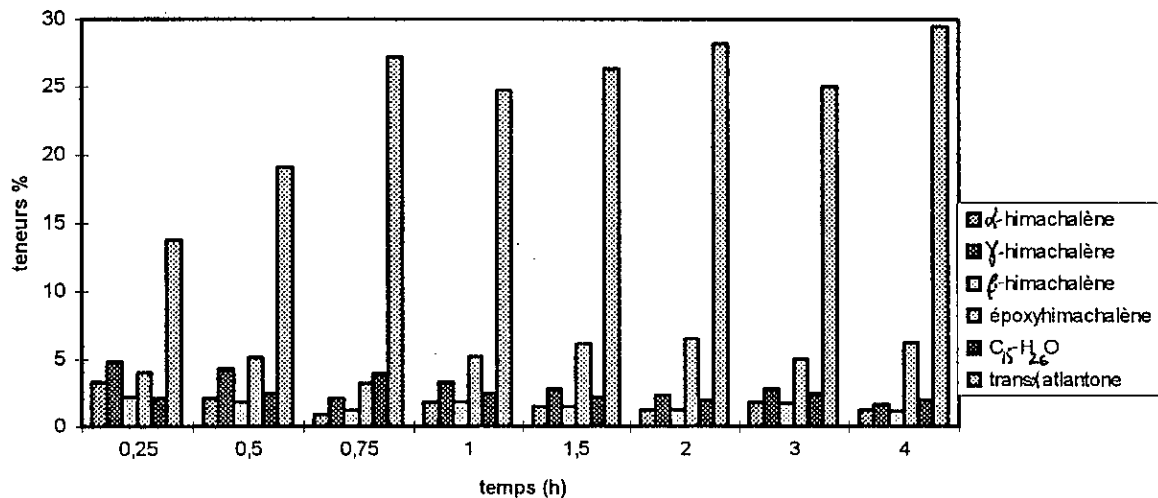


Figure III.6 : Evolution de la partie entraînable à la vapeur d'eau lors de l'extraction par circulation continue de solvant pur: hexane et dichlorométhane, pour le bois de cèdre de l'Atlas algérien.

Histogramme III.1: variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre; extraction à l'hexane par circulation continue de solvant pur.



Histogramme III.2: variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas, extraction au dichlorométhane par circulation continue de solvant pur.



Les vitesses d'apparition des composés sesquiterpéniques et oxygénés semblent se faire également en deux étapes pour l'extraction à l'hexane (figure III.7): lors de l'étape rapide les composés sesquiterpéniques ont une vitesse plus importante que celle des composés oxygénés, pour l'étape lente c'est pratiquement le même ordre de grandeur.

L'extraction au dichlorométhane (figure III.8) se fait avec une étape rapide courte (une demi heure pour les composés sesquiterpéniques et négligeable pour les composés oxygénés), les vitesses de l'étape lente semblent être similaires. Etant donné que l'étape lente impose sa loi de vitesse, nous constatons que 90% de la quantité totale des composés est récupérée au bout d'une heure dans l'hexane et en deux ou trois heures dans le dichlorométhane. Les composés sortent dans le même ordre dans les deux solvants.

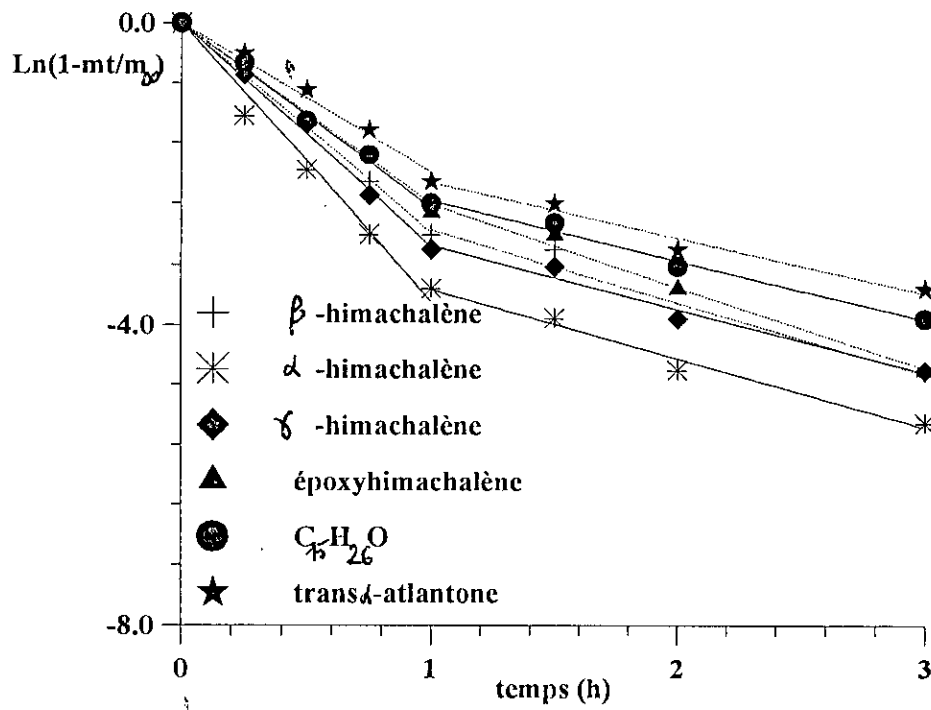


Figure III.7: Variation de la fonction $\text{Ln}(1-mt/m_\infty)$ en fonction du temps pour quelques constituants de la concrete de bois de cedre de l'Atlas algerien obtenue par circulation continue d'hexane pur.

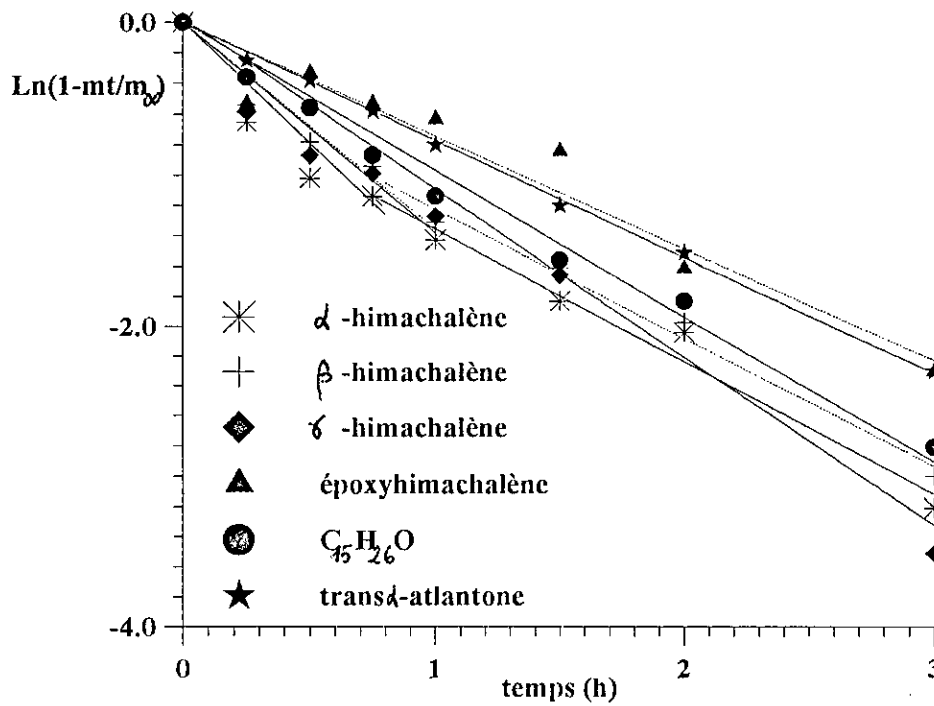


Figure III.8: Variation de la fonction $\text{Ln}(1-mt/m_\infty)$ en fonction du temps pour quelques constituants récupérés lors de l'extraction au dichlorométhane de bois de cèdre de l'Atlas algerien en lit fixe.

III.2-2 LA SOLUTION NUMERIQUE

La première hypothèse que nous allons reprendre est celle concernant le flux de matière entrant dans la phase liquide, nous écrivons que ce flux est égal au flux sortant du solide c'est à dire à l'interface.

Le flux entrant dans le liquide est:

$$N = V_l \rho_l \frac{dC_l(t)}{dt} \quad (49)$$

où V_l est le volume de solvant libre et ρ_l , la masse volumique du solvant.

Le flux sortant du solide est donné par la première loi de Fick:

$$N = -D_s A \left(\frac{\partial \rho_s C_s}{\partial x} \right)_{x=R} = -D_s A \rho_s \left(\frac{\partial C_s}{\partial x} \right)_{x=R} \quad (48)$$

Nous évaluons l'aire de contact A pour les différentes formes géométriques.

- pour des particules sphériques:

$$A = N_p \cdot 4\pi R^2 \quad (50)$$

Si V_{humide} représente le volume des particules imbibées, V_t le volume total de solvant contacté et V_s le volume du solide sec avec $V_s = m_s/\rho_s$, alors:

$$V_h = V_s + V_t - V_l \quad (51)$$

et N_p est le nombre de particules que nous pouvons estimer par:

$$N_p = \frac{V_{humide}}{\frac{4}{3} \pi R^3} \quad (52)$$

alors

$$A = \frac{3(V_t - V_l + V_s)}{R} \quad (53)$$

- pour des particules planes:

nous négligerons la surface latérale des particules alors:

$$V_p = A_p \cdot 2l \quad (54)$$

$$\text{et } A = N_p \cdot 2A_p = V_{humide}/l \quad (55)$$

- pour des particules cylindriques:

$$A = N_p 2R = 2V_{humide}/R \quad (56)$$

L'expression de A peut se résumer par l'expression générale:

$$A = \frac{V}{R}(V_s + V_t - V_l) \quad (57)$$

L'égalité des flux s'écrit dans le cas général:

$$V_l \rho_l \frac{dC_l(t)}{dt} = -D_s \frac{v(V_t - V_l + V_s)}{R} \rho_s \left(\frac{\partial C_s(r, t)}{\partial x} \right)_{x=R} \quad (58)$$

Les conditions initiales sont:

$$\begin{aligned} C_l(0) &= 0 \\ C_s(x, 0) &= C_s(0) \text{ et } C_s(R, 0) = C_p(0) = \alpha C_l(0) = 0 \end{aligned} \quad (59)$$

avec les conditions aux limites

$$\begin{aligned} * \quad C_s(R, t) &= \alpha C_l(t) \\ * \quad \left(\frac{\partial C_s}{\partial x} \right)_{x=0} &= 0 \end{aligned} \quad (60)$$

Les équations décrivant le transfert de matière avec les grandeurs adimensionnelles définies ci-dessous sont:

$$X = \frac{C_s(x, t)}{C_s(0)}; \quad Z = \frac{\rho_l C_l(t)}{\rho_s C_s(0)} \quad (61)$$

$$\phi = \frac{x}{R}; \quad F_0 = \frac{D_s t_\infty}{R^2}; \quad \bar{t} = \frac{t}{t_\infty} \quad (62)$$

$$\frac{\partial X}{\partial \bar{t}} = F_0 \left(\frac{\partial^2 X}{\partial \phi^2} + \frac{v-1}{\phi} \frac{\partial X}{\partial \phi} \right) \quad (63)$$

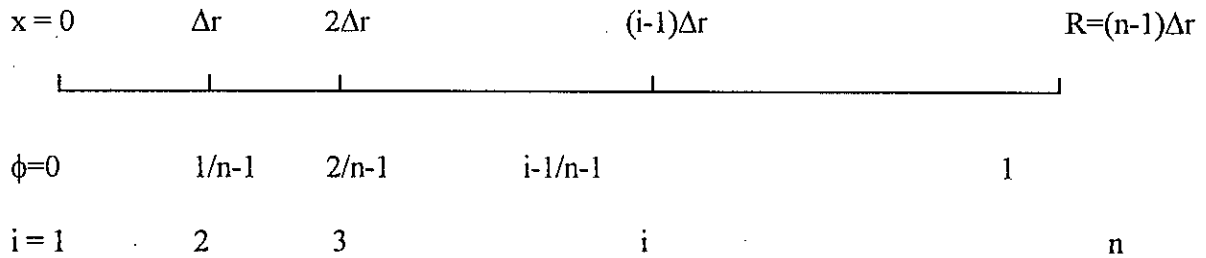
$$\frac{dZ}{d\bar{t}} = -v F_0 \left(\frac{V_t + V_s}{V_l} - 1 \right) \left(\frac{\partial X}{\partial \phi} \right)_{\phi=1} \quad (64)$$

$$Z(0) = 0; \quad X(\phi, 0) = 1; \quad X(1, \bar{t}) = \alpha Z(\bar{t}); \quad \left(\frac{\partial X}{\partial \phi} \right)_{\phi=0} = 0 \quad (65)$$

La résolution de ce système d'équations par les méthodes numériques nécessite une discrétisation des variables [10, 40-42].

III.2-2.1 DISCRETISATION ET RESOLUTION DANS LE CAS DE L'EXTRACTION EN REACTEUR AGITE AVEC DES PARTICULES SPHERIQUES

Une particule sphérique est partagée concentriquement en sphères de rayons multiples à Δr (de même pour les particules cylindriques, pour les particules planes elles seront partagées en lamelles d'épaisseur Δx).



La concentration en soluté d'une particule est donc décrite par n fonctions notées:

$$X_i(\bar{t}) = X(\phi_i = \frac{i-1}{n-1}, \bar{t}) \tag{66}$$

$$i \in [1, n]$$

Nous approchons les dérivées spatiales premières et secondes de ces fonctions par des différences centrées, pour $i \in [2, n-1]$:

$$\frac{\partial X_i}{\partial \phi} = \frac{X_{i+1} - X_{i-1}}{2} (n-1) \tag{67}$$

$$\frac{\partial^2 X_i}{\partial \phi^2} = (X_{i-1} - 2X_i + X_{i+1})(n-1)^2 \tag{68}$$

pour $i=1$ et $i=n$, nous utiliserons les différences non centrées:

$$\frac{\partial X_1}{\partial \phi} = 0; \frac{\partial^2 X_1}{\partial \phi^2} = \frac{2}{3}(X_3 - X_2)(n-1)^2 \tag{69}$$

$$\frac{\partial X_n}{\partial \phi} = (X_n - X_{n-1})(n-1) \tag{70}$$

$$\frac{\partial^2 X_n}{\partial \phi^2} = (X_{n-2} - 2X_{n-1} + X_n)(n-1)^2 \tag{71}$$

La distribution de la fraction massique des concrètes de bois de cèdre et leur transfert dans le solvant sont décrits de manière discrète par les équations:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = F_0 \left[\frac{\partial^2 X_i}{\partial \phi^2} + \frac{v-1}{\phi} \frac{\partial X_i}{\partial \phi} \right] \quad (72)$$

$$\frac{dZ}{dt} = -vF_0 \left[\frac{V_t + V_s}{V_l} - 1 \right] \frac{\partial X_n}{\partial \phi} \quad (73)$$

Nous noterons que Z_j et X_{ij} représentent les concentrations à l'instant t dans les phases liquide et solide respectivement et Z_{j+1} et X_{ij+1} celles à l'instant $t+\Delta t$, alors en utilisant les différences centrées sur t nous pouvons écrire:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = \frac{X_{ij+1} - X_{ij}}{\Delta t} \quad (74)$$

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{Z_{j+1} - Z_j}{\Delta t} \quad (75)$$

En remplaçant dans les équations précédentes nous trouvons:

$$X_{ij+1} = A(1)X_{ij} + A(2)X_{i+1j} + A(3)X_{i-1j} \quad (76)$$

$$\text{avec } A(1) = 1 - 2F_0 \Delta \bar{t} (n-1)^2, \quad A(2) = F_0 \Delta \bar{t} (n-1)^2 \frac{i+1}{n-1} \quad \text{et} \quad A(3) = F_0 \Delta \bar{t} (n-1)^2 \frac{i-2}{i-1}$$

Au centre de la particule, nous pouvons écrire:

$$X_{1j+1} = X_{1j} + A(4)(X_{3j} - X_{2j}) \quad (77)$$

$$\text{avec } A(4) = \frac{2}{3} \Delta \bar{t} F_0 (n-1)^2$$

$$\text{A l'interface: } X_{nj} = 1/\alpha Y_j \quad (78)$$

Pour le calcul de la concentration Z_{j+1} nous utilisons la relation (79):

$$Z_{j+1} = Z_j + A(5)(X_{nj} - X_{n-1j}) \quad (79)$$

$$\text{avec } A(5) = -3F_0 \Delta \bar{t} (n-1) \left(\frac{V_t + V_s}{V_l} - 1 \right)$$

$$NJ \geq 2F_0(NI-1)^2 + 1 \quad (80)$$

Le choix de NI et de NJ est lié à la stabilité de la solution; la condition de stabilité étant $A(1) > 0$, si nous divisons le temps final en $NJ-1$ pas nous aurons la condition de stabilité (80); NI le nombre de pas sur l'espace est choisi égal à 20.

L'utilisation de cette technique de calcul est aisée lorsque nous connaissons les paramètres du modèle à savoir D_s et α . Dans notre cas ne disposant pas de ces données, nous sommes amenés à réajuster ces valeurs pour avoir un minimum d'erreur entre les valeurs expérimentales et les valeurs fournies par le modèle [10, 43, 44].

Lors de l'application des calculs, nous utiliserons la relation (81) pour éviter les erreurs dues à l'évaluation de X_0 .

$$Z_i/Z_{\infty} = m_i/m_{\infty} \quad (81)$$

Les résultats de cette analyse numérique sont portés sur la figure III.9, nous constatons un écart de 7.8%, aussi nous proposons de revoir l'hypothèse d'une diffusion avec un coefficient de diffusion constant et de prendre un coefficient variable de manière exponentielle avec la concentration, hypothèse qui a déjà été testée pour l'extraction de végétaux [28].

Nous préconisons de remettre en question également l'hypothèse de la linéarité de l'équilibre à l'interface, nous testerons donc deux autres hypothèses celle qui suppose l'équilibre quadratique [10]:

$$Z = (1/\alpha) X^2 \quad (82)$$

et celle qui le considère variant selon la relation de Langmuir [45]:

$$Z = (1/\alpha)X/(1+(1/\alpha)X) \quad (83)$$

L'équation de transfert avec coefficient de diffusion variable selon l'équation (71), dans le cas de particules sphériques, devient:

$$D_s = D_0 \exp(kC/C_0) \quad (84)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{D_0 \tau}{R^2} \exp(kX) \left[\left(\frac{2}{\phi} + \frac{kR}{X_0} \right) \frac{\partial X}{\partial \phi} + \frac{\partial^2 X}{\partial \phi^2} \right] \quad (85)$$

et

$$\frac{dZ}{dt} = -\frac{3\tau}{R} D_0 \exp(kX) \left(\frac{V_t + V_s}{V_i} - 1 \right) \left(\frac{\partial X}{\partial \phi} \right)_{\phi=1} \quad (86)$$

En utilisant la méthode de discrétisation décrite précédemment, nous trouvons pour l'évolution de la concentration au centre de la particule:

$$X_{1j+i} = X_{1j} + \frac{2}{3} B(1)B(2) \exp(kX_{1j})(X_{3j} - X_{2j}) \quad (87)$$

où

$$B(1) = \frac{\Delta t_{\infty} D_0}{R^2}$$

$$B(2) = (n-1)^2$$

L'évolution entre le centre et l'interface est

$$X_{ij+i} = X_{ij} + B(1) \exp(kX_{ij}) (-2B(2) X_{ij} + B(6) X_{i+1j} + B(7) X_{i-1j}) \quad (88)$$

$$B(3) = B(2) \frac{i}{i-1}$$

$$B(4) = B(2) \frac{i-2}{i-1}$$

avec

$$B(5) = \frac{kR(n-1)}{2 X_0}$$

$$B(6) = B(3) + B(5)$$

$$B(7) = B(4) - B(5)$$

L'évolution de la concentration dans la phase liquide est:

$$Z_{j+1} = Z_j + B(8) \exp(kX_{Nj})(X_{Nj} - X_{N-1j}) \quad (89)$$

$$\text{avec } B(8) = -3R(n-1) \left(\frac{V_t + V_s}{V_l} - 1 \right) B(1)$$

et à l'interface:

pour un équilibre linéaire: $X_{Nj+1} = \alpha Z_{Nj+1} \quad (90)$

ou pour un équilibre quadratique: $X_{Nj+1} = \sqrt{\alpha Z_{Nj+1}} \quad (91)$

ou pour un équilibre selon l'équation de Langmuir: $X_{Nj+1} = \frac{\alpha Z_{Nj+1}}{(1 - Z_{Nj+1})} \quad (92)$

Les variations simulées de m/m_0 , ne montrent pas une grande amélioration, l'erreur est toujours de 7.6%. Les valeurs des différents paramètres sont mentionnées dans le tableau III.13. Aussi le modèle diffusionnel avec un coefficient de diffusion constant et un équilibre linéaire à l'interface est acceptable, l'erreur étant de l'ordre de 8%.

TABLEAU III.13 : VALEURS DES PARAMETRES DE DIFFUSION ET D'EQUILIBRE OBTENUES LORS DE LA SIMULATION DE L'EXTRACTION DE CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN EN REACTEUR AGITE.

	coefficient de diffusion constant	coefficient de diffusion variable k=1,2	
	$D_s \cdot 10^{12} (m^2/s)$	$D_b \cdot 10^{12} (m^2/s)$	coefficient d'équilibre α
équilibre linéaire	2,2	1,7	3,1
équilibre quadratique	2,0	1,0	15,3
équilibre selon l'équation de Langmuir	2,5	1,9	influe peu sur les variations de m/m_0

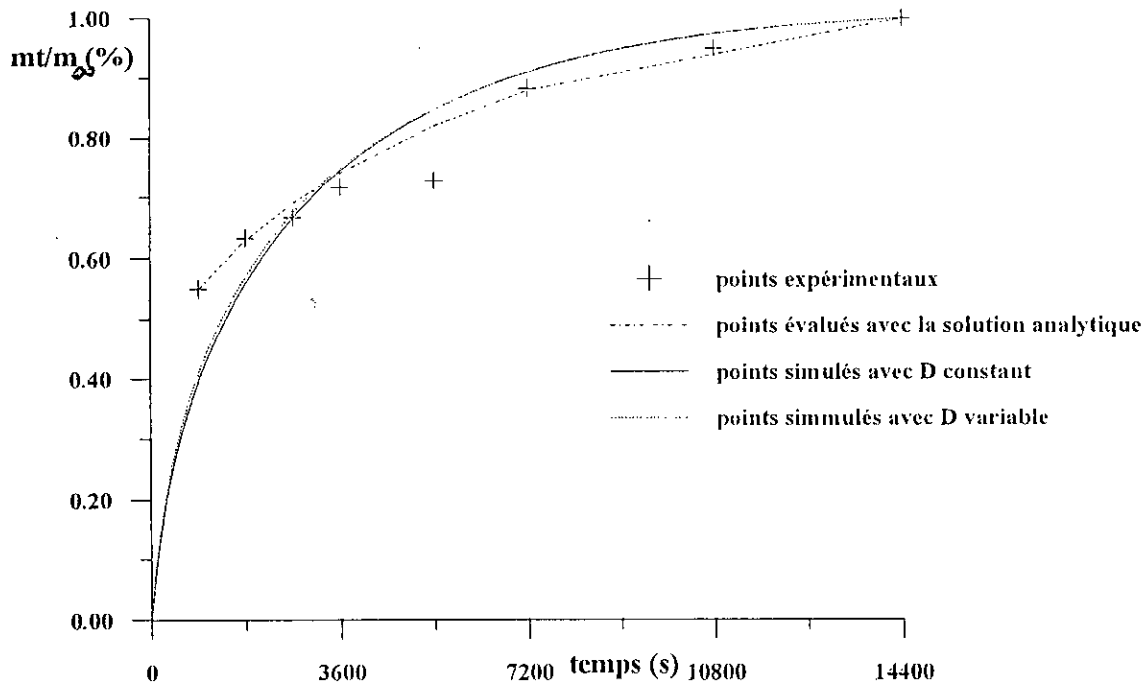


Figure III.9: Profils expérimental et simulé de la variation de mt/m_{∞} lors de l'extraction, en réacteur agité, de concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien à l'hexane.

III.2-2.2 ESSAI EN LIT FIXE

L'équation de transfert de matière est la même que celle utilisée précédemment, son utilisation pour des particules en forme de feuillet implique une discrétisation selon l'axe des x seulement (épaisseur). En outre, la condition aux limites, bien qu'elle soit valable doit tenir compte des conditions expérimentales, c'est à dire qu'à chaque instant le volume de solide en contact avec le volume de liquide est tel que $V_s = (1-\epsilon)V_{lit}$, et $V_l = \epsilon V_{lit}$.

L'équation traduisant l'égalité des flux devient:

$$\epsilon \rho_l \frac{dC_l(t)}{dt} = -D_s a (1-\epsilon) \rho_s \left(\frac{\partial C_s(r, t)}{\partial x} \right)_{x=R} \quad (94)$$

Avec la même procédure que précédemment, nous pouvons calculer le profil de concentration dans la phase liquide. Il est, auparavant, impératif d'estimer les valeurs de a et ϵ .

ϵ a été estimé à environ 0,75 et a à 200cm^{-1} .

L'évolution de la concrète dans les différents solvants est donnée par les figures III.10, 11, et 12, celle de la partie entraînable à la vapeur d'eau par les figures III.13 et 14 correspondant à l'extraction à l'hexane et celle au dichlorométhane, celle de l'extrait obtenu à la fraction pétrolière n'a pu être suivi en raison des résultats non reproductibles obtenus, qui nous pensons sont dus essentiellement à la nature du solvant; les valeurs des différents paramètres sont portés dans le tableau III.14.

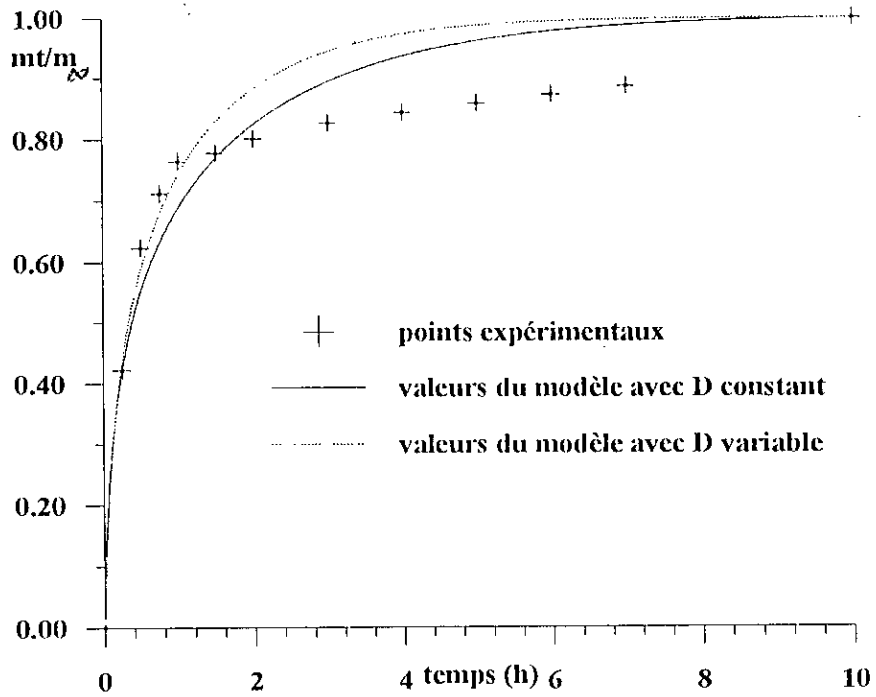


Figure III.10: Variation de mt/m_{∞} en fonction du temps, lors de l'extraction en lit fixe, de concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien à l'hexane.

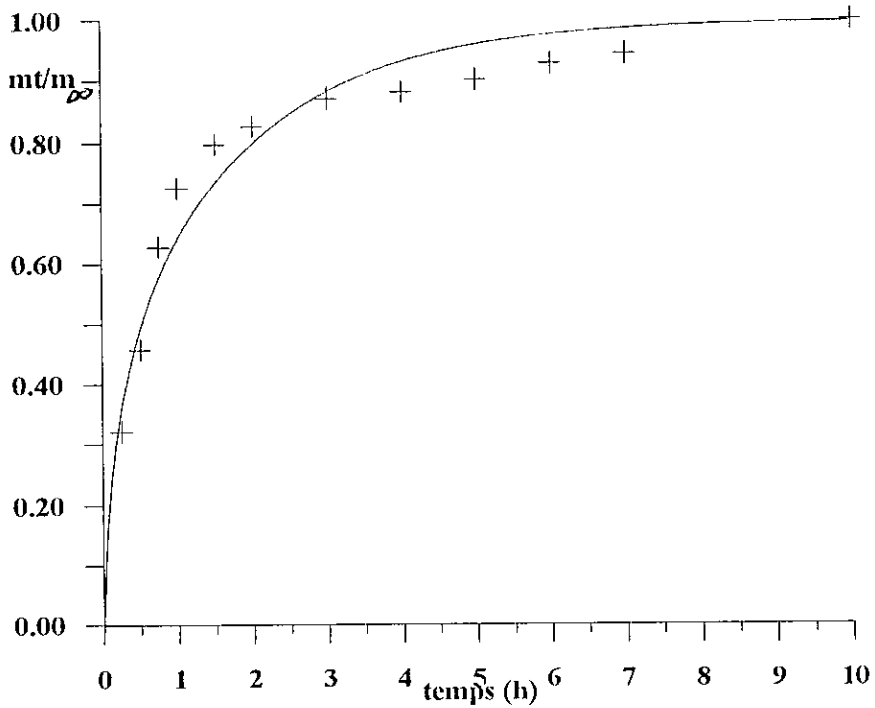


Figure III.11: Variation de la fonction mt/m_{∞} en fonction du temps lors de l'extraction de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien à la fraction pétrolière en lit fixe.

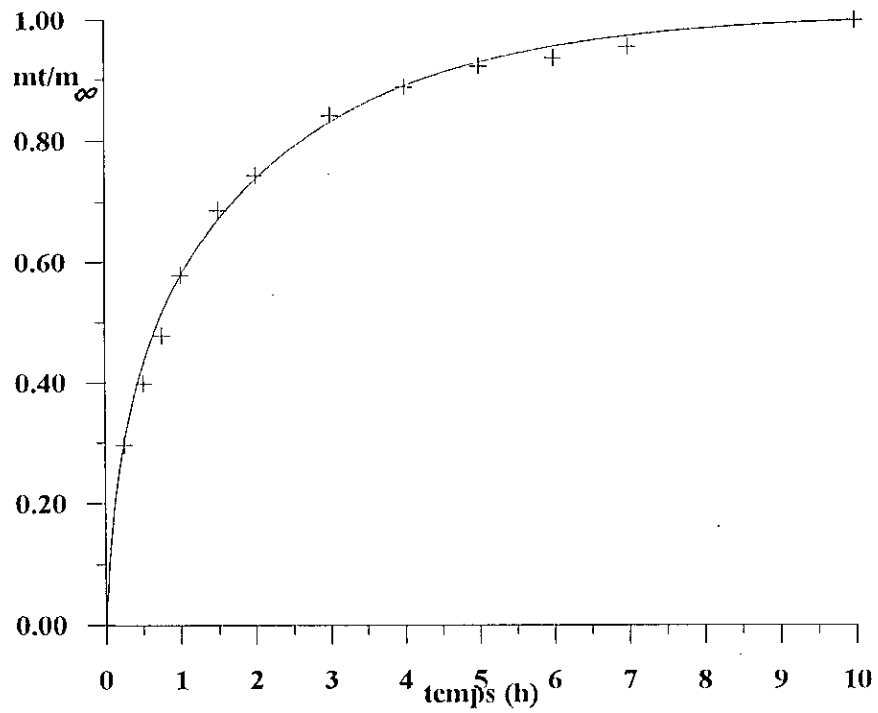


Figure III.12: Variation de la fonction mt/m_∞ en fonction du temps lors de de l'extraction de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien au dichlorométhane en lit fixe.

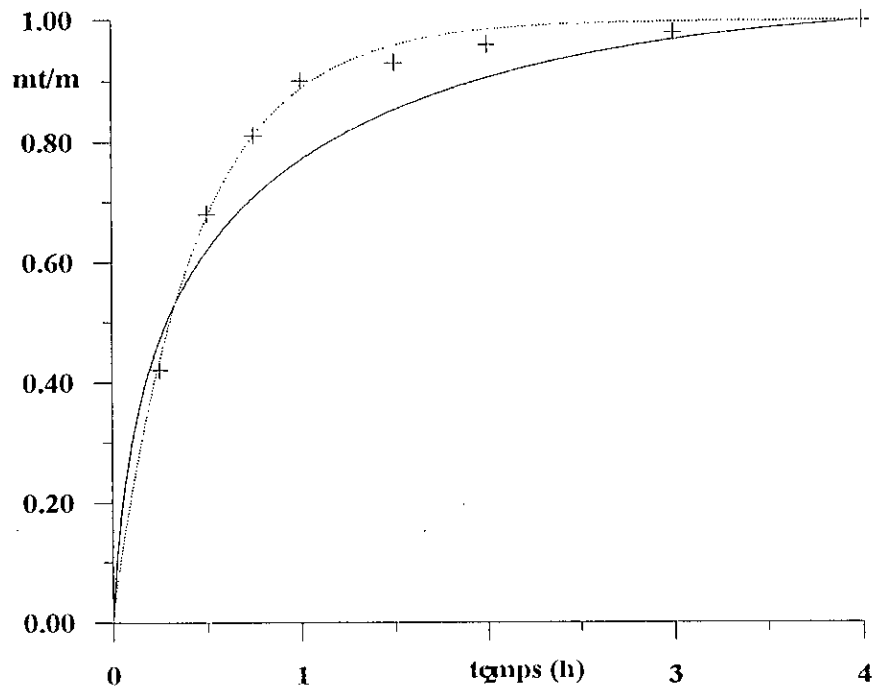


Figure III.13 : Variation du profil expérimental et simulé de mt/m_∞ en fonction du temps de la partie entraînable à la vapeur d'eau de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas récupérée à l'hexane en lit fixe.

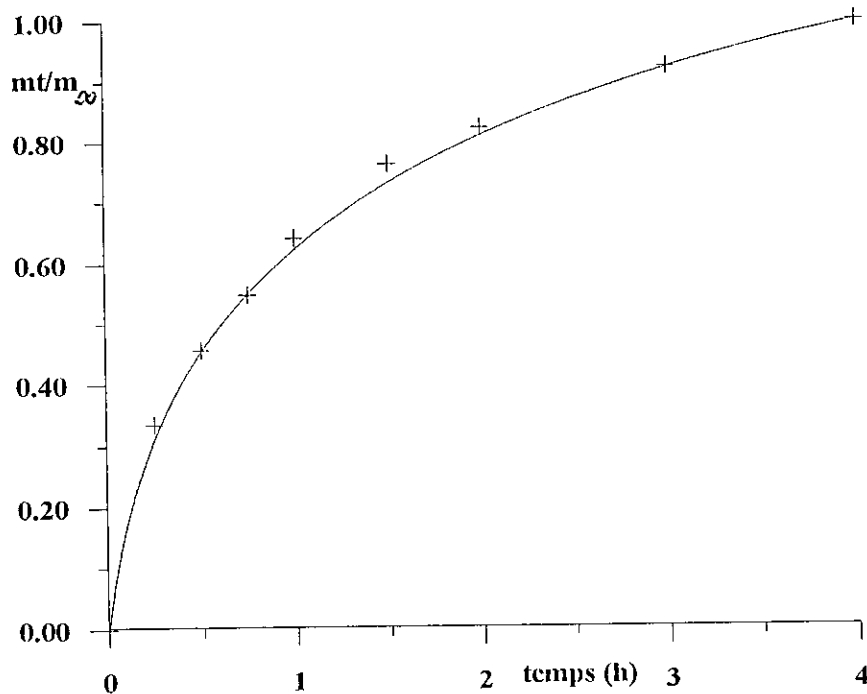


Figure III.14 : Variation du profil expérimental et simulé de mt/m_∞ en fonction du temps de la partie entraînable à la vapeur d'eau de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas récupérée au dichlorométhane en lit fixe.

TABLEAU III.14: PARAMETRES DE DIFFUSION DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ET DE SA PARTIE ENTRAÏNABLE A LA VAPEUR D'EAU POUR DIFFERENTS SOLVANTS EN LIT FIXE.

paramètres	extraction à l'hexane		extraction au dichlorométhane		extraction à la fraction pétrolière concrète
	concrète	partie entraînable	concrète	partie entraînable	
D constant. $10^{13}(\text{m}^2/\text{s})$	4,8	5,4	4,6	3,6	5,2
α	2,9	2,9	0,9	0,9	2,0
erreur (%)	6,8	6,9	1,6	1,8	5,9
D_0 (D variable) $10^{13}(\text{m}^2/\text{s})$	5,8	3,5	3,2	2,8	3,8
α	2,9	2,9	0,9	0,9	2,0
k	0,3	2,5	0,5	0,2	1,3
erreur (%)	6,9	1,1	2,6	3,6	6,4

Nous avons également testé notre modèle à quelques constituants pris au hasard, les graphes sont portés sur la figure III.15.

Nous avons pris dans tous les cas $k_1 = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $\alpha = 2,9$ pour l'extraction à l'hexane et $\alpha = 0,9$ pour l'extraction au dichlorométhane.

La valeur de k_1 est sans influence sur les valeurs de m_t/m_∞ , ceci montre que le transfert externe est négligeable.

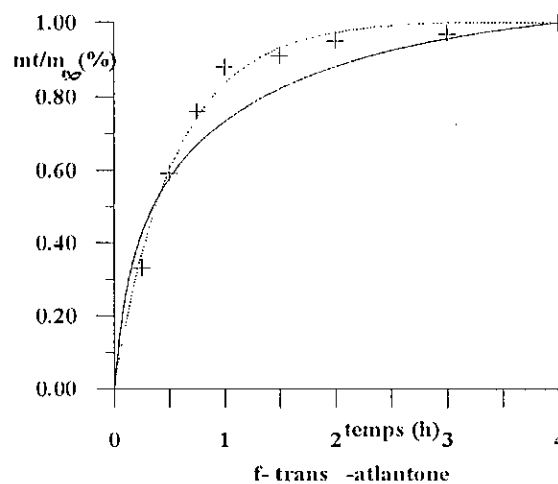
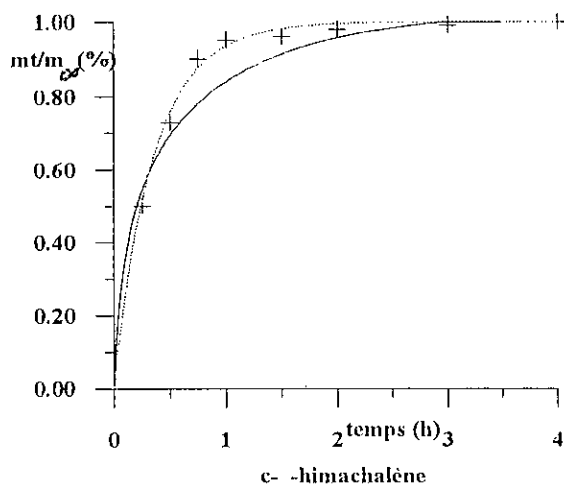
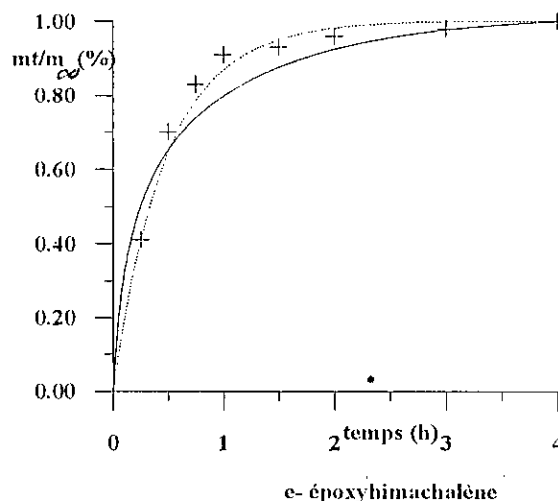
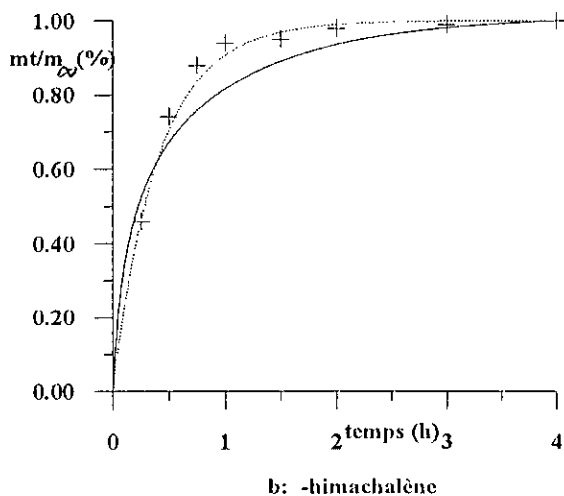
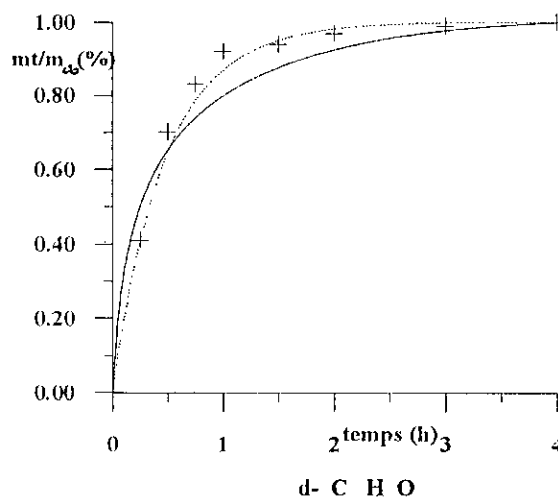
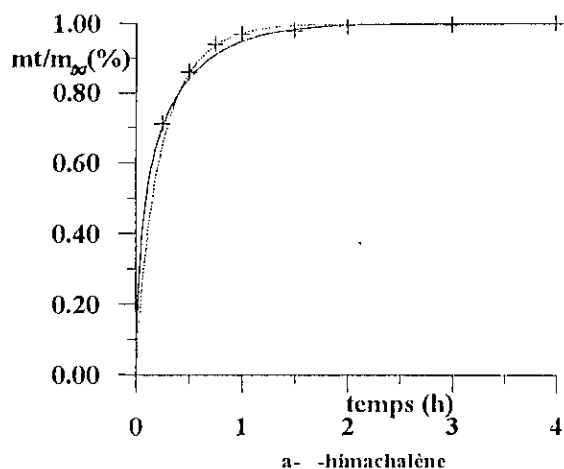


Figure III.15: Evolution de m_t/m_∞ expérimentale et simulée de quelques constituants récupérés lors de l'extraction à l'hexane en lit fixe.

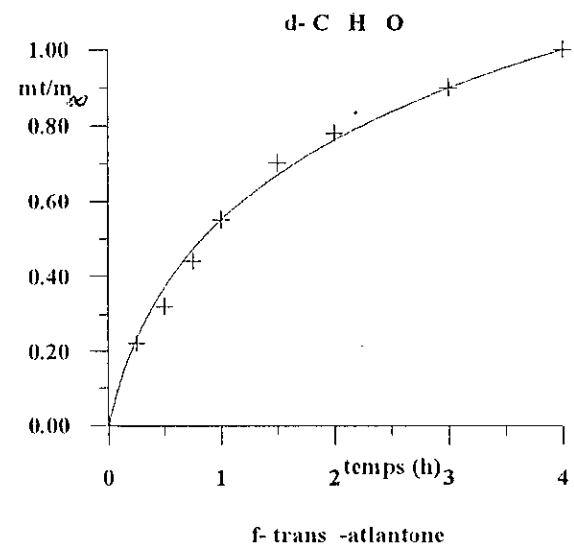
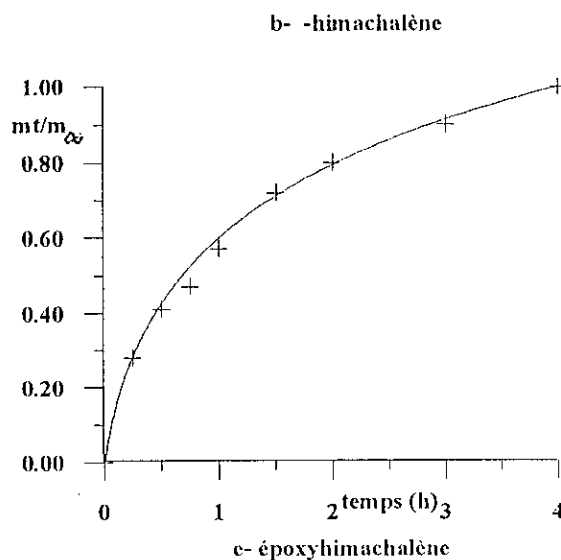
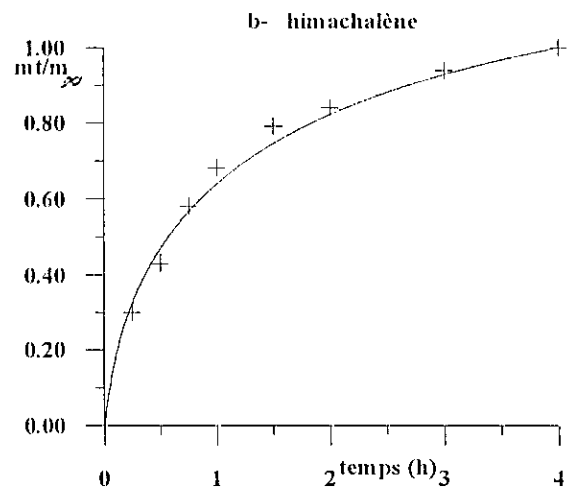
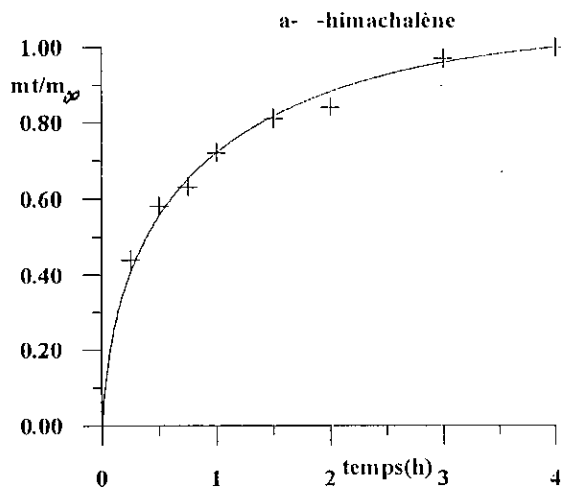
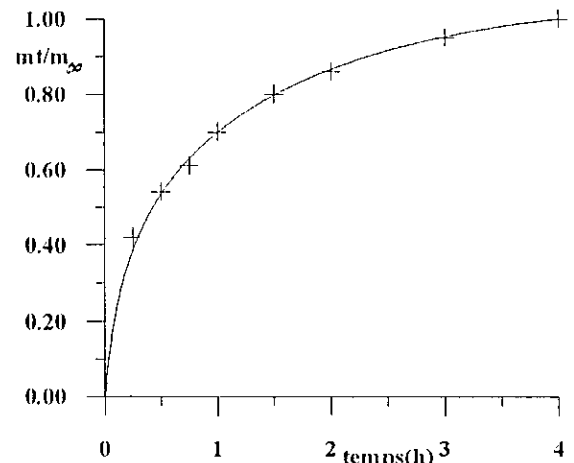
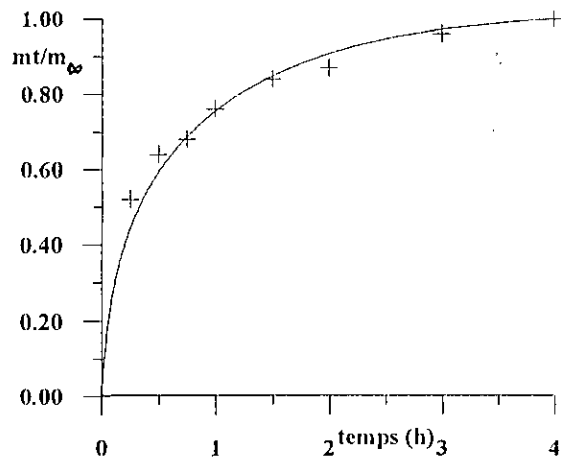


Figure III.16: Evolution de m_t/m_∞ expérimentale et simulée de quelques constituants récupérés lors de l'extraction au dichlorométhane en lit fixe.

Tableau III. 15: Coefficients de diffusion et erreur moyenne, obtenus lors de la simulation numérique, de quelques constituants récupérés lors de l'extraction à l'hexane du bois de cèdre de l'Atlas.

Nom du constituants	coefficient de diffusion variable			coefficient de diffusion constant	
	$D_0 \cdot 10^{13}$ (m ² /s)	k	erreur (%)	$D \cdot 10^{13}$ (m ² /s)	erreur (%)
α -himachalène	7,8	2	1,5	22	1,2
γ -himachalène	3,8	2,5	1,9	9,2	7,9
β -himachalène	4,4	2,5	1,4	9,8	6,0
$C_{15}H_{22}O$	3,2	2,5	2,8	8,2	7,2
époxyhimachalène	3,2	2,5	2,3	8,2	6,5
trans α -atlantone	2,8	2,5	3,3	5,2	9,2

Tableau III. 16: Coefficients de diffusion et erreur moyenne, obtenus lors de la simulation numérique, de quelques constituants récupérés pour l'extraction au dichlorométhane du bois de cèdre de l'Atlas.

Nom du constituants	coefficient de diffusion constant	
	$D \cdot 10^{13}$ (m ² /s)	erreur (%)
α -himachalène	12	5,4
γ -himachalène	6,8	4,5
β -himachalène	7,8	4,1
$C_{15}H_{22}O$	2,8	3,6
époxyhimachalène	1,6	5,9
trans α -atlantone	0,92	5,6

Des tableaux III.14, 15, 16, nous constatons que mis à part l'évolution de la concrète récupérée à l'hexane et celle à la fraction pétrolière où l'erreur reste relativement élevée (<8%), la simulation avec D variable représente bien l'extraction à l'hexane de tous les constituants. Par contre l'extraction au dichlorométhane est bien représentée par une simulation avec D constant.

CONCLUSION

Le but de ce chapitre est la comparaison des procédés d'extraction du point de vue cinétique, cette étude peut se faire soit en comparant les valeurs des coefficients de diffusion, soit en comparant les constantes de vitesse.

La détermination du coefficient de diffusion par les méthodes classiques est longue et sujette à des erreurs importantes car chaque étape nécessite des lectures sur des graphes; la méthode numérique s'est avéré une technique attrayante et peut donner des résultats avec de faibles erreurs.

Ainsi nous avons modélisé l'extraction en système batch par une diffusion constante avec équilibre linéaire à l'interface. Quant à l'extraction en lit fixe, le modèle de la particule isolé est acceptable si on considère une diffusion dans le solide de manière exponentielle avec la concentration et un équilibre linéaire à l'interface pour l'extraction à l'hexane alors que pour l'extraction au dichlorométhane le coefficient de diffusion peut être considéré constant..

La détermination de la constante de vitesse est possible lorsque les expressions des concentrations avec le temps sont simples; ou lorsque des approximations peuvent être faites, ceci est possible pour l'étude de l'extraction à des temps longs.

Les résultats obtenus ne permettent pas l'extrapolation à l'échelle industrielle, en effet il faut passer à l'échelle pilote pour confirmer le résultat d'un transfert prépondérant dans la particule solide.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] R. FRANÇOIS, *Chimie et Industrie*, 96, 6, 1685, 1966.
- [2] C. PERIC, *Rivista ital. del. Sost. Grasse*, 49, 7, 315, 1972.
- [3] O. M. ANGELIDIS, *Rev. des oléagineux*, 8, 9, Août Sept. 1968.
- [4] O. M. ANGELIDIS, *Rev. des oléagineux*, 11 Nov. 1968.
- [5] FRIDMAN et KRAMER, *J. Am. Soc.*, 52, 1295, 1930.
- [6] R. BUGAREL, M. HEMATI, "Notes de cours de transfert de matière" E.N.S.I.G.C., 1988.
- [7] PERRY, Mc Graw Hill, New York, 1984.
- [8] D. F. BOUCHER, J. C. BRIER et J.O. OSBURN, *A. I. Ch. Eng.* 38, 967, 1942.
- [9] G. SRISUWAN, thèse de doctorat, I.N.P. de Toulouse, 1988.
- [10] C. HAUNOLD, thèse de doctorat, I.N.P. de Toulouse, 1991.
- [11] M. SPIRO, R. M. SELWOOD, *Jour. Sci. of Food and Agriculture*, 35, 915, 1984.
- [12] M. SPIRO, M. KANDIA et W. PRICE, *Int. Jour. of Food Scie. and Tech.*, 25, 157, 1990.
- [13] L. C. CANTINI, *I.C.P.*, 17, 5, 37, 1989.
- [14] M. LYKOV, "Theory of energy and mass transfer" Englewood Cliffs, New York, 1961.
- [15] R. C. CHORNY et J.H. KRASUK, *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. and Dev.*, 5, 2, 206, 1966.
- [16] E. L. PIRET, R. A. EBEL, C. T. KIANG et W. P. ARMSTRONG, *Chem. Eng. Prog.*, 47, 405, 1951.
- [17] E. L. PIRET, R. A. EBEL, C. T. KIANG et W. P. ARMSTRONG, *Chem. Eng. Prog.*, 47, 628, 1951.
- [18] H. W. MARCH et W. WEAVER, *Phys. Rev.*, 31, 1072, 1928.
- [19] T. K. SHERWOOD, *Ind. Eng. Chem.*, 21, 12, 1929.
- [20] S. HATTA, *J. Am. Chem. Ind. Japan*, 39, 486, 1936.
- [21] S. BOON-LONG, C. LAGUERIE et J.P. COUDERC, *Chem. Eng. Sci.*, 33, 813, 1978.
- [22] J. CRANK, "The mathematics of diffusion" Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [23] H.S. CARSLAW et J.C. JAEGER, "Conduction of heat in solids", Oxford University Press, 1952.
- [24] L.C. CADY, J. W. WILLIAMS, *J. Phys. Chem.*, 39, 87, 1935.
- [25] G. BERTHIER, *J. Chem. Phys.*, 49, 1952.
- [26] J. C. JAEGER, M. CLARCK, *Phil. Mag.*, 38, 1947.
- [27] D. C. CARMAN, R. A. W. HAUL, *Proc. Royal Soc.*, 22A, 109, 1954.
- [28] J. H. KRAZUK, J. L. LOMBARDI et C.D. OSTROWSKY, *I&EC Process. Design Develop.*, 2, 6, 56, 1967.
- [29] K. DIBERT, E. CROS, J. ANDRIEV, *J. Food. Eng.*, 10, 3, 199, 1989.
- [30] A. RASMUSON et I. NERETNIEKS, *Aiche J.*, vol. 26, 4, 686, 1980.
- [31] J. B. ROSEN, *J. Chem. Phys.*, 20, 3, 1952.
- [32] J. B. ROSEN, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 46, 8, 1590, 1954.
- [33]: E. REVERCHON, G. DONSI et L. S. OSSEO, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2721, 1993.
- [34]: B. C. ROY, M. GOTO et T. HIROSE, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 607, 1996.
- [35] C. O. BENNET et J. E. MEYER, "Momentum, heat and mass transfer" Mc Graw Hill, 2^{ed.}, New York, 1974.
- [36] R. E. TREYBAL, "Transport phenomena" Mc Graw Hill, 3^{ed.}, New York, 1980.
- [37] A. H. P. SKELLAND, "Diffusional Mass Transfert." Ed. John Wiley et fils, New York, 1974.
- [38] K. WINNACKER et L. KÜCHLER, "Traité de chimie appliquée, chimie organique, 3^{ème} partie" T7, ed. Eyrolles, Paris, 1968.
- [39]: R. DERRICHE et R. BELABBES, "Extraction de concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien en lit fixe", Premier Congrès Algérien de Génie des Procédés, Alger, 24-26 Déc. 1996.

- [40] J.P. NOUGIER, "Méthodes de calcul numérique" Ed Masson, Paris, 1991.
- [41] J. H. FERZIGER, "Numerical methods for engineering application" Ed John Wiley & sons, New York, 1981.
- [42] B. CARNAHAN, H. A. LUTHER, J. O. WILKES, "Applied numerical methods" Ed John Wiley & sons, New York, 1969.
- [43] A. GOURDIN et M. BOUMAH RAT, "Méthodes numériques appliquées" Ed. O.P.U. 2 édition, Alger, 1991.
- [44] J. Cl. TRIGEASSOU, « Recherche de modèles expérimentaux, assistée par ordinateur », Ed. Techniques et documentation Lavoisier, Paris, 1988.
- [45] K. S. TAN et Cie, "Numerical methods of solution for continus countercurrent processes in the nonsteady state", AIChe J , 30, 5, 770, 1984.

NOMENCLATURE DU CHAPITRE III

Lettres latines

A: surface d'échange	L^2
a: aire spécifique	L^{-1}
B: constante dépendant du couple solide-solvant équation (9)	
Bi: nombre de Biot $Bi=k_lR/\alpha D_s$	
C: concentration volumique	ML^{-3}
C_s : fraction massique dans le solide	
C_l : fraction massique dans la phase liquide	
C_p : fraction massique dans le solide en équilibre avec la phase liquide	
C_0 : concentration initiale de la solution	ML^{-3}
C^* : concentration à l'équilibre de la solution	ML^{-3}
D: coefficient de diffusion ou diffusivité	L^2T^{-1}
D_a : coefficient de diffusion ou diffusivité apparente	L^2T^{-1}
D_{eff} : coefficient de diffusion ou diffusivité effective	L^2T^{-1}
d_p : diamètres des pores	L
F: quantité de concrète récupérée par unité de temps	MT^{-1}
F_0 : nombre de Fourier $=D_s t_w/R^2$	
F_v : fonction défini par l'équation (22)	
K: constante de vitesse	T^{-1}
k: constante reliant le coefficient de diffusion à la concentration	
k_l : coefficient de transfert de matière dans la phase liquide	LT^{-1}
k_s : coefficient de transfert de matière dans la phase solide	LT^{-1}
k_{obs} : constante de vitesse observée	T^{-1}
L: masse de la phase liquide	M
M: masse de la phase solide	M
M_A : masse molaire du soluté A	$M \text{ mole}^{-1}$
m: masse	M
N: flux de transfert de matière	MT^{-1}
N_k : nombre de Knudsen	
p: facteur de correction de changement de viscosité équation (1)	
R: longueur caractéristique de la particule (rayon ou demi épaisseur)	L
R_c : rendement en concrète	%
r: position radiale dans une particule	L
r_c : rayon des capillaires	L
r_m : rayon des molécules diffusantes	L
r_p : rayon des particules	L
S: surface de contact	L^2
S_s : surface spécifique	L^2M^{-1}
T: température	K
t: temps	T
t_w : temps final de contact	T
\bar{t} : variable adimensionnelle de temps $\bar{t} = \frac{t}{t_w}$	
U: vitesse de partage du solvant à travers la couche de matière végétale	LT^{-1}

u_n : solutions positives de l'équation (27)
 V : volume
 V_{liquide} : volume du solvant
 V_{lit} : volume du lit de particules
 V_A : volume molaire du soluté A
 x : variable espace selon l'épaisseur
 X : variable réduite selon l'équation (51)
 Y : variable réduite selon l'équation (17)
 \bar{Y} : valeur moyenne de Y
 Z : variable réduite selon l'équation (51)

L^3
 L^3
 L^3
 $L^3 \text{mole}^{-1}$

Lettres grecques

α : coefficient d'équilibre
 β : constante de partage
 ε : porosité
 $\phi = x/R$, variable adimensionnelle
 ϕ_v : fonction définie par l'équation (23)
 η : viscosité
 φ : facteur d'association du solvant équation (2)
 $\Lambda = L/M\alpha$
 λ : libre parcours moyen des molécules
 ν : facteur de forme
 π : facteur de corrélation de l'équation (1)
 ρ : masse volumique
 σ : écart type
 $\bar{\tau} = D_s t / R^2$
 τ : tortuosité

$M \cdot L^{-1} T^{-1}$

L

$M L^{-3}$

Abréviations

C.P.G.: chromatographie en phase gazeuse
 E: essai
 E.V.: entraînement à la vapeur d'eau
 F. P.: fraction pétrolière
 S.M.: spectrométrie de masse

*CHAPITRE IV : L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET
L'HYDRODISTILLATION*

CHAPITRE IV : L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET L'HYDRODISTILLATION

IV.1 L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU	96
IV.1-1 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE	96
IV.1-2 DISTILLATION ET ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS	96
IV.1-3 INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LA CINETIQUE DU PROCEDE	98
IV.1-3.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX	98
IV.1-3.2 MODELE CINETIQUE	100
IV.2 HYDRODISTILLATION	104
IV.2-1 ESSAI EN SEMI PILOTE	104
IV.2-2 ESSAIS A L'ECHELLE LABORATOIRE. INFLUENCE DU pH ET ETUDE CINETIQUE	105
IV.2-2.1 INFLUENCE DU pH DE LA SOLUTION AQUEUSE	105
IV.2-2.2 ETUDE CINETIQUE	106
IV.3 ETUDE COMPARATIVE DE L'EVOLUTION DE QUELQUES CONSTITUANTS	108
IV.4 EXTRACTION PAR SOLVANT DE LA SCIURE AYANT DEJA SUBIT L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU	110
CONCLUSION	111
BIBLIOGRAPHIE	112
NOMENCLATURE	113

INTRODUCTION

L'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation sont deux procédés qui ont été étudiés dans le cas du cèdre de l'Atlas, quelques travaux ont été publiés sur le cèdre du Maroc, ainsi que le cèdre du Djurdjura d'Algérie. Dans le cadre de cette étude nous n'allons donc pas nous intéresser à l'étude du procédé même, ou à l'influence des paramètres opératoires sur le rendement en huile essentielle comme cela a été fait dans les différents travaux précédents, mais plutôt voir leur impact sur la cinétique de production de l'huile essentielle et de quelques uns de ses constituants. Une comparaison des différents résultats pour les différents procédés étudiés sera effectuée. Une extraction par solvant sera effectuée sur la sciure ayant déjà subi un entraînement à la vapeur d'eau.

IV.1 L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU

IV.1-1 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE UTILISE

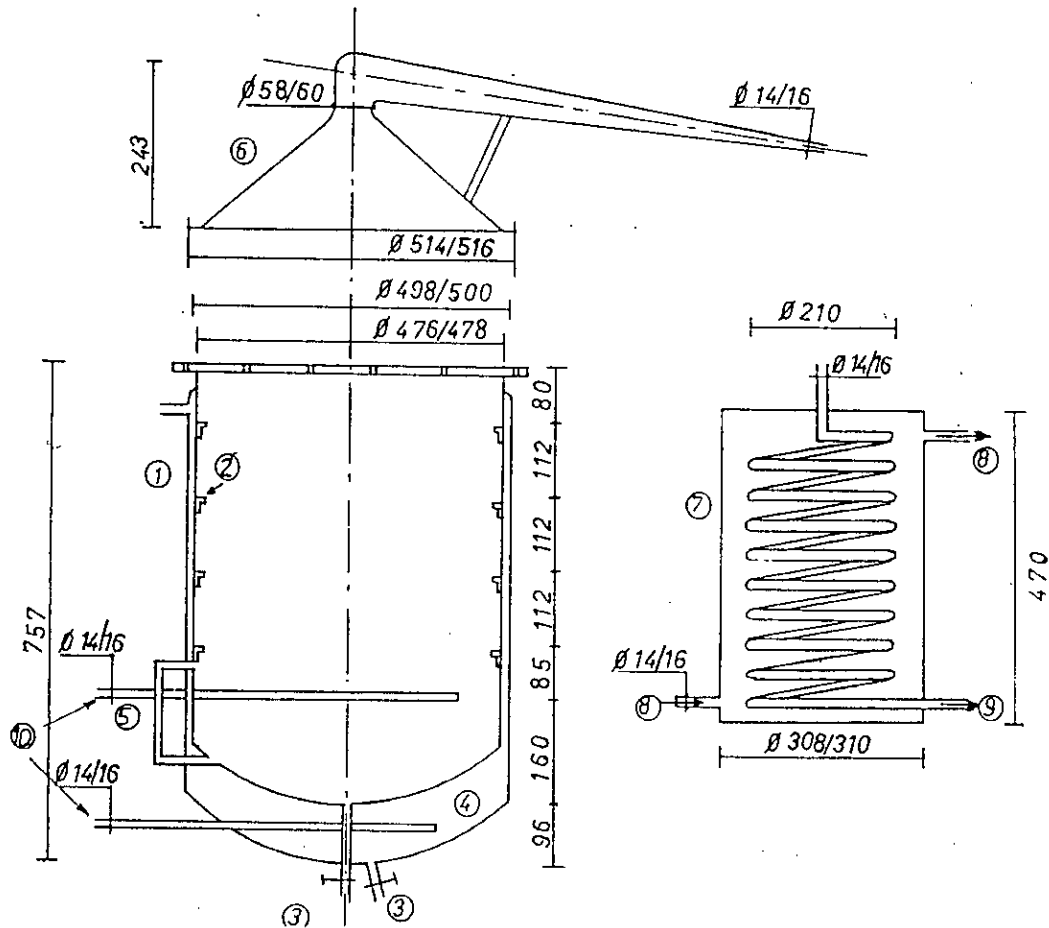
L'appareillage utilisé a été réalisé au sein de notre équipe de recherche sous la direction de Monsieur le professeur R. BELABBES, ont pris part à la conception et à la réalisation Madame Bouchtaoui, Messieurs Boumghar, Diourte et moi même. Les problèmes pratiques de réalisation ont été suivis par Monsieur El Ouali.

Cet appareil a dans un premier temps servi à l'étude et l'optimisation de l'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle du bois de cèdre du Djurdjura [1], depuis plusieurs travaux ont été réalisés sur cette installation, nous citons l'armoise, l'eucalyptus, le pin d'Alep...

La description détaillée et le calcul des différents éléments la composant sont donnés par Boumghar [1]; nous précisons qu'elle est essentiellement composée de deux pièces maîtresses: l'alambic à double paroi et le condenseur dont le dimensionnement permet une condensation totale, le schéma de cette installation est donné sur la figure IV.1.

IV.1-2 DISTILLATION ET ANALYSE DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS [2]

La charge végétale, de la sciure de bois de 0,1mm d'épaisseur, est déposée sur des plateaux perforés(4), les conditions opératoires optimales de fonctionnement déjà établies par Boumghar [1] ont été vérifiées dans le cas de nos échantillons à savoir 100g par plateau, un débit de vapeur de 3l/h, sauf pour le temps de distillation qui est de 5h pour l'échantillon 1, l'échantillon 1 est issu du même lot que celui mentionné dans le paragraphe II.2-5. Les essais ont été réalisés à la même période dans un souci de comparaison des différents procédés. L'huile essentielle obtenue présente les caractéristiques mentionnées dans le tableau IV.1 et la composition chimique dans le tableau IV.2.



- 1-Alambic 2-Ergots (support de plateaux) 3-Robinets de vidange 4-Double paroi
 5-Indicateur de niveau 6-Chapiteau tronconique 7-Condenseur 8-Entrée et sortie d'eau de réfrigération
 9- Sortie du condensat 10-Distributeur de vapeur

Figure IV.1: Schéma de l'extracteur et du condenseur d'entraînement à la vapeur d'eau

TABLEAU IV.1 : RENDEMENTS ET PROPRIETES DES HUILES ESSENTIELLES DU BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS

Provenance	Essai	R _b	d ²⁰ ₄	n ²⁰ _D	S	I _a
Chrèa, E.V.[2]	E 144	4,84	0,9464	1,5134	2,0	4,05
Chrèa, [2] hydrodistillation	E 145	2,78	0,9488	1,5134	2,5	3,77
Djurdjura [1]	--	1,15-5,18	0,9487-0,9680	1,5097-1,5155	4,8-5,2	2,24-2,94
Maroc [3]	--	--	0,9450-0,9680	1,5120-1,5170	1 à 10	>2
Maroc [4]	--	--	0,9384-0,9587	1,5061-1,5132	1 à 6	0,5-2,16
Maroc [5]	--	--	0,9390-0,9450	--	<10	>1

ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION

TABLEAU IV.2 : COMPOSITION CHIMIQUE DE DIFFERENTES HUILES ESSENTIELLES DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN

Constituant Provenance	a	b	c	d	e	f	g	h
Chr�a E.V. E 144	3,05	10,8	21,2	1,1	3,3	0,1	0,2	4,5
Chr�a Hyd. E 145	3,05	3,95	13,6	0,5	8,7	1,6	0,1	10,8
Djurdjura [1]	1,9-0,75	--	3,9-26,9	--	6,9- 17,4	-	2,9- 4,2	20,2-22,5

a: α -himachalène, b: γ -himachalène, c: β -himachalène, d: dihydrohimachalène,
e:  poxyhimachal ne, f: γ -atlantone, g: cis α -atlantone, h: trans α -atlantone.

La comparaison des caractéristiques de l'huile essentielle obtenue avec celles de l'huile issue de la même espèce, montre une grande similitude, il en est de même pour la composition.

Tous les constituants existent dans l'huile essentielle de bois de cèdre du Maroc [6] mais leur teneur n'est pas précisée. Une étude marocaine récente [7] a montré l'existence de 53 constituants dans l'huile essentielle de bois de cèdre; les trois isomères α , β , γ -himachalènes représentent 70% de cette huile.

Si nous comparons les résultats de l'analyse avec ceux obtenus lors de l'extraction par solvant, nous pouvons conclure que la partie volatile de la concrète est de composition similaire que l'huile essentielle mais en plus faible quantité; cela laisse supposer que l'entraînement à la vapeur d'eau sous l'effet de la chaleur permet d'extraire plus d'éléments volatils.

IV.1-3 INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LA CINETIQUE DU PROCEDE [7]

IV.1-3.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les essais réalisés dans cette série d'expériences ont été effectués avec une sciure provenant de l'échantillon deux ce qui explique les faibles rendements obtenus. Cette sciure est issue d'un tronc d'arbre plus jeune (60ans) mais provenant de la même cédraie de Chr a; son humidité est de 13,1%. Dans ce cas la distillation est terminée en quatre heures.

Les paramètres que nous avons fait varier sont le débit de vapeur, la masse de la charge végétale et la granulométrie. La granulométrie sera répartie selon trois classes:

- classe A: grosses particules récupérées au dessus du tamis dont l'ouverture des mailles est de 10mm
- classe B: particules moyennes récupérées entre les tamis d'ouvertures comprises entre 4,75 et 10mm
- classe C: fines particules récupérées sous le tamis d'ouverture 4,75mm.

ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION

Les variations des rendements avec le temps avec différentes masses de sciure, différents débits et différentes granulométries sont donnés dans les tableaux IV.3, 4, et 5.

Ces essais confirment les résultats obtenus par Boumghar à savoir que l'optimum se situe à un débit de 3l/h, une masse de 100g sur un plateau et du bois sous forme de sciure.

Le faible rendement obtenu dans ce cas est sûrement dû à l'âge de la plante et à son humidité élevée.

Nous signalerons également que cette série d'essais a été réalisée avec une nouvelle chaudière réalisée au sein du département; celle ci permet de mieux maîtriser le débit de vapeur.

TABLEAU IV.3: INFLUENCE DU DEBIT DE VAPEUR SUR LE RENDEMENT (%) EN HUILE ESSENTIELLE POUR UNE MASSE DE SCIURE DE 100g AVEC LA CLASSE GRANULOMETRIQUE A.

Essai	Débit (l/h)	temps (mn)							
		15	30	45	60	90	120	180	240
146	1,4	0,42	0,48	0,65	0,69	0,78	0,87	0,95	0,99
147	3,0	0,84	1,21	1,50	1,63	1,74	1,80	1,86	1,91
148	5,5	0,35	0,53	0,64	0,69	0,73	0,74	0,75	0,80

TABLEAU IV.4: INFLUENCE DE LA CLASSE GRANULOMETRIQUE SUR LE RENDEMENT (%) EN HUILE ESSENTIELLE POUR UNE MASSE DE 100g DE SCIURE ET UN DEBIT DE 3l/h.

Essai	Classe granulométrique	Temps (mn)							
		15	30	45	60	90	120	180	240
147	A	0,84	1,21	1,50	1,63	1,74	1,80	1,86	1,91
149	B	0,62	0,67	0,95	1,02	1,27	1,42	1,52	1,57
150	C	0,53	0,61	0,85	0,89	0,91	0,93	0,99	1,03

TABLEAU IV.5: INFLUENCE DE LA MASSE VEGETALE SUR LE RENDEMENT (%) EN HUILE ESSENTIELLE POUR LA CLASSE GRANULOMETRIQUE A AVEC UN DEBIT DE 3l/h.

Essai	Masse (g)	Temps (mn)							
		15	30	45	60	90	120	180	240
151	50	0,25	0,30	0,38	0,39	0,43	0,46	0,47	0,48
147	100	0,84	1,21	1,50	1,63	1,74	1,80	1,86	1,91
152	150	0,03	0,05	0,07	0,09	0,17	0,20	0,21	0,23

IV.1-3.2 MODELE CINETIQUE

La récupération de l'huile essentielle est basée sur le principe de transfert de matière d'un soluté d'une phase solide (le végétal) vers une phase vapeur, vu le débit avec lequel circule la vapeur, nous pouvons faire l'hypothèse qu'à chaque instant celle ci a une teneur négligeable en huile. Ceci nous amène à admettre une concentration interfaciale en huile nulle, et un transfert de matière négligeable dans la phase vapeur. Nous pouvons alors décrire le flux de transfert N de l'huile qui est entièrement localisé dans la phase solide par l'équation suivante:

$$N = k_s(\bar{C}_s - C_i) \tag{1}$$

avec \bar{C}_s la concentration moyenne de l'huile dans la phase solide, k_s le coefficient de transfert coté solide, a l'aire interfaciale et si la concentration interfaciale $C_i = 0$, l'intégration de l'équation (1) donne l'équation (3):

$$\frac{d\bar{C}_s}{dt} = -k_s a \bar{C}_s \tag{2}$$

$$\text{Ln} \frac{\bar{C}_s}{C_0} = -k_s a t \tag{3}$$

Si nous écrivons que la quantité récupérée en phase vapeur est celle cédée par la phase solide alors l'égalité suivante est valable si nous considérons que C_0 correspond à la quantité extractible, concentration initiale dans la phase solide et C_∞ , la concentration dans la phase liquide, obtenue en un temps infini dans la phase vapeur.

$$\frac{\bar{C}_s}{C_0} = \frac{C_\infty - C}{C_\infty} = 1 - \frac{m}{m_\infty} \tag{4}$$

où C est la concentration en phase vapeur,

m et m_∞ sont les masses d'huile essentielle récupérées à l'instant t et à un temps infini respectivement.

Si nos hypothèses sont correctes, nous devrions en traçant le logarithme de $(1-m/m_\infty)$ en fonction du temps obtenir une droite dont la pente serait caractéristique du transfert dans la phase solide et qui pourrait être fonction des conditions opératoires.

En effet l'exploitation des résultats expérimentaux du point de vue cinétique montre que toutes les courbes sont formées de deux portions de droites. Un exemple est donné dans la figure IV.2 dont les pentes sont données dans le tableau IV.6; cela laisse supposer l'existence de deux étapes différentes dont l'une prédomine la première heure et la seconde le reste du temps.

ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION

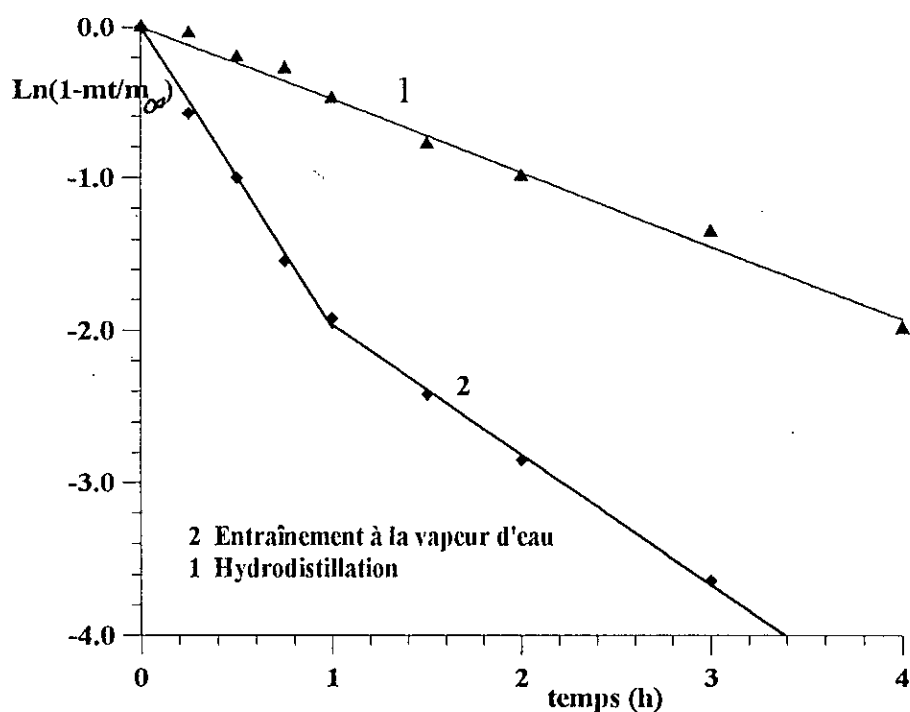


Figure IV.2: Variation de $\ln(1-mt/m_0)$ en fonction du temps de l'huile essentielle extraite du bois de cèdre de l'Atlas algérien par entraînement à la vapeur d'eau et par hydrodistillation.

Avant d'interpréter nos résultats, nous allons rappeler les explications concernant la récupération des huiles essentielles.

En fait dès 1910 Von Rochenberg [9] a émis des hypothèses concernant le transfert de matière lors de l'hydrodistillation ou de l'entraînement à la vapeur d'eau avec de la vapeur humide, celles-ci ont été reprises par Guenter [10]. Selon cet auteur, le phénomène de transfert appelé osmose prend un sens spécifique dans le cas de l'extraction des plantes qui est défini par: " à la température d'ébullition de l'eau, une partie de l'huile volatile se dissout dans l'eau ayant diffusée dans les glandes par osmose à travers la membrane cellulaire. La solution résultante huile-eau, exerçant une pression osmotique s'infiltré à son tour, à travers les parois élargies de la paroi cellulaire gonflée et atteindra finalement la surface externe d'où l'huile sera vaporisée et entraînée par la vapeur d'eau ascendante." Ce processus se poursuivra jusqu'à ce que toutes les substances volatiles aient été extraites des glandes et entraînées par la vapeur.

Dans le cas de l'osmose la vitesse de récupération est très lente, de sorte que le procédé est loin d'être économique. Lorsque la charge végétale est préparée convenablement en brisant les parois cellulaires, les constituants de l'huile essentielle sont récupérés par diffusion libre, dans l'ordre de leur volatilité. Ce processus s'effectue de manière plus rapide que l'osmose [11], nous avons amélioré le rendement et réduit le temps de distillation.

Ces hypothèses ont été vérifiées pour les graines de carvi non divisées où il a été remarqué la présence d'un taux élevé en carvone (cétone de point d'ébullition élevé et de grande solubilité dans l'eau) dans les premières fractions récupérées, le limonène apparaît plus tard malgré son bas point d'ébullition. Plusieurs autres travaux ont confirmé ces résultats [12-15].

ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION

Concernant la cinétique d'entraînement à la vapeur d'eau, peu de travaux ont été effectués. L'un des rares travaux réalisés est celui effectué sur les copeaux de bois de pin [16], où une corrélation est proposée reliant le rendement en huile essentielle au temps et à la température. Selon cet auteur les conditions hydrodynamiques influent seulement au début de l'expérience.

Le modèle du pseudo-premier ordre a été utilisé pour l'hydrodistillation [15], en fait ce modèle est similaire à celui que nous obtenons pour l'extraction par solvant pour des temps d'extraction suffisamment long.

Le tableau IV.6 montre l'effet des conditions opératoires sur la cinétique du procédé, plus précisément sur la constante de vitesse.

TABLEAU IV.6: VALEURS DES CONSTANTES DE VITESSES OBTENUES DANS DIFFERENTES CONDITIONS OPERATOIRES LORS DE L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN

Paramètres	Débit (l/h)			Granulométrie			Masse de bois (g)		
	Essai 146	147	148	147	149	150	151	147	152
Constantes de vitesse	1,4	3,0	5,5	A	B	C	50	100	150
$K_1 \cdot 10^2 \text{ mn}^{-1}$	2,2	3,4	3,5	3,4	3,4	3,2	3,3	3,4	3,5
$K_2 \cdot 10^2 \text{ mn}^{-1}$	1,8	1,4	0,6	1,4	1,5	1,8	1,4	1,4	1,1

L'examen de ce tableau montre qu'il existe deux étapes concomitantes; l'une prédomine au début de l'opération et c'est l'évaporation et l'entraînement de l'huile de surface, l'autre, beaucoup plus lente, est l'étape d'hydrodiffusion dans le solide celle-ci prédomine le reste du temps.

Par ailleurs nous constatons que la vitesse de la première étape augmente avec le débit de vapeur mais varie peu avec la masse et la granulométrie. Ceci est probablement dû au fait qu'une grande valeur de débit favorise l'entraînement de l'huile se trouvant à la surface.

Quant à la vitesse de la deuxième étape, elle semble diminuer lorsque le débit augmente; est-ce à cause de la diminution de la diffusivité? Ceci est peu probable, ou est-ce dû à l'écoulement de la vapeur dans les micropores qui est une étape très lente? Aussi la valeur de l'optimum de rendement enregistré pour un débit de 3l/h semble correspondre à un compromis entre les deux étapes.

Nous constatons également, lors de la deuxième étape que la vitesse diminue légèrement lorsque la masse augmente; elle serait due au passage non uniforme de la vapeur dû au tassement de la charge végétale. En revanche, l'augmentation de cette vitesse, observée pour la classe C, s'expliquerait par l'augmentation de la surface d'échange. Toutefois une division poussée du végétal peut provoquer une perte par évaporation à l'air libre de l'huile essentielle.

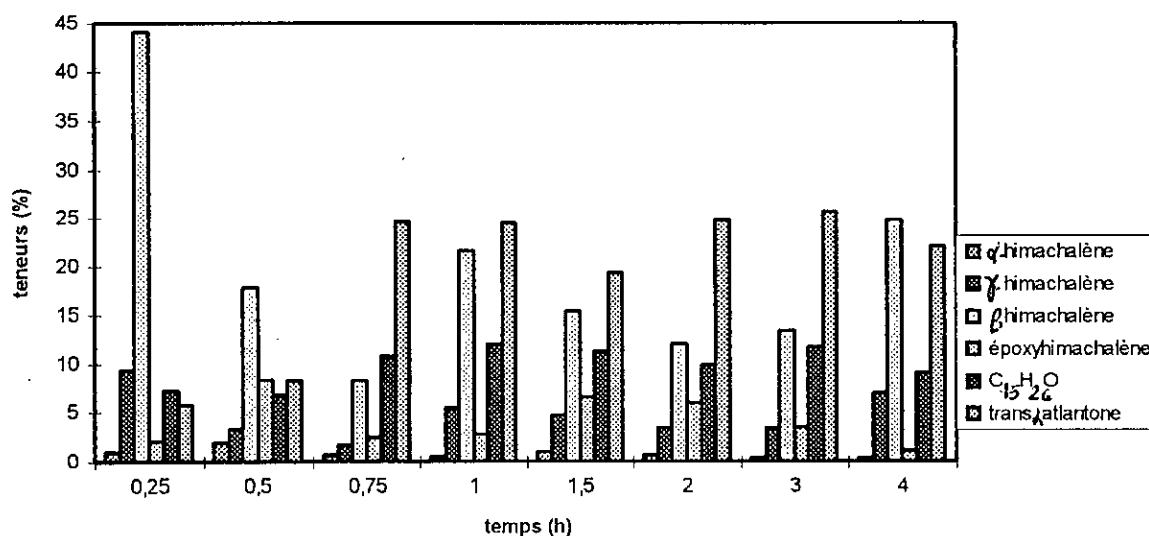
Pour confirmer l'existence de ces deux étapes et leur rôle, nous avons suivi l'évolution de la composition de l'huile essentielle, lors de l'opération d'entraînement à la vapeur d'eau menée dans les

ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION

conditions opératoires optimales; la composition est toujours déterminée par chromatographie en phase gazeuse avec les mêmes conditions opératoires que précédemment. A cet effet, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux sesquiterpènes (γ -himachalène et β -himachalène) et à trois composés oxygénés (l'époxyhimachalène, le $C_{15}H_{26}O$ et la trans α -atlantone). L'évolution de leur teneur dans l'huile essentielle récupérées à intervalles de temps donnés est portée sur l'histogramme IV.1 et celle de leur quantité récupérée à tout instant t, pour 100g de sciure de bois est portée sur la figure IV.3.

L'examen de ces figures montre qu'environ 90% des deux constituants sesquiterpéniques sont récupérés durant la première heure c'est donc sous l'effet de leur volatilité relative qu'apparaîtrait ces deux constituants; par contre, les composés oxygénés moins volatils voient leur teneur augmentée après cette période, cela dénoterait l'effet d'hydrodiffusion plus rapide pour ces derniers qui présentent une affinité plus grande pour l'eau.

Histogramme IV.1: variation de la composition de l'huile essentielle de bois de cèdre de l'Atlas avec le temps.



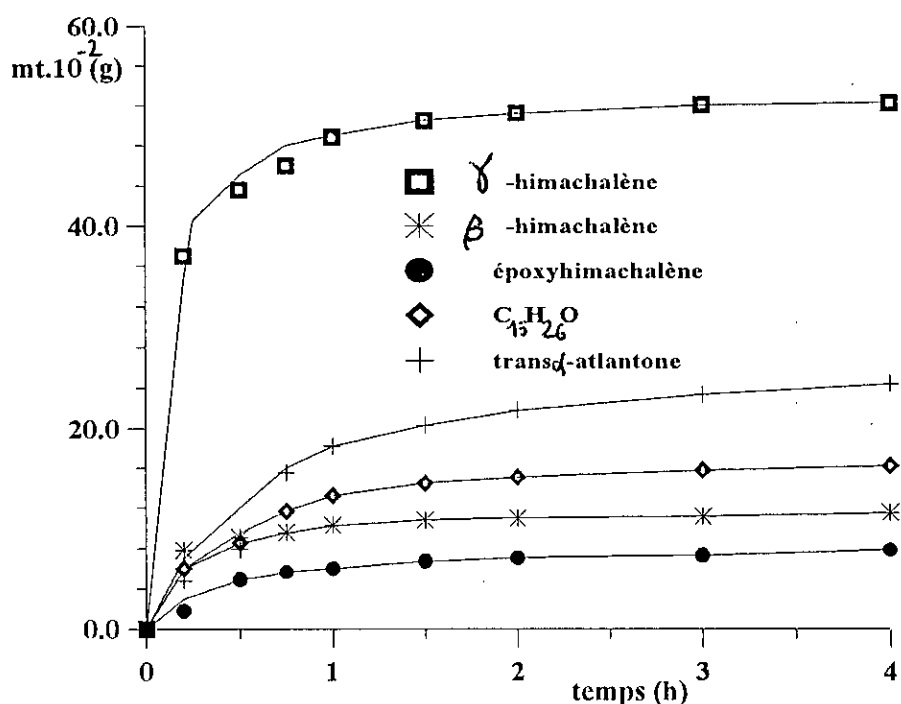


Figure IV.3. Evolution de la masse de certains constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas algérien récupérée lors de l'essai optimum de l'entraînement à la vapeur d'eau (la masse étant rapportée à 100g de sciure).

IV.2 HYDRODISTILLATION

IV.2-1 ESSAI EN SEMI PILOTE [2]

Les essais d'hydrodistillation dont l'objectif est purement analytique sont réalisés à l'échelle laboratoire dans un appareil normalisé appelé appareil de Clevinger. Pour notre part nous voulons tester le procédé d'hydrodistillation et le comparer aux procédés déjà étudiés. Aussi avons-nous choisi de réaliser l'essai à l'échelle semi-pilote dans l'alambic utilisé pour l'entraînement à la vapeur d'eau, nous avons utilisé le même lot de sciure que celui qui a servi à l'essai d'entraînement à la vapeur d'eau et à l'essai d'extraction par solvant pour nous permettre une comparaison effective (échantillon 1). Cet essai a été réalisé en immergeant 100g de sciure dans l'eau au fond de la cucurbite, le débit traversant la masse aqueuse a une valeur moyenne de 3,5l/h, le temps nécessaire pour une distillation complète est de 5 heures. Les résultats de cet essai sont portés dans le tableau IV.1; la composition de l'huile essentielle dans le tableau IV.2. Le rendement obtenu dans ce cas est plus faible, les propriétés de cette huile essentielle sont similaire que celle de l'huile obtenue par entraînement à la vapeur d'eau, mais la composition montre que cette dernière est moins riche en composés sesquiterpéniques et plus riche en composés oxygénés, résultat que nous tenterons d'expliquer lors de l'étude cinétique.

IV.2-2 ESSAIS A L'ECHELLE LABORATOIRE. INFLUENCE DU pH ET ETUDE CINETIQUE [7].

IV.2-2.1 INFLUENCE DU pH DE LA SOLUTION AQUEUSE

Plusieurs travaux ont déjà établi l'influence du pH de la solution aqueuse sur la composition de l'huile essentielle. Des transformations chimiques ont été mises en évidence pour les pH fortement acides. Pour notre part, nous avons réalisé une série d'essais à l'échelle laboratoire dans le but de voir si une variation éventuelle du pH de la solution aqueuse influe sur la qualité de l'huile essentielle obtenue.

Les essais E 153-156 ont été réalisés en mettant en contact 50g de sciure de l'échantillon 2 avec 3l de solution aqueuse tamponnée (pH de 4, 6, 7 et 9), le débit de vapeur étant de 0,42l/h, valeur faible par rapport à l'essai en semi-pilote ce qui explique en partie les faibles rendements obtenus car comme nous l'avons déjà signalé l'échantillon 2 est issu d'un tronc plus jeune que le premier et présente une humidité plus grande.

Les résultats des différents essais sont portés sur la figure IV.4. Nous constatons que les rendements sont faiblement affectés par le pH, en outre, la composition des différents extraits récupérés obtenue par C.P.G., en certains constituants semble affectée comme le montre le tableau IV.7.

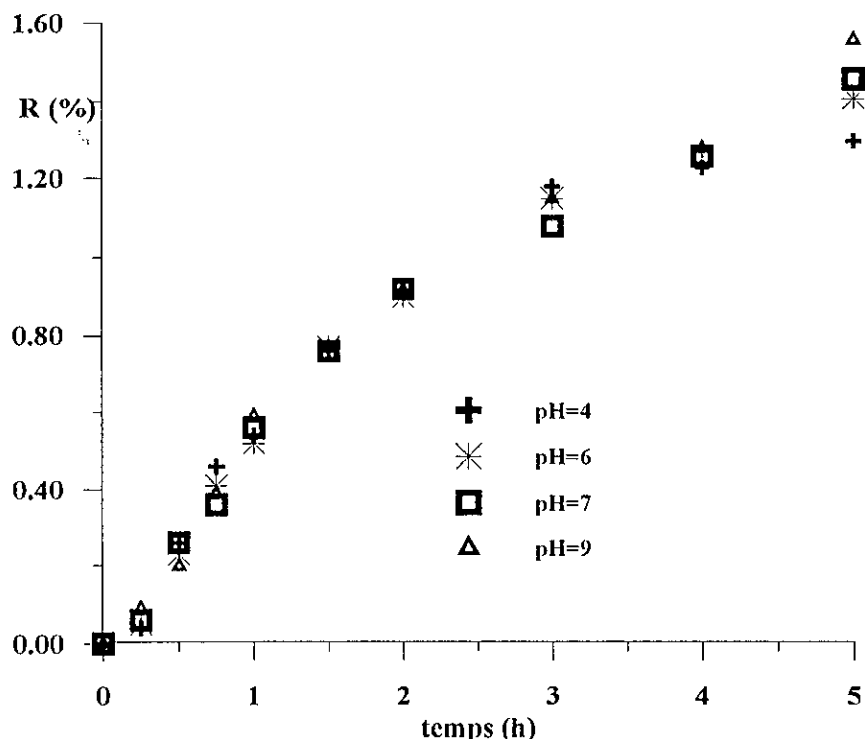


Figure IV.4: Influence du pH sur le rendement en huile essentielle, de bois de cèdre de l'Atlas algérien, obtenue par hydrodistillation.

L'examen du tableau IV.7 montre que le constituant le plus affecté par le pH de la solution est l'époxyhimachalène, sa teneur étant plutôt faible à pH=4. Ceci laisse supposer une transformation chimique de ce dernier composé sous l'action du proton H^+ . En effet, les

ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION

mécanismes d'une telle transformation ainsi que les produits de la réaction ont déjà fait l'objet de travaux par d'autres auteurs [16].

TABLEAU IV.7: TENEURS EN CERTAINS CONSTITUANTS DES EXTRAITS RECUPERES A INTERVALLES DE TEMPS DONNES LORS DE L'HYDRODISTILLATION EN PRESENCE DE SOLUTION AQUEUSE TAMPONNEE

Temps(h)		0,25	0,5	0,75	1	1,5	2	3	4	5
C.	pH									
a	4	1,5	0,6	0,4	1,1	1,1	0,6	0,7	0,5	0,7
	6	1,6	1,0	1,0	0,4	0,4	1,3	0,8	0,6	0,4
	7	1,6	0,3	0,3	0,6	0,4	1,2	0,9	0,3	0,8
	9	1,0	0,8	1,3	1,5	0,8	1,3	1,3	1,1	1,1
b	4	6,8	1,8	3,4	4,4	5,5	4,9	5,1	5,7	1,0
	6	1,2	1,0	1,1	0,5	0,6	1,7	1,9	2,0	1,5
	7	4,9	3,2	1,7	1,7	4,6	2,3	6,1	5,7	6,3
	9	3,1	2,9	3,4	3,5	3,7	4,1	4,6	5,8	1,9
c	4	14,1	0,8	9,5	12	14	13	11	11	0,8
	6	1,4	1,0	1,9	1,0	1,2	3,2	3,4	1,1	3,3
	7	11,9	8,9	7,6	12	12	11	16	17	18
	9	7,3	6,6	5,8	6,5	6,8	6,5	6,3	8,0	2,5
e	4	4,8	6,4	4,7	2,9	2,6	3,6	4,0	3,8	3,3
	6	20,7	20	14	9,6	7,9	7,8	6,3	6,3	5,8
	7	6,6	11	8,9	5,9	4,8	4,2	2,9	1,9	2,1
	9	13,4	16	15	14	12	8,7	8,2	5,7	5,7
h	4	8,8	13	17	14	13	14	13	14	18
	6	12,1	15	29	17	28	13	18	21	23
	7	12,8	12	12	14	16	20	16	21	17
	9	12,1	11	12	11	14	12	12	13	19
d	4	3,1	4,2	3,0	3,5	3,1	2,2	2,0	1,9	2,3
	6	3,0	2,8	2,6	1,8	2,1	3,6	4,2	3,2	2,4
	7	3,7	5,6	6,1	4,6	3,5	3,1	2,4	1,8	2,1
	9	2,4	2,2	2,3	2,1	2,1	2,2	3,3	3,6	4,4
i	4	7,8	22	16	15	13	15	13	13	20
	6	13,4	14	14	13	13	13	14	13	13
	7	12,3	16	14	12	12	11	8,6	8,5	6,9
	9	15,2	17	15	15	15	16	15	13	14

a: α -himachalène, b: γ -himachalène, c: β -himachalène, d: $C_{15}H_{22}O$, e: époxyhimachalène, h: trans α -atlantone, i: $C_{15}H_{26}O$.

IV.2-2.2 ETUDE CINETIQUE

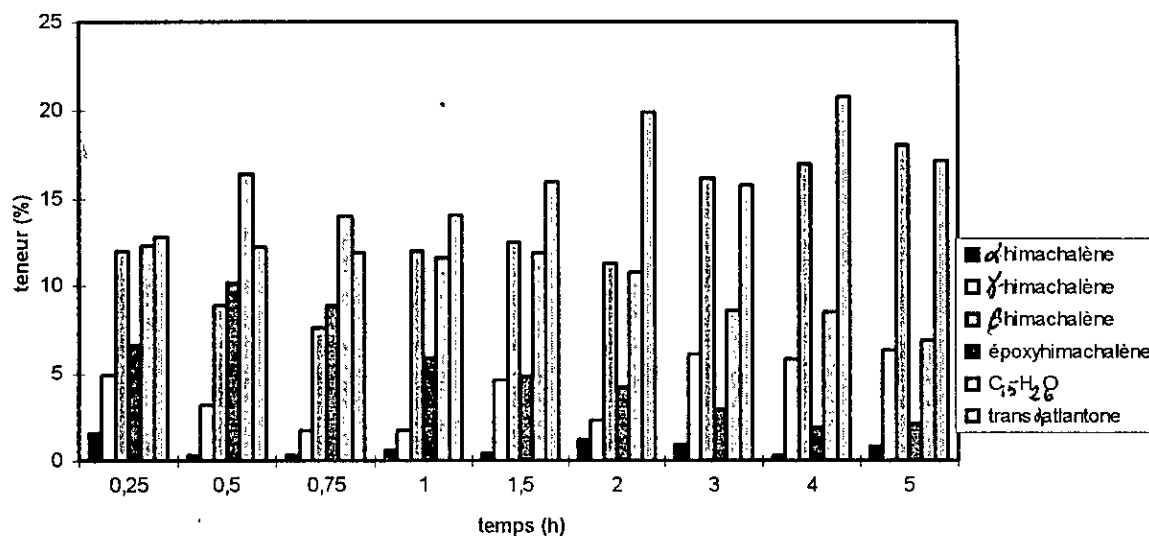
L'étude cinétique de l'hydrodistillation a concerné l'essai à pH neutre, en portant le logarithme de $1-m_t/m_0$ en fonction du temps. Nous constatons, comme le montre la figure IV.2, que les points expérimentaux décrivent une seule et même droite correspondant à l'étape d'hydrodiffusion. La constante de vitesse évaluée pour l'essai à pH neutre est de $0,8 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$.

ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION

L'évolution de la teneur des constituants précités de même que leur quantité comme le montre l'histogramme IV.2 et la figure IV.5, est différente de celle observée lors de l'entraînement à la vapeur d'eau. En effet, nous constatons que la teneur en composés sesquiterpéniques est relativement plus faible, en début d'opération, que celle des composés oxygénés.

Ce résultat confirme bien que l'étape prédominante est celle d'hydrodiffusion, puisque les constituants apparaissent selon leur volatilité respective, comme déjà signalé dans d'autres travaux [12-13]. Par ailleurs le processus d'hydrodiffusion est lent et 90% de la majorité des constituants sont récupérés qu'au delà de 3 heures. Les vitesses initiales de récupération des différents constituants sont très faibles. Ceci s'explique, car les éléments volatils de surface ne sont pas directement exposés à la vapeur d'eau comme dans le cas de l'entraînement à la vapeur, mais sont en contact avec la phase aqueuse ce qui confirme l'hypothèse d'une étape limitante dès le début du processus: l'étape d'hydrodiffusion.

Histogramme IV.2: variation de la composition de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation de bois de cèdre de l'Atlas.



D'autre part la comparaison des figures IV.4 et IV.5 montre que l'entraînement à la vapeur d'eau favorise la récupération des himachalènes et l'hydrodistillation celle des composés oxygénés.

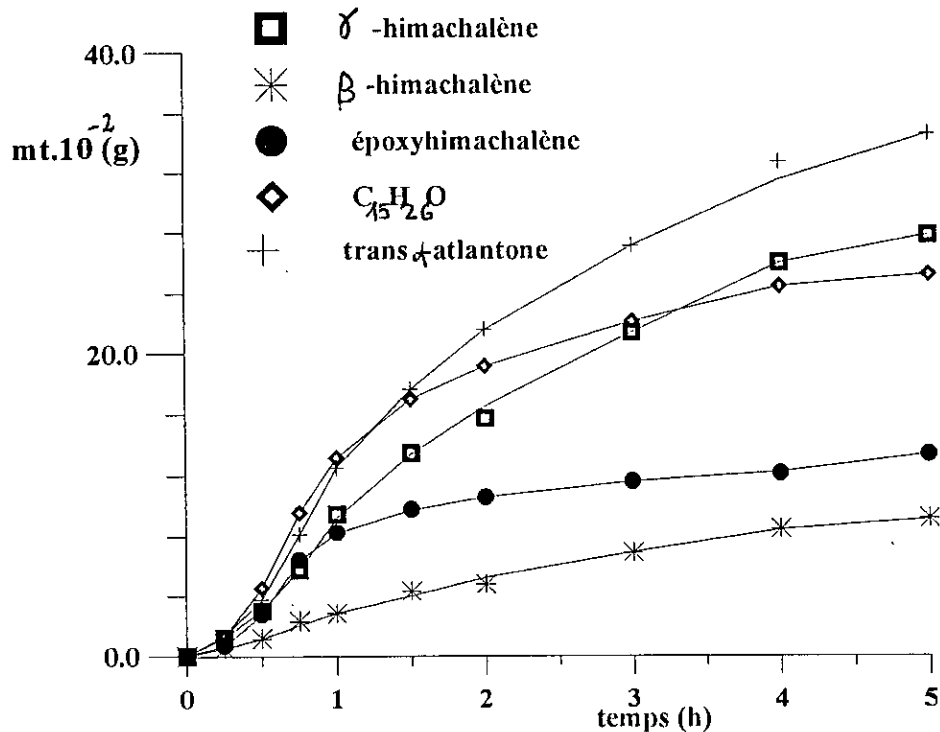


Figure IV.5: Evolution de la masse de certains constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas algérien, récupérée lors de l'hydrodistillation (rapportée à une masse de sciure de 100g).

IV.3 ETUDE COMPARATIVE DE L'EVOLUTION DE QUELQUES CONSTITUANTS

Le suivi de l'évolution de quelques constituants en fonction du temps à l'aide de la fonction $\ln(1-m/m_\infty)$ a permis de relever des figures IV.6 et IV.7 leurs constantes de vitesse d'apparition qui sont mentionnés dans le tableau IV.8. Nous remarquons alors que celle-ci pour la période initiale (une heure) est 2 à 3 fois plus importante que celle observée pour le reste du temps pour les essais d'entraînement à la vapeur d'eau. Par contre lors de l'hydrodistillation, nous remarquons que les vitesses de la première étape sont réduites de presque de moitié par rapport à ce que nous obtenons le reste du temps sauf pour l'époxyhimachalène. Ce qui confirme que l'hydrodistillation est un procédé lent, les différents constituants sont récupérés avec des vitesses similaires par contre pour l'entraînement à la vapeur d'eau les composés hydrocarbonés apparaissent avec une plus grande vitesse que les composés oxygénés.

Si nous comparons ces résultats avec ceux que nous avons obtenu lors de l'extraction par solvant en lit fixe (figures III.7 et III.8), les valeurs des constantes de vitesses sont mentionnées dans le tableau IV.8, nous remarquons les mêmes variations pour l'entraînement à la vapeur d'eau et l'extraction à l'hexane et les mêmes pour l'hydrodistillation et l'extraction au dichlorométhane. Dans ce dernier cas la différence de vitesse entre les deux étapes n'est pas très grande. Ainsi si nous supposons que ces deux procédés se font en une seule étape, les constantes de vitesses obtenues par la méthode des moindres carrés montrent que tous les constituants ont une constante de vitesse comprise entre 0,60 et 0,70 h^{-1} pour l'hydrodistillation et entre 0,73 et 1,03 pour l'extraction au dichlorométhane. Ceux sont les procédés les plus lents.

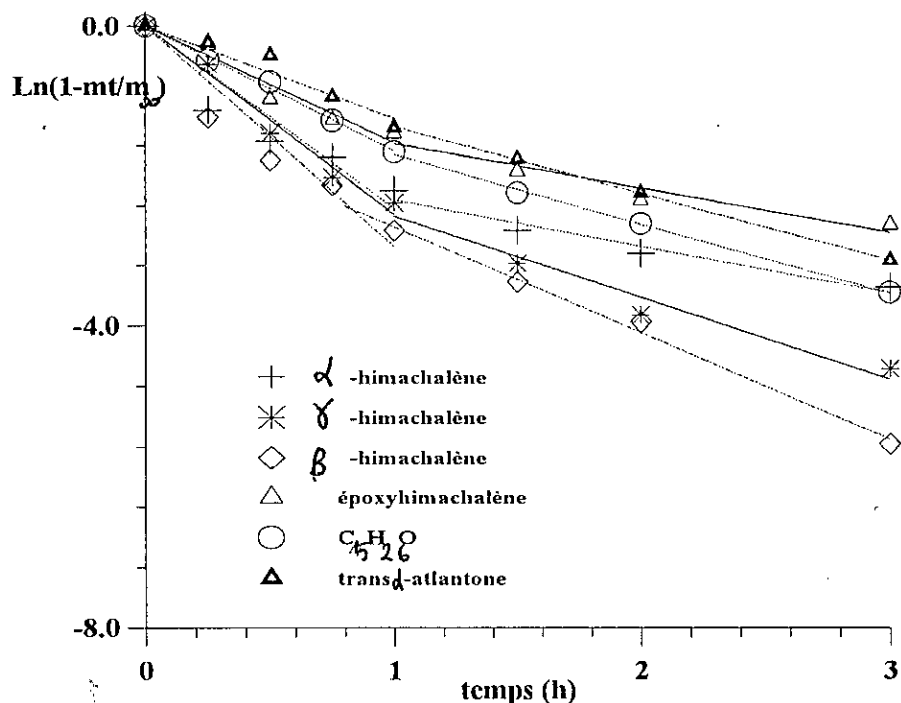


Figure IV.6: Variation de la fonction $\text{Ln}(1-mt/m_\infty)$ en fonction du temps pour quelques constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas algérien obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.

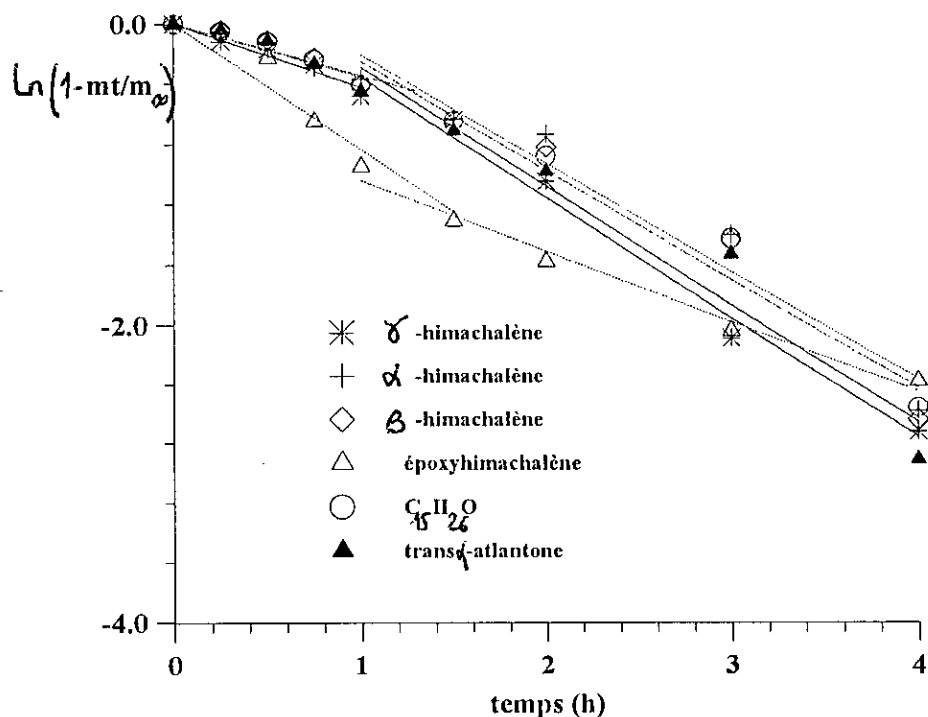


Figure IV.7: Variation de la fonction $\text{Ln}(1-mt/m_\infty)$ en fonction du temps pour quelques constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas algérien obtenue par hydrodistillation.

ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION

TABLEAU IV.8: CONSTANTES DE VITESSES DE QUELQUES CONSTITUANTS EN H⁻¹.

Procédé Etapas Constituants	Entraînement à la vapeur d'eau		Hydrodistillation	
	rapide	lente	rapide	lente
α-himachalène	2,50	1,08	0,44	0,80
γ-himachalène	2,01	0,62	0,39	0,72
β-himachalène	2,71	1,41	0,40	0,72
Epoxyhimachalène	1,56	0,59	1,00	0,47
C ₁₅ H ₂₆ O	1,68	0,92	0,40	0,70
Trans α-atlantone	1,38	0,89	0,45	0,79

TABLEAU IV.8: CONSTANTES DE VITESSES DE QUELQUES CONSTITUANTS EN H⁻¹ suite.

Procédé Etapas Constituants	Extraction à l'hexane		Extraction au dichlorométhane	
	rapide	lente	rapide	lente
α-himachalène	3,44	0,91	1,34	0,88
γ-himachalène	2,85	0,95	1,21	0,86
β-himachalène	3,04	0,84	1,18	1,12
Epoxyhimachalène	2,51	1,08	0,50	0,88
C ₁₅ H ₂₆ O	2,42	0,77	1,12	0,83
Trans α-atlantone	2,11	0,71	0,77	0,74

Du tableau IV.8, nous constatons que l'hydrodistillation est le procédé avec lequel tous les constituants sont récupérés à des vitesses faibles, l'extraction à l'hexane s'effectue avec les plus grandes vitesses. Cependant les plus grandes quantités sont récupérées lors de l'entraînement à la vapeur d'eau. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse posée par plusieurs auteurs à savoir que lors de l'entraînement à la vapeur d'eau, il y a rupture de liaisons physiques et/ou chimiques entre les composés et la matrice végétale.

IV.4 EXTRACTION PAR SOLVANT DE LA SCIURE AYANT DÉJÀ SUBI L'ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU

La sciure ayant déjà subi un entraînement à la vapeur d'eau (provenant de l'essai E 144) est soumise à une extraction à l'hexane par la méthode statique discontinue avec les conditions opératoires optimales trouvées au deuxième chapitre. Cette sciure est préalablement séchée, nous constatons que le temps de séchage influe peu sur le rendement qui est de 1,04% (E 157) pour la

ENTRAÎNEMENT A LA VAPEUR D'EAU ET HYDRODISTILLATION

sciure séchée durant deux jours et de 0,99% pour celle séchée durant deux mois (E 158), comme observée précédemment, la durée de séchage va influencer sur la composition de la fraction volatile récupérée comme mentionné dans le tableau IV.9.

Ce tableau montre que l'extrait récupéré contient encore des composés volatils malgré que la plupart d'entre eux aient été récupérés par entraînement à la vapeur d'eau; la mise en valeur de tous ces extraits restent un sujet d'actualité.

TABLEAU IV.9: COMPOSITION DE LA FRACTION VOLATILE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS POUR LES ESSAIS E 40 E 157 ET E 158

Essai	E 40	E 144	E 157	E 158
Constituants				
α -himachalène	2,33	3,05	0,73	1,88
γ -himachalène	12,19	10,75	3,65	1,85
β -himachalène	26,41	21,19	10,80	2,66
Epoxyhimachalène	8,00	3,30	0,60	4,25
$C_{15}H_{26}O$	0,37	0,17	0,80	3,04
Trans α -atlantone	5,54	4,49	0,21	18,50

CONCLUSION

L'étude comparative cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau et de l'hydrodistillation a montré que l'entraînement à la vapeur d'eau favorise la récupération des composés sesquiterpéniques en début d'opération, qui apparaissent selon leur volatilité respective, les composés oxygénés ayant plus d'affinité pour l'eau sont récupérés avec une vitesse plus faible ce qui explique que leur transfert est régi par hydrodiffusion dans le solide. L'hydrodistillation, procédé lent, bien qu'il favorise la récupération des composés oxygénés reste un procédé non performant.

Des résultats obtenus, il s'avère que l'entraînement à la vapeur d'eau est le procédé qui permet de récupérer le maximum de produits volatils. En effet certains constituants pourraient être retenus à la matrice végétale par des liaisons physiques ou chimiques et sous l'effet de la vapeur d'eau et de la chaleur, le procédé par entraînement à la vapeur permet de détruire ces liaisons et extraire un maximum d'huile essentielle. L'extraction par solvant permettrait d'extraire d'autres constituants donc chaque procédé peut être utilisé pour des utilisations précises de l'extrait: huile essentielle ou concrète.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]: M.Y. BOUMGHAR, Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1989.
- [2]: A. DAHOUN, R.DERRICHE et R. BELABBES, "Influence du mode d'extraction sur le rendement et la composition de l'huile essentielle et la concrète de bois de cèdre de l'Atlas", *Riv. Ital. E.P.P.O.S.*, 10, 29, 1990.
- [3]: GILDMESTER et HOFFMANN, *Die ätherischen öle*, 2^{ed} T.3, 1939.
- [4]: MASSY, *Bull. Soc. Sci. Natur. Maroc, Botan. Applic.*, 16,1,1924
- [5]: Anonyme, *Bulletin édité par la société marocaine d'exploitation forestière*, 21, 501, 1923.
- [6]: P. TEISSEIRE et PLATTIER, *Recherches*, 24, 3, 167, 1974.
- [7]: J. C. CHALCHAT, R. P. GARRY, A. MICHE et B. BENDJILALI, *J. Essent. Oil Res.*, 6, 3, 323, 1994.
- [8]: S. BOUSTILA, M. EL HATTAB, R. DERRICHE et R. BELABBES, " Etude cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau et de l'hydrodistillation de l'huile essentielle de bois de cèdre de l'Atlas algérien." *E.P.P.O.S. numéro spécial des actes des 12^{èmes} Journées Internationales Huiles Essentielles, Dignes-les-Bains, 1-3 Sept. 1993, Janvier 1994.*
- [8]: VON ROCHENBERG, *Selbs. Verlag, Von Schimmel, Leipzig*, 418, 1910.
- [9]: GUENTER "Essential oils
- [10]: N.N. GOKHALE et Y. MASSADA, *Int. Cong. Ess. Oil*, 7, 242, 1977.
- [11]: A. KOEDAM, J.J.C. SCHEFFER et A. BAERHEIM, *Svendsen, Z. Unt. Forsh*, 168, 106, 1979.
- [12]: A. KOEDAM, J.J.C. SCHEFFER et A. BAERHEIM, *Perf. and FLavorist*, 5, 7, 56, 1981.
- [13]: GH. ZELLER, *Jarhb. Prakt. Pharm. Verw. Facher*, 22, 292, 1851.
- [14]: Ph. MORIN, C. GUNTHER, L. PEYRON et H. RICHARD, *Bull. Soc. Chim. Fran.*, 5, 921, 1985.
- [15]: A.I. GALOKINE, E.I. FEYGOUS, C.I. TRETIAKOV et A.I. KIPRIANOV, *Journal du bois*, 3, 116, 1974.
- [16]: M. PLATTIER et P. TEISSEIRE, *Recherches*, 19, 153, 1974.

Nomenclature

a: aire spécifique	L^{-1}
C: concentration dans la phase liquide	ML^{-3}
C_i : concentration interfaciale	ML^{-3}
C_0 : concentration initiale dans le solide	ML^{-3}
C_{∞} : concentration à l'équilibre en phase liquide	ML^{-3}
C_s : concentration dans le solide	ML^{-3}
d_4^{20} : densité à 20°C	
I_A : indice d'acide	
K: constante de vitesse	T^{-1}
k_s : coefficient de transfert de matière dans le solide	LT^{-1}
m: masse	M
N: flux de transfert de matière	$LT^{-1}L^{-2}$
n_D^{20} : indice de réfraction à 20°C	
R_h : rendement en huile essentielle	%
S: solubilité dans l'éthanol	
t: temps	T

Abréviations

E: essai
 E.V.: entraînement à la vapeur d'eau
 Hyd.: hydrodistillation

CONCLUSION

Au terme de cette étude, il convient d'établir le bilan des idées qui l'ont marquée.

Notre travail, axé sur la récupération des concrètes ou résinoïdes et huile essentielle de bois de cèdre de l'Atlas algérien, a tout d'abord mis en évidence les problèmes liés à l'utilisation d'une matière évolutive: le végétal.

Ainsi l'étude de l'influence des différents paramètres sur le rendement et la composition des extraits obtenus a mis en évidence les contraintes essentielles qui affectent trois points:

- l'approvisionnement, les essais ne pouvant être effectuée sur le même lot de sciure; la comparaison ne sera valable que pour une même série d'expériences;
- le conditionnement, il est difficile de reproduire la même répartition granulométrique lors de la transformation en sciure, le stockage ne peut être négligé;
- la méthode d'analyse du contenu du végétal est loin d'être complète, elle ne concerne que la partie volatile des concrètes.

Tout en essayant de minimiser les erreurs dues au points cités ci-dessus, nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires sur le rendement et la composition de l'extrait obtenu. La méthode de la planification des expériences a permis de corréliser ces paramètres au rendement en concrète dans le cas de l'extraction dans un réacteur statique discontinu. Les paramètres les plus influents sont la surface d'échange et la répartition, ces deux paramètres favorisent le contact solide liquide. Les conditions opératoires optimales ont été établies.

Vu le déficit important en solvant, nous avons essayé de cerner la fraction pétrolière obtenue à partir de l'essence légère pour en faire un solvant d'extraction de concrète végétale; les extraits récupérés présentent une qualité similaire à ceux récupérés à l'hexane, ceci nous a permis de réaliser une grande partie de nos expériences avec une fraction pétrolière comme solvant d'extraction.

Le passage à l'extraction en semi-continu, en lit fixe, a montré les avantages de cette technique:

- amélioration du rendement puisque le végétal est soumis de manière continue à du solvant pur d'où son épuisement complet mais la qualité du produit récupéré est variable avec le temps d'où le choix de la qualité de la concrète, en se fixant un temps d'extraction;
- utilisation d'une faible quantité de solvant puisque ce dernier est évaporé et condensé de manière continue et dans l'installation même;
- l'étude cinétique n'est pas perturbée par les mesures répétées du fait de la symétrie que nous avons imposée à l'installation

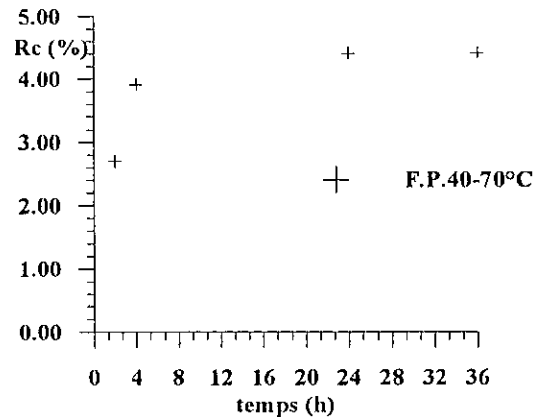
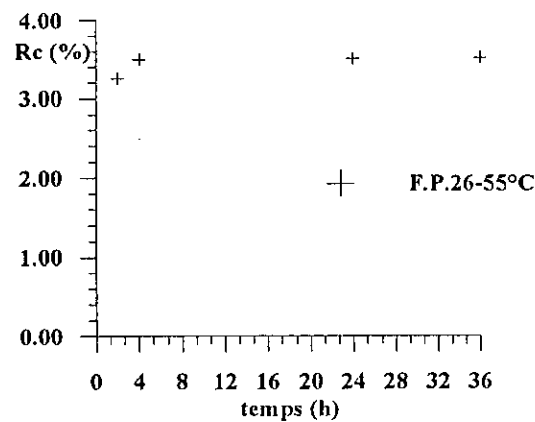
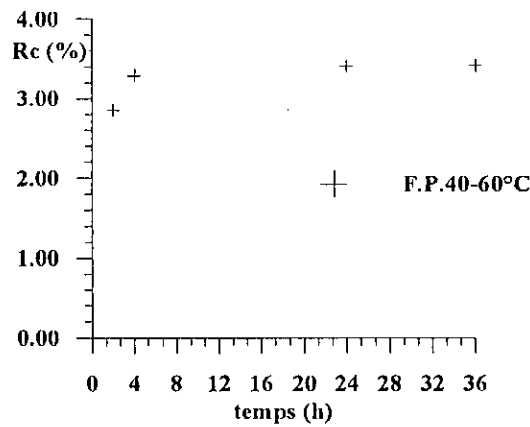
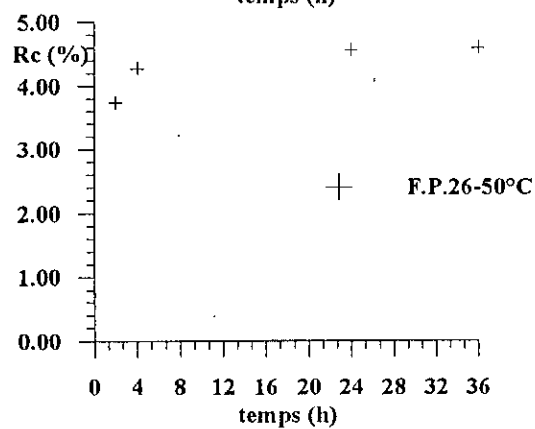
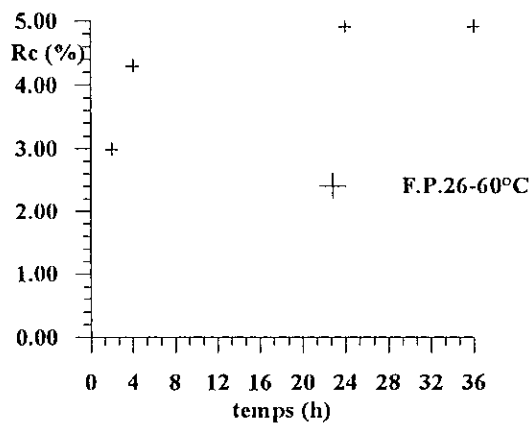
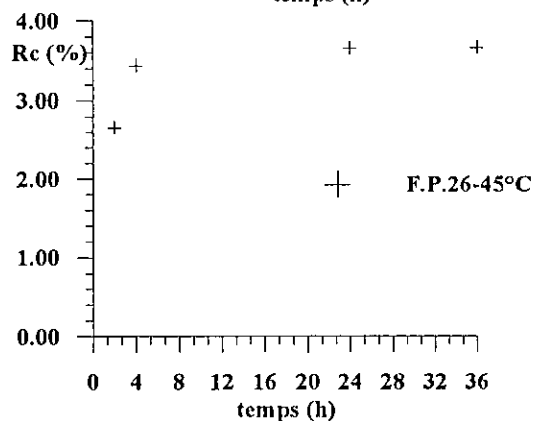
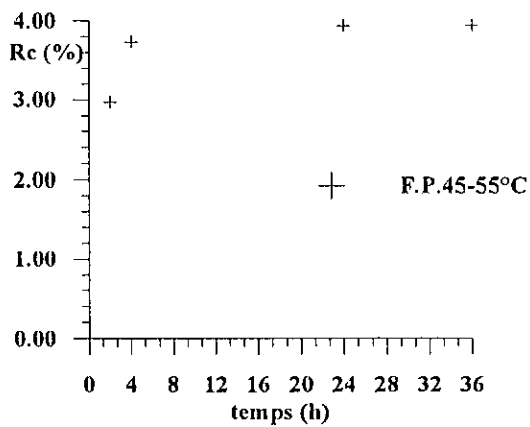
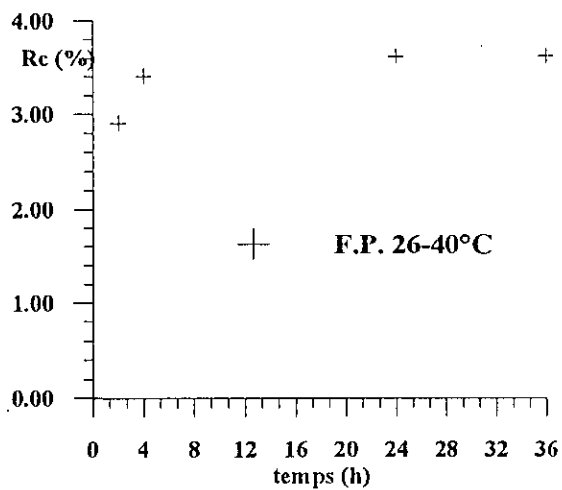
La modélisation des différents procédés d'extraction par solvant par un transfert de diffusion moléculaire dans le solide a permis, d'atteindre les paramètres de transfert de matière. Elle a permis de montrer que le transfert dans tous les cas est prépondérant dans le solide, nous avons montré qu'une diffusion avec un coefficient variable et équilibre linéaire à l'interface représente bien le processus d'extraction dans un lit fixe lors de l'extraction à l'hexane, pour l'extraction au dichlorométhane et en discontinu un coefficient de diffusion constant suffit pour décrire le processus.

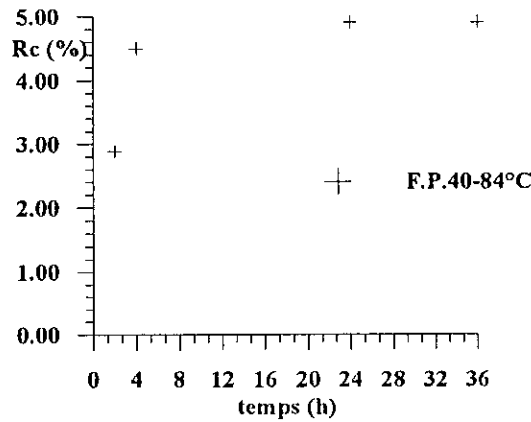
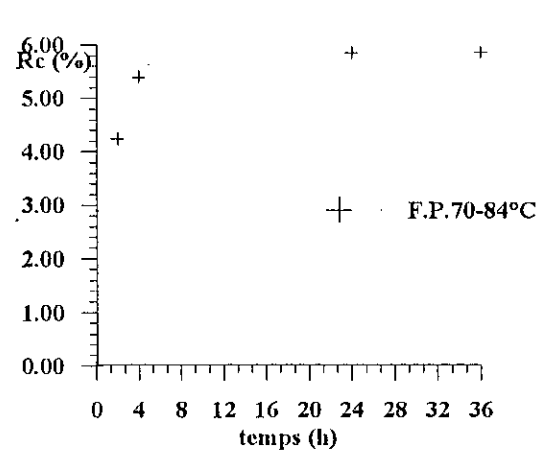
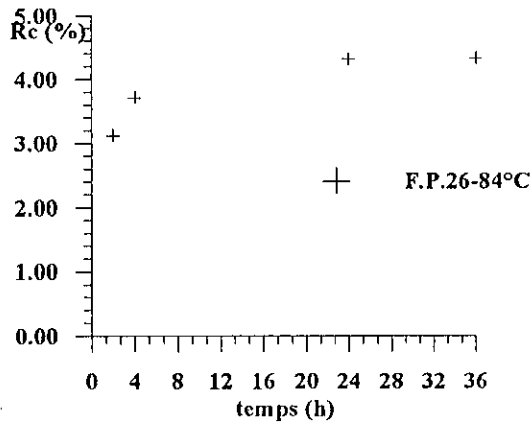
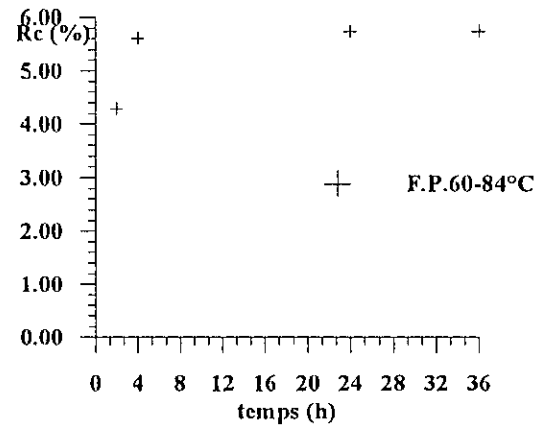
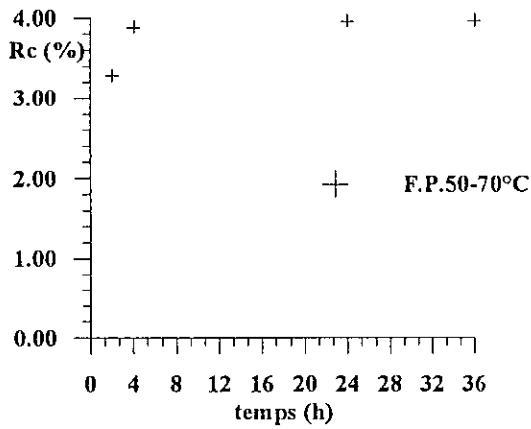
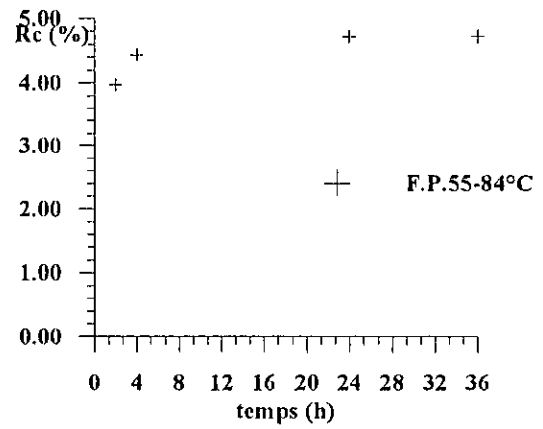
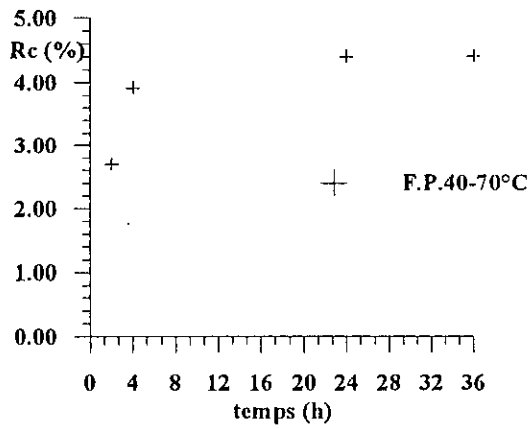
Pour améliorer les rendements obtenus et augmenter la diffusion dans le solide, il faut utiliser des effets qui accélèraient le processus, nous citons les ondes sonores, ultrasonores et les micro-ondes qui ont déjà été testées dans ce domaine.

La comparaison de l'extraction par solvants volatils, de l'entraînement à la vapeur d'eau et de l'hydrodistillation a montré que l'entraînement à la vapeur d'eau est le procédé qui permet de récupérer la plus grande quantité de produits volatils. Le procédé d'extraction par solvant en lit fixe conduit à un extrait avec un grand rendement mais ce dernier n'est pas encore rentabilisé, nous préconisons d'envisager son utilisation dans le domaine des pesticides et des insecticides.

L'étude cinétique des différents procédés étudiés a montré que l'extraction se fait en deux étapes, la première, de diffusion des produits superficielles dont la durée est assez courte; la seconde, de diffusion dans le solide est beaucoup plus lente.

***ANNEXE 1: GRAPHES DE RENDEMENTS OBTENUS AVEC
DIFFERENTES FRACTIONS PETROLIERES***





Variation du rendement en concrète de bois de cèdre en fonction du temps pour différentes fractions pétrolières

***ANNEXE 2: CONDITIONS OPERATOIRES POUR LA
DETERMINATION DE LA TENEUR EN CIRE D'UNE
CONCRETE***

DETERMINATION DU TAUX DE CIRES UNE CONCRETE

Les cires étant insolubles dans l'alcool éthylique à basse température, leur teneur sera déterminée à l'aide de cette propriété, mais il faut déterminer les conditions opératoires adéquates à cette mesure. Pour se faire nous utiliserons une centrifugeuse fonctionnant à basse température pour effectuer la cristallisation et la séparation simultanée des cires; sa vitesse est de 3 tours/s.

Nous avons procédé à la détermination des paramètres opératoires tels que:

- rapport des volumes solvant/concrète
- temps de cristallisation
- température de cristallisation

Le meilleur rapport est de 3/1, la variation de la température entre -5 et -30°C montre une stabilisation vers -15°C comme le montre la figure B1 et la variation du temps donne un maximum pour 40mn comme le montre la figure B2.

Après élimination des cires la solution alcoolique restante a subi une élimination du solvant pour l'obtention de l'absolue; la détermination de sa teneur a montré de faible perte au plus de 1,60%. Les absolues obtenues ont des densité plus faibles que la concrète.

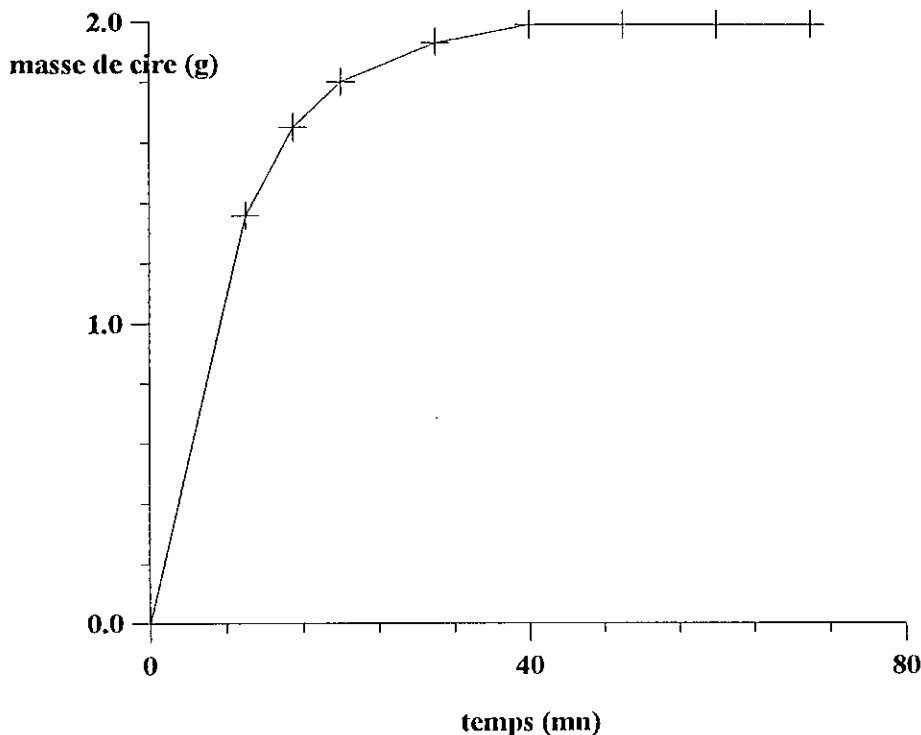


Figure B1: influence du temps de cristallisation sur la quantité de cire récupérée pour la concrète de bois de cèdre.

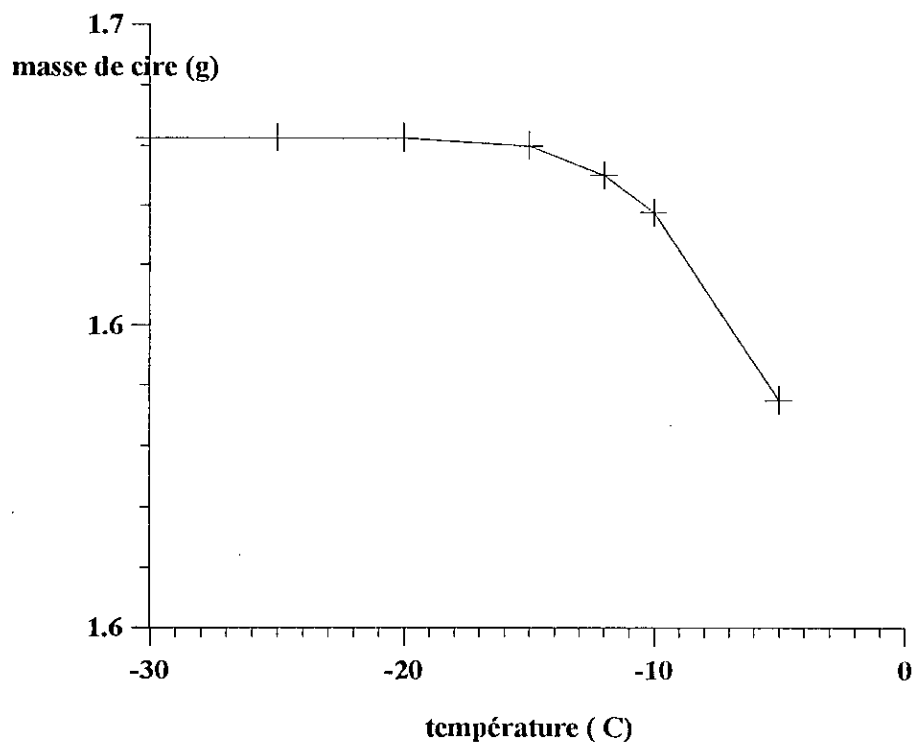


Figure B2: influence de la température de cristallisation sur la quantité de cire récupérée pour la concrète de bois de cèdre.

ANNEXE 3: LISTE DES FIGURES ET HISTOGRAMMES

LISTE DES FIGURES ET HISTOGRAMMES

Figure II.1: schéma de l'appareil d'extraction des concrètes, méthode statique discontinue.	9
Figure II.2 a: chromatogramme de la partie volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas.	12
Figure II.2 b: chromatogramme de la fraction 1 (hydrocarbures) de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas.	12
Figure II.2 c: chromatogramme de la fraction 2 (cétones et époxydes) de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas.	13
Figure II.2 d: chromatogramme de la fraction 3 (alcools) de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas.	13
Figure II.3: Influence de l'humidité sur le rendement en concrète de bois de cèdre de l'Atlas pour la sciure broyée.	15
Figure II.4: Influence de la surface d'échange sur le rendement en concrète de bois de cèdre pour de la sciure broyée.	16
Figure II.5: aspects microscopiques de la structure du bois de cèdre de l'Atlas	33
Figure II.6: Influence du temps de contact sur le rendement en concrète de bois de cedre de l'Atlas lors de l'extraction statique.	39
Figure II.7: schéma de l'installation d'extraction des concrètes avec circulation continue de solvant pur.	40
Figure II.8: Variation du rendement en concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien en fonction du temps, lors de l'extraction par circulation continue d'hexane pur.	41
Figure II.9: Influence du temps de contact sur le rendement en concrète de bois de cèdre de l'Atlas lors de l'extraction par circulation continue de solvant pur pour différentes granulométries. Solvant: F.P. 40-84°C.	43
Figure II.10: Variation du rendement en concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien en fonction du temps lors de l'extraction par circulation continue de solvant pur; pour différents solvants.	46

Figure III.1-a: Bois de cèdre de l'Atlas algérien (Chr�a). Courbe d'équilibre solide-liquide, solvant: hexane.	61
Figure III.1b: Bois de c�dre de l'Atlas algérien (Chr�a). Courbe d'équilibre solide-liquide. Solvant: fraction pétrolière .	62
Figure III.1-c: Bois de c�dre de l'Atlas algérien (Chr�a). Courbe d'équilibre solide-liquide. Solvant: dichlorométhane.	62
Figure III.2-a: Variation de la fonction $1-mt/m$ théorique en fonction de . Solvant: hexane, particules planes de bois de c�dre de l'Atlas algérien.	65
Figure III.2-b: Variation de la fonction théorique $1- mt/m$ en fonction de . Solvant fraction pétrolière, particules planes de bois de c�dre de l'Atlas algérien.	66
Figure III.2-c: Variation de la fonction $1-mt/m$ théorique en fonction de . Solvant dichlorométhane, particules planes de bois de c�dre de l'Atlas algérien.	66
Figure III.2-d: Variation de la fonction $1-mt/m$ théorique en fonction de . Solvant hexane; particules sphériques de bois de c�dre de l'Atlas algérien.	67
Figure III.3-a: Variation de en fonction du temps . Solvant: hexane, particules planes de bois de c�dre de l'Atlas algérien.	67
Figure III.3-b: Variation de en fonction du temps .Particules planes de bois de c�dre de l'Atlas algérien, solvant fraction pétrolière.	68
Figure III.3-c: Variation de en fonction du temps. Particules planes de bois de c�dre de l'Atlas algérien, solvant dichlorométhane.	68
Figure III.3-d: Variation de en fonction du temps.Solvant: hexane; particules sphériques de bois de c�dre de l'Atlas algérien	69
Figure III.4: Variation de la fonction $\text{Ln}(1-mt/m)$ en fonction du temps de la concrète de bois de c�dre de l'Atlas observée lors de l'extraction par circulation continue de solvant pur. Influence de la nature du solvant.	74
Figure III.5: Variation de la fonction $\text{Ln}(1-m/m)$ en fonction du temps, influence de la température lors de l'extraction � l'hexane de la concrète de bois de c�dre de l'Atlas algérien en lit fixe.	74
Figure III.6 : Evolution de la partie entraînable � la vapeur d'eau lors de l'extraction par circulation continue de solvant pur: hexane et dichlorométhane, pour le bois de c�dre de l'Atlas algérien.	76

Figure III.7: Variation de la fonction $\text{Ln}(1-mt/m)$ en fonction du temps pour quelques constituants de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien obtenue par circulation continue d'hexane pur.	78
Figure III.8: Variation de la fonction $\text{Ln}(1-mt/m)$ en fonction du temps pour quelques constituants récupérés lors de l'extraction au dichlorométhane de bois de cèdre de l'Atlas algérien en lit fixe.	78
Figure III.9: Profils expérimental et simulé de la variation de mt/m lors de l'extraction, en réacteur agité, de concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien à l'hexane.	85
Figure III.10: Variation de mt/m en fonction du temps, lors de l'extraction en lit fixe, de concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien à l'hexane.	86
Figure III.11: Variation de la fonction mt/m en fonction du temps lors de l'extraction de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien à la fraction pétrolière en lit fixe.	86
Figure III.12: Variation de la fonction mt/m en fonction du temps lors de de l'extraction de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien au dichlorométhane en lit fixe.	87
Figure III.13 : Variation du profil expérimental et simulé de mt/m en fonction du temps de la partie entraînable à la vapeur d'eau de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas récupérée à l'hexane en lit fixe.	87
Figure III.14 : Variation du profil expérimental et simulé de mt/m en fonction du temps de la partie entraînable à la vapeur d'eau de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas récupérée au dichlorométhane en lit fixe.	88
Figure III.15: Evolution de m_i/m_∞ expérimentale et simulée de quelques constituants récupérés lors de l'extraction à l'hexane en lit fixe.	89
Figure III.16: Evolution de m_i/m_∞ expérimentale et simulée de quelques constituants récupérés lors de l'extraction au dichlorométhane en lit fixe.	90
Figure IV.1: Schéma de l'installation d'entraînement à la vapeur d'eau	97
Figure IV.2: Variation de $\text{Ln}(1-mt/m)$ en fonction du temps de l'huile essentielle extraite du bois de cèdre de l'Atlas algérien par entraînement à la vapeur d'eau et par hydrodistillation.	102
Figure IV.3. Evolution de la masse de certains constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas algérien récupérée lors de l'essai optimum de l'entraînement à la vapeur d'eau (la masse étant rapportée à 100g de sciure).	104

Figure IV.4: Influence du pH sur le rendement en huile essentielle, de bois de cèdre de l'Atlas algérien, obtenue par hydrodistillation.	105
Figure IV.5: Evolution de la masse de certains constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas algérien, récupérée lors de l'hydrodistillation (rapportée à une masse de sciure de 100g).	108
Figure IV.6: Variation de la fonction $\text{Ln}(1-mt/m)$ en fonction du temps pour quelques constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas algérien obtenue par entraînement à la vapeur d'eau.	109
Figure IV.7: Variation de la fonction $\text{Ln}(1-mt/m)$ en fonction du temps pour quelques constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas algérien obtenue par hydrodistillation.	109
Variation du rendement en concrète de bois de cèdre en fonction du temps pour différentes fractions pétrolières.	116, 117
Figure B1: Influence du temps de cristallisation sur la quantité de cire récupérée pour la concrète de bois de cèdre	118
Figure B2: Influence de la température de cristallisation sur la quantité de cire récupérée pour la concrète de bois de cèdre	119
Liste des histogrammes	
Histogramme II.1: Variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas, extraction à l'hexane en statique; influence du temps.	18
Histogramme II.2: Variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas, extraction à l'hexane en statique; influence du rapport m/v.	19
Histogramme II.3: Variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas, extraction à l'hexane en statique; influence de la granulométrie.	21
Histogramme II.4: Variation de la teneur en composés entraînés à la vapeur d'eau de la concrète de bois de cèdre obtenue en lit fixe.	46
Histogramme II.5: Variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas, extraction au dichlorométhane par circulation continue de solvant pur; influence du temps.	47
Histogramme II.6: Variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre; extraction à l'hexane par circulation continue de solvant pur; influence du temps.	47

Histogramme III.1: variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre; extraction à l'hexane par circulation continue de solvant pur; influence du temps.	75
Histogramme III.2: variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas, extraction au dichlorométhane par circulation continue de solvant pur; influence du temps.	75
Histogramme IV.1: Variation de la composition de l'huile essentielle, obtenue par entraînement à la vapeur d'eau, de bois de cèdre de l'Atlas avec le temps.	103
Histogramme IV.2: Variation de la composition de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation de bois de cèdre de l'Atlas.	107

ANNEXE 4: LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU N°II.1: COMPOSITION QUALITATIVE DE LA PARTIE VOLATILE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.	11
TABLEAU N°II.2: ESTIMATION DE L'ERREUR EN ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE QUANTITATIVE.	14
TABLEAU N°II.3: INFLUENCE DE LA DUREE D'EXTRACTION SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE ET SA TENEUR EN ELEMENTS ENTRAINABLES A LA VAPEUR D'EAU.	17
TABLEAU N°II.4: INFLUENCE DE LA MASSE DE SCIURE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE.	18
TABLEAU N°II.5: COMPOSITION DE LA FRACTION VOLATILE DES EXTRAITS RECUPERES LORS DE L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA REPARTITION.	19
TABLEAU N°II.6: CLASSES GRANULOMETRIQUES	20
TABLEAU N°II.7: INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS	20
TABLEAU N°II.8: RENDEMENT EN CONCRETES DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS EN FONCTION DE L'HUMIDITE, DE LA SURFACE D'ECHANGE ET DU TEMPS DE CONTACT	23
TABLEAU N°II.9: VALEURS DES PARAMETRES OPERATOIRES POUR L'EXTRACTION DES CONCRETES DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS A L'HEXANE.	24
TABLEAU N°II.10: RENDEMENTS ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.	25
TABLEAU N°II.11: COMPOSITION DE LA PARTIE VOLATILE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN OBTENUE LORS DE LA PLANIFICATION DES EXPERIENCES ET COEFFICIENT DE VARIATION DU A L'ANALYSE (C.V.) _{exp.}	26
TABLEAU N°II.12: INFLUENCE DES EXTRACTIONS SUCCESSIVES SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN	27
TABLEAU N°II.13: COMPOSITION DES FRACTIONS VOLATILES DES EXTRAITS RECUPERES LORS DES EXTRACTIONS SUCCESSIVES EFFECTUEES SUR LA MEME CHARGE VEGETALE	27
TABLEAU N°II.14: OPTIMISATION DES TEMPS DE LAVAGE	28

TABLEAU N°II.15: COMPOSITION DES EXTRAITS OBTENUS LORS DE L'ESSAI E 44	29
TABLEAU N°II.16: CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLVANTS	30
TABLEAU N°II.17: RENDEMENTS ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CONCRETES DU BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN	33
TABLEAU N°II.18: COMPOSITION DE LA FRACTION VOLATILE DES CONCRETES DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS	34
TABLEAU N°II.19: CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES FRACTIONS PETROLIERES	35
TABLEAU N°II.20: RENDEMENTS ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES EXTRAITS OBTENUS AVEC LES FRACTIONS PETROLIERES.	36
TABLEAU N°II.21: COMPOSITION DES FRACTIONS VOLATILES DES CONCRETES DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS OBTENUS AVEC LES DIFFERENTES FRACTIONS PETROLIERES	37
TABLEAU N°II.22: INFLUENCE DU RAPPORT MASSE DE SCIURE/VOLUME DE SOLVANT LORS DE L'EXTRACTION DE CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS AVEC LA FRACTION PETROLIERE 26-60°C	38
TABLEAU N°II.23: ANALYSE DE LA FRACTION VOLATILE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE RECUPERE LORS DU PROCEDE PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR	41
TABLEAU N°II.24: CLASSES GRANULOMETRIQUES DE LA SCIURE	42
TABLEAU N°II.25: PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CONCRETES DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS OBTENUES AVEC LE PROCEDE A CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR	43
TABLEAU N°II.26: INFLUENCE DU DEBIT DE SOLVANT SUR LE RENDEMENT ET LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.	44
TABLEAU N°II.27: INFLUENCE DE LA HAUTEUR DU LIT FIXE SUR LE RENDEMENT ET LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.	44
TABLEAU N°II.28: CARACTERISTIQUES DE CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS POUR DIFFERENTS SOLVANTS.	46

TABLEAU N°II.29: INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS LORS DE L'EXTRACTION PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR .	48
TABLEAU N°III.1: COEFFICIENT D'EQUILIBRE SOLIDE-LIQUIDE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN .	63
TABLEAU N°III.2: VALEURS DES CARACTERISTIQUES DE LA SCIURE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN	63
TABLEAU N°III.3: CARACTERISTIQUES DES SOLVANTS UTILISES	64
TABLEAU N°III.4: VALEURS DE λ ET u_n .	64
TABLEAU N°III.5: DONNEES CINETIQUES SOUS FORME DE $1-m_t/m_\infty$	65
TABLEAU N°III.6 : VALEURS DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS DANS DIFFERENTS SOLVANTS.	69
TABLEAU N°III.7: VALEURS APPROXIMATIVES DE D_s .	70
TABLEAU III.8: VALEURS DES PARAMETRES DU MODELE A L'AIDE DE LA METHODE DU SIMPLEX.	70
TABLEAU III.9: COEFFICIENT DE DIFFUSION ET ECARTS ENTRE POINTS EXPERIMENTAUX ET POINTS DU MODELE OBTENU A L'AIDE D'UN LOGICIEL DE CALCUL.	71
TABLEAU N°III.10: VALEURS DU COEFFICIENT DE DIFFUSION POUR DIFFERENTES CONDITIONS OPERATOIRES OBTENUES LORS DE L'EXTRACTION PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR DE CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.	71
TABLEAU III.11: COEFFICIENT DE DIFFUSION ET ECARTS DE QUELQUES CONSTITUANTS DE LA PARTIE ENTRAINABLE A LA VAPEUR D'EAU.	75
TABLEAU N°III.12: COEFFICIENT DE DIFFUSION DE LA PARTIE ENTRAINABLE A LA VAPEUR D'EAU DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS OBTENUE PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR	76
TABLEAU III.13 : VALEURS DES PARAMETRES DE DIFFUSION ET D'EQUILIBRE OBTENUES LORS DE LA SIMULATION DE L'EXTRACTION DE CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN EN REACTEUR AGITE.	84
TABLEAU III.14: PARAMETRES DE DIFFUSION DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ET DE SA PARTIE ENTRAINABLE A LA VAPEUR D'EAU POUR DIFFERENTS SOLVANTS EN LIT FIXE.	88

TABLEAU III. 15: VALEURS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET ERREUR MOYENNE OBTENUS LORS DE LA SIMULATION NUMERIQUE POUR QUELQUES CONSTITUANTS RECUPERES LORS DE L'EXTRACTION A L'HEXANE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.	91
TABLEAU III. 16: VALEURS DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION ET ERREUR MOYENNE OBTENUS LORS DE LA SIMULATION NUMERIQUE POUR QUELQUES CONSTITUANTS RECUPERES LORS DE L'EXTRACTION AU DICHLOROMETHANE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS.	91
TABLEAU N°IV.1 : RENDEMENTS ET PROPRIETES DES HUILES ESSENTIELLES DU BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS	97
TABLEAU N°IV.2 : COMPOSITION CHIMIQUE DE DIFFERENTES HUILES ESSENTIELLES DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN	98
TABLEAU N°IV.3: INFLUENCE DU DEBIT DE VAPEUR SUR LE RENDEMENT (%) EN HUILE ESSENTIELLE POUR UNE MASSE DE SCIURE DE 100g AVEC LA CLASSE GRANULOMETRIQUE A.	99
TABLEAU N°IV.4: INFLUENCE DE LA CLASSE GRANULOMETRIQUE SUR LE RENDEMENT (%) EN HUILE ESSENTIELLE POUR UNE MASSE DE 100g DE SCIURE ET UN DEBIT DE 3l/h.	99
TABLEAU N°IV.5: INFLUENCE DE LA MASSE VEGETALE SUR LE RENDEMENT (%) EN HUILE ESSENTIELLE POUR LA CLASSE GRANULOMETRIQUE A AVEC UN DEBIT DE 3l/h.	99
TABLEAU N°IV.6: VALEURS DES CONSTANTES DE VITESSES OBTENUES DANS DIFFERENTES CONDITIONS OPERATOIRES LORS DE L'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU DE L'HUILE ESSENTIELLE DU BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN	102
TABLEAU N°IV.7: TENEURS EN CERTAINS CONSTITUANTS DES EXTRAITS RECUPERES A INTERVALLES DE TEMPS DONNES LORS DE L'HYDRO-DISTILLATION EN PRESENCE DE SOLUTION AQUEUSE TAMPONNEE	106
TABLEAU N°IV.8: CONSTANTES DE VITESSES DE QUELQUES CONSTITUANTS EN H ⁻¹ .	110
TABLEAU N°IV.9: COMPOSITION DE LA FRACTION VOLATILE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS POUR LES ESSAIS E 40 E 157 ET E 158	111