

M0010/93B

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Education Nationale

Ecole Nationale Polytechnique

Département: Génie Chimique

THESE de MAGISTER

présentée par

Mohamed EL HATTAB

Theme

Cinétique d'extraction des essences de bois
de cèdre de l'Atlas par solvant et entraînement
à la vapeur d'eau. Modélisation mathématique.

soutenue publiquement en Juin 1993 devant :

M. R. Belabbès

Mme R. Derriche

M. J.M. Bessière

Mme M. Amanowicz

Mme F. Bentahar

Mme S. Charchari

Professeur à l'E.N.P.

Chargée de Cours à l'E.N.P.

Professeur à l'E.N.S.C

de Montpellier

Professeur à l'U.S.T.H.B.

Maître de Conférences

à l'U.S.T.H.B.

Chargée de Cours à l'E.N.P.

Président

Rapporteur

Examinateur

Examinatrice

Examinatrice

Invitée

Ce travail a été réalisé au département de génie chimique de l'école nationale polytechnique sous la direction de Mme R. Derriche; chargée de cours au niveau du même département. Qu'il me soit permis de la remercier très sincèrement et de lui exprimer ma profonde gratitude pour les conseils qu'elle m'a sans cesse prodigués.

Je remercie respectueusement Monsieur R. Belabbès; Professeur à l'E.N.P et Directeur de notre laboratoire de recherche qui me fait un grand honneur en acceptant de presider le jury de cette thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur J. M. Bessière Professeur à l'école nationale supérieure de chimie de Mont Pellier; Madame F. Bentahar maître de conférences à l'USTHB et Madame S. Charchari chargée de cours à l'E.N.P pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer au jury.

Je remercie vivement la sympathique Madame M. Amanouiza Professeur à l'USTHB d'avoir bien voulu juger ce travail et l'aide précieuse qu'elle m'a fournie.

Je tiens à remercier également Messieurs S. Ouazzane Docteur et S. Oussedik de l'institut de chimie industrielle de Blida pour leurs précieuses aide.

Mes remerciements vont aussi à tout le personnel du centre de calcul à l'université de Blida pour leurs précieux concours dans la réalisation matérielle de cette thèse.

Que tous mes amis particulièrement A. Boulahouache; H. Aouadi et F. Aïouache trouvent ici l'expression de ma très amicale sympathie pour le climat agréable qu'ils ont su créer et pour la collaboration précieuse dont il m'ont fait bénéficier.

Je remercie enfin N. Bouzidi pour ses encouragements et l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail.

Je dedie ce travail

A Mes Parents

A mon frere et mes soeurs

A mon beau frere ,

Particulierement a mes deux nieces

Omen et Yssia

A tous ceux qui me sont chers

A tous mes amis

Chapitre I

Introduction.....	1
Historique.....	3
I.1 Présentation botanique du cèdre.....	3
I.2 Cèdre de l'Atlas algérien.....	3
I.2.1 Description.....	3
I.2.2 Répartition en Algérie.....	4
I.2.3 Caractère botanique.....	4
I.3 Localisation et rôles des huiles essentielles dans la matière végétale.....	4
I.3.1 Rôles des huiles essentielles.....	4
I.3.2 Localisation.....	4
I.4 Extraction des essences naturelles.....	4
I.4.1 Différents procédés d'obtention.....	4
I.4.1.1 Expression.....	5
I.4.1.2 Hydrodistillation.....	5
I.4.1.3 Entraînement à la vapeur d'eau.....	5
I.4.1.4 Extraction au moyen d'un solvant fixe.....	5
I.4.1.4.1 Enfleurage.....	5
I.4.1.4.2 Macération.....	6
I.4.1.5 Extraction par solvant volatil.....	6
I.4.1.6 Extraction par les fluides liquifiés et supercritiques.....	6
I.5 Transformations des concrètes.....	7
I.5.1 Séparation des cires par cristallisation: Obtention des absolues.....	7
I.5.2 Séparation de la fraction volatile.....	7
I.6 Extraction des essences de bois de cèdre.....	7
I.7 Utilisation et importance économique des huiles essentielles.....	8
I.7.1 Importance économique des huiles essentielles.....	8
I.7.2 Utilisation des huiles essentielles de bois de cèdre.....	8

Composition chimique et analyse des huiles essentielles et des concrètes de bois de cèdre.....	8
I.8.1 Composition chimique des huiles essentielles.....	9
I.8.1.1 Les composés terpéniques.....	10
I.8.1.2 Les dérivés du phenylpropane.....	10
I.8.1.3 Autres composés végétaux à activité olfactive.....	10
I.8.2 Composition des concrètes.....	10
I.8.3 Analyse des huiles essentielles de bois de cèdre de l'Atlas.....	11
I.8.3.1 Cèdre de l'Atlas marocain.....	12
I.8.3.2 Cèdre de l'Atlas algérien.....	13
Bibliographie du chapitre 1	14

Chapitre II

EXTRACTION PAR SOLVANT : ETUDE CINETIQUE

Etude Théorique.

II.1 Phénomènes de transports.....	15
II.1.1 Extracteurs discontinus.....	15
II.1.2 Extracteurs semi continus.....	15
II.1.3 Extracteurs continus.....	16
II.1.4 Facteurs influençant la vitesse d'extraction.....	17
II.1.4.1 Taille des particules.....	17
II.1.4.2 Le solvant.....	17
II.1.4.3 Température.....	21
II.1.4.4 Agitation du fluide.....	21
II.1.5 Modèles de transfert.....	23
II.1.5.1 Modèle du film.....	23
II.1.5.2 Modèle de transfert intégral.....	23
II.1.6 Equations du bilan de matière.....	24
II.1.6.1 Equations de la cinétique d'extraction.....	26
II.1.6.1.1 Vitesse d'extraction.....	32
II.1.6.1.2 Coefficient de diffusion dans le solide.....	32
II.1.6.1.2.a Importance du coefficient de diffusion.....	32
II.1.6.1.2.b Détermination pratique du coefficient de diffusion	33
II. Etude expérimentale	
II.2 Introduction.....	35

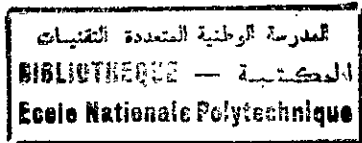
II.2.1 Contribution à la mise en oeuvre d'un solvant d'extraction.....	35
II.2.1.1 Fractionnement de l'essence, propriétés physiques des différentes fractions.....	35
II.2.1.2 Extraction des concrètes.....	36
II.2.1.3 Fractionnement de la concrète.....	40
II.2.1.3.1 Séparation des cires par cristallisation.....	40
II.2.1.3.1.a Optimisation du temps de cristallisation.....	40
II.2.1.3.1.b Optimisation de la température de cristallisation.....	40
II.2.1.3.1.c Résultats expérimentaux.....	40
II.2.1.3.2 Entraînement à la vapeur d'eau des absolues.....	42
II.2.1.3.3 Résultats et discussions.....	44
II.2.1.4 Analyse des extraits récupérés.....	45
II.2.1.4.1 Détermination des indices physico-chimiques.....	45
II.2.1.4.2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse.....	46
II.2.1.5 Conclusion.....	48
II.2.2 Etude cinétique.....	49
II.2.2.1 Caractéristiques physiques du bois.....	49
II.2.2.2 Solvants utilisés.....	50
II.2.2.3 Résultats expérimentaux: Discussion et interprétation.....	53
II.2.2.3.1: Description de l'appareillage.....	53
II.2.2.3.2. Expériences préliminaires.....	55
II.2.2.3.2.a Etablissement du régime d'extraction.....	55
II.2.2.3.2.b Etude des différentes étapes du processus d'extraction.....	58
II.2.2.3.3 Résultats de l'étude cinétique par les trois solvants.....	60
II.2.2.3.4 Détermination des paramètres du modèle.....	60
II.2.2.3.4.a Coefficient d'équilibre solide liquide.....	60
II.2.2.3.4.b Coefficient de diffusion.....	62
II.2.2.3.4.c Modélisation de la cinétique d'extraction	69
II.2.2.3.5 Etude de la cinétique d'extraction à température élevée	76
II.2.2.3.6 Application du modèle pour la forme sphérique.....	79
II.2.2.3.6 Etude cinétique et modélisation.....	80

II.2.2.4 Cinétique des produits entraîna- bles à la vapeur d'eau	85
II.2.2.4.1 Pouvoir solvant et sélectivité.....	87
II.2.2.4.2 Discussion des résultats.....	90
Bibliographie du chapitre 2.....	99

Chapitre III

III Etude cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau.....	102
des huiles essentielles de bois de cèdre de l'Atlas.....	
III.1 Etude théorique.....	102
III.1.1 Distillation de mélange miscibles	102
III.2 Distillation de mélange immiscibles	102
III.1.2.1 Distillation à l'eau ou hydrodistillation	102
III.1.2.2 Distillation mixte.....	103
III.1.2.3 Entraînement à la vapeur d'eau.....	103
III.1.3 Phénomènes de transport.....	103
III.1.4 Modélisation de la cinétique par entraînement à la vapeur d'eau.....	105
III.2 Partie expérimentale.....	106
III.2.1 Etude du phénomène d'hydrodiffusion.....	106
III.2.2 Etude de quelques paramètres influençant l'entraînement à la vapeur d'eau.....	111
III.2.2 Extraction des essences de bois de cèdre de l'Atlas par hydrodistillation.....	121
Bibliographie du chapitre 3.....	129
IV Conclusion	130
Annexes.....	132

NOMENCLATURE



- Bi : Nombre de Biot.
- Cad : Concentration du soluté adsorbée g/cm^3 .
- Cl : Concentration du soluté dans le solvant libre g/g .
- Cl ∞ : Concentration du soluté dans le solvant libre à $t\infty$.
- Cs : Concentration du soluté au sein du solide g/g .
- C's : Concentration du soluté dans le volume poreux du solide g/cm^3 .
- Ds : Coefficient de diffusion du soluté dans le solide m^2/s .
- G : Masse de solide g .
- Ka : Coefficient d'adsorption (adimensionnel).
- Ke : Constante de vitesse des produits entraînés à la vapeur d'eau mn^{-1} .
- KE : Constante de vitesse des huiles essentielles.
- L : Masse de liquide g .
- Mt : Masse de soluté extraite au temps t en g .
- M ∞ : Masse de soluté extraite au temps $t\infty$ en g .
- Me : Masse de produits entraînés récupérée au temps t en g .
- ME : Masse d'huile essentielle séparée au temps t en g .
- R : Dimension caractéristique

Plan = épaisseur / 2
Cylindre = Rayon
Sphere = Rayon
- Rh : Rendement en soluté par rapport au bois humide
- T.C.E : Taux en produits en composés entraînés % .
- Vl : Volume de solvant libre ml.
- Vret: Volume de solvant retenu à l'intérieur de la masse solide
- \bar{X} : Teneur d'équilibre dans le solide g/g .
- \bar{Y} : Teneur d'équilibre dans le liquide g/g .

Lettres grecques:

- α : Coefficient d'équilibre solide liquide $\frac{\bar{X}}{\bar{Y}}$
- λ : Rapport $L/\alpha G$.
- ν : Indice de forme .
- μ : Solution d'une équation caractéristique.
- ρ : Masse volumique.
- ω : Teneur de l'huile dans le solide.
- τ : Nombre de Fourier $Ds.t/R^2$.

Les huiles essentielles trouvent un domaine d'application très vaste en parfumerie, cosmétique, chimie alimentaire et pharmacie. Leur exploitation est basée sur des techniques spécifiques dont le but primordial est de récupérer une fraction de concentration maximale de spectre organoleptique authentique à celui de la matière végétale. Notre intérêt s'est porté sur le bois de cèdre de l'Atlas vu son abondance en Algérie et l'importance de ces extraits utilisés souvent comme fixateurs naturels dans les parfums, le traitement de l'asthme [1,2] et comme antiseptiques dans les affections des voies respiratoires [3].

Néanmoins; l'utilisation d'un appareillage donné pour une ultime valorisation du potentiel chimique des agroressources nécessite un dimensionnement fondé sur la modélisation mathématique du processus d'extraction même. Cette dernière est obtenue par deux grands types de technique [4]:

- Les principales variables du système sont reliées par un ensemble d'équations mathématiques où les coefficients inconnus sont identifiés à partir des techniques d'optimisation. Ceci a été l'objet de travaux de recherches au niveau de notre laboratoire [5-6].
- Lorsque la physico-chimie du système est connue, ces équations sont obtenues en faisant un bilan de masse dans un élément de volume du système considéré. C'est ce que nous tenterons de développer dans la présente étude.

Ce travail consacré donc à la modélisation mathématique de la cinétique d'extraction des essences de bois de cèdre comprend les chapitres suivants:

- Le premier chapitre est réservé à une étude bibliographique sur les différents travaux ayant été effectués sur le bois de cèdre d'une manière générale et en particulier le cèdre de l'Atlas.
- Dans le deuxième chapitre deux parties sont traitées.

La première théorique, elle concerne l'établissement d'un modèle mathématique à partir des lois de transfert de masse fondamentales (lois de la diffusion).

La seconde expérimentale comprend:

- Une étude de mise en oeuvre d'un solvant d'extraction à partir d'une essence légère produite localement.
- L'application du modèle établi à la modélisation de la cinétique d'extraction des concrètes et des produits entraînaibles à la vapeur d'eau.
- Le troisième chapitre concerne l'étude cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau et de l'hydrodistillation.

Bibliographie

- R.Mora, Therapeutic preparations containing cedar resin, Japan Kokai 76, 133, 409, 1975.
- 2 - R.Mora, composition for treating asthma, Brit, 1, 527, 656, (CI A 61), 31 mars 1976.
- 3 - L.Bezanger - Beauquesne; M.Tricki; F.Trotin, "Plantes médicinales des régions tempérées", Ed. Maloine S.A. 1980.
- 4 - Y.Cherruault, "La modélisation et l'optimisation en pharmacie et agro-alimentaire", Conférence prononcée au cours du symposium international Medimat - Apria, Paris 24 sept 1986.
- 5 - N.Benyahia, P.F.E , E.N.P., Alger 1988.
- 6 - E.H.Benyoussef, These de Magister E.N.P Alger 1990.

Chapitre I

GENERALITES ET TRAVAUX ANTERIEURS SUR LE CEDRE

Historique:

L'historique des huiles essentielles remonte à la plus haute antiquité. Elles furent étroitement associées à la vie spirituelle de l'homme (Egypte; Inde) ainsi qu'à l'histoire de la médecine (Grèce; Empire Romain; Empire Arabe). La mise en oeuvre de la distillation par les arabes aux 9^{ème} et 10^{ème} siècles a grandement contribué au développement de la technique d'extraction (distillation de l'alcool éthylique devenu par la suite un excellent solvant). Et ce n'est qu'au 16^{ème} siècle que fut publié le premier article décrivant la distillation d'une manière générale et la production des huiles essentielles de térébenthine; romarin et les différentes résines [1].

I.1 Présentation botanique du cèdre:

Du point de vue taxonomique, le genre *Cedrus* est représenté par les quatre espèces suivantes rencontrées respectivement [2]:

- En Afrique du Nord : *Cedrus atlantica* Manetti.
- Au Proche Orient : *Cedrus libani*; Barrel en Turquie, Syrie et au Liban.
- A Chypre : *Cedrus brevifolia* Dode.
- Dans l'Himalaya : *Cedrus deodara* London.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'espèce *Cedrus atlantica* Manetti très répandue au Maroc et en Algérie.

I.2 Cèdre de l'Atlas algérien:

I.2.1 Description:

Embranchement	: Cymnospermes
Ordre	: Coniférales
Sous ordre	: Coniférales
Genre	: <i>Cedrus</i>
Espèce	: <i>Cedrus atlantica manetti</i>

I.2.2 Répartition en Algérie:

En 1950 Boudy [3] estimait que le cèdre de l'Atlas couvrait une superficie de 145000 hectares dont plus de 116000 au Maroc.

La cèdriaie algérienne occupe plus de 28500 Ha [4], répartie en 20058 Ha dans les Aures; 4000 Ha dans la chaîne de Hodna; 200 Ha au Djurdjura; 1000 Ha à Chrèa et 1000 Ha à Theniet El Had.

I.2.3 Caractère botanique:

C'est un arbre monstrueux pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres de hauteurs (plus de 60 m au Nepal et 40 m au Maroc) [5], les feuilles sont en formes de rameaux de couleur glauque de 2 à 3 cm de longueur vivant généralement pendant trois ans: Le cèdre supporte facilement les variations de température sauf au stade de plantule. La nature chimique du sol n'a pas trop d'influence; qu'il soit siliceux ou calcaire. D'autre part, le cèdre a une préférence prononcée pour les adrets ensoleillés et chauds [2].

I.3 Localisation et rôles des huiles essentielles dans la matière végétale:

I.3.1 Rôles des huiles essentielles: Dans le règne végétal, les huiles essentielles ont deux fonctions principales [6]:

- Protéger les parties durables des plantes contre les micro-organismes.
- Favoriser la pollinisation en attirant les insectes pollinisateurs.

I.3.2 Localisation: Elles peuvent être rencontrées dans tous les organes de la plante (écorce; sommités fleuries; racines; bois..) et dont la composition peut être différente pour différents organes de la même plante. Elles sont localisées dans des cellules sécrétrices sous forme de poils et canaux sécrétrices et/ou de poches (glandes) sécrétrices [7]. Chez les ombellifères et les conifères tels le cèdre, les huiles essentielles se trouvent emmagasinées dans des canaux sécrétrices de type chisogène (formé par la dilatation des espaces intercellulaires). Ces canaux ont des parois formées de cellules à sécrétion et entourées d'une couche de cellules mortes évitant leur aplatissement [8].

I.4 Extraction des essences naturelles:

I.4.1 Différents procédés d'obtention [9 - 12]:

En plus du matériel botanique d'où est issue l'huile

essentielle, le procédé d'extraction est le deuxième élément principal à examiner pour une quelconque étude. Anciennement; une plante connue par ses caractéristiques odorantes et/ou son activité thérapeutique est utilisée directement à l'état brut (seche ou fraîche). Cependant, l'évolution rapide de nos sociétés; la concentration urbaine; le travail féminin entraînent l'abandon progressif des recettes traditionnelles. Alors; les industries doivent faire face à une demande croissante en produits aromatiques, ce qui nécessite une amélioration continue du procédé d'extraction afin de satisfaire les besoins du marché et respecter les normes de qualité.

I.4.1.1 Expression: Ce procédé est très ancien, il est appliqué aux écorces fraîches de la plupart des citrus. Généralement l'extraction des huiles essentielles par expression se fait en combinaison avec celle du jus dans le même extracteur. L'inconvénient majeur de la méthode reste cependant la faiblesse du rendement, néanmoins, elle présente l'avantage de donner des produits de haute qualité.

I.4.1.2 Hydrodistillation: Elle consiste à mettre de la matière végétale en contact avec de l'eau portée ensuite à ébullition. Elle est particulièrement réservée pour un travail de laboratoire d'ordre analytique.

I.4.1.3 Entraînement à la vapeur d'eau: Elle diffère de l'hydrodistillation par le fait que la matière végétale est soumise directement à un jet de vapeur provenant d'une chaudière séparée. Ce procédé est basé sur un phénomène physique où les produits volatils se trouvent entraînés par un courant de vapeur. Cette méthode présente l'avantage d'être simple, mais souvent elle provoque des dénaturations et la formation d'artéfacts au sein des produits extraits.

I.4.1.4 Extraction au moyen d'un solvant fixe:

I.4.1.4.1 Enfleurage: C'est l'un des premiers procédés employés pour l'extraction des parfums. Il s'effectue principalement pour les plantes fragiles et riches en huiles essentielles. Le solvant fixe utilisé est une graisse ou un mélange de graisse (boeuf; porc).

I.4.1.4.2 Macération: Elle repose sur le même principe que celui de l'enfleurage, seulement l'opération est effectuée à une température élevée (50 - 70 °C). La durée du contact matière végétale - graisse est de 12 à 48 heures.

I.4.1.5 Extraction par solvant volatil: L'alcool éthylique était le premier solvant utilisé suivi de l'éther. On connaît maintenant une large variété de solvants, principalement des hydrocarbures. Les extraits obtenus par ce procédé présentent un spectre organoleptique authentique à celui de la matière végétale, en plus ils renferment les colorants naturels [13] qui peuvent être séparés et utilisés ainsi que les antioxydants naturels [14] qui leur confèrent une résistance à l'oxydation au cours de la conservation. Ce procédé présente cependant l'inconvénient dans la difficulté d'éliminer totalement le solvant de l'extrait. Pour pallier ce problème, certains auteurs [15] suggèrent l'utilisation d'un gaz inerte (argon; azote...) pour desorber la teneur de solvant restante (stripping), d'autres préfèrent l'utilisation des solvants à bas point d'ébullition comme les fréons [16] ou le mélange butane-propane sous pression [17]. De nos jours; on parle de plus en plus de l'utilisation du trichloro 1.1.2 trifluoro 1.2.2 éthane ou forane comme solvant, car il permet une valorisation plus globale du potentiel chimique des végétaux traités en comparaison aux autres solvants (hexane; alcool;..) ayant un caractère trop sélectif. Les travaux récemment effectués [18-19] ont mené à des résultats prometteurs.

I.4.1.6 Extraction par les fluides liquifiés et supercritiques: C'est la technique la plus récente dans le domaine de l'extraction des produits naturels. Elle utilise des gaz à l'état liquide et supercritique (1.5 Pc ; 1.1 Tc). Dans cette zone, les fluides acquièrent des caractéristiques proches à celle des liquides (densité; viscosité;..) ainsi qu'un pouvoir solvant important et plus ou moins sélectif selon la température; la pression et la nature des solutés [20]. Les fluides utilisés sont variés (CO₂; N₂O; SF₆; CF₃Cl;..) et ils peuvent être utilisés seuls ou en mélange [21]. Le fluide le plus utilisé à l'état actuel est le CO₂ à cause de son coût de revient assez bas, sa

facilité d'approvisionnement; sa pureté ainsi que son innocuité pour les produits à extraire et l'environnement.

I.5 Transformations des concrètes [22]: Afin d'obtenir des notes odorantes représentatives de la matière végétale, les corps lourds (cires; tanins;..) de la concrète sont séparés par différents procédés:

I.5.1 Separation des cires par cristallisation: Obtention des absolues

Cette opération comporte une extraction par l'alcool éthylique des produits solubles de la concrète, elle est suivie d'une cristallisation "glaçage" des cires à une température inférieure à zéro degré celcius. Les cires cristallisées sont rapidement séparées du filtrat afin d'éviter leurs redissolution. L'alcool est éliminé du filtrat partiellement à un taux bien déterminé ou totalement par distillation sous pression réduite. Pour éviter les pertes au sein des volatils, les absolues contiennent au minimum deux à quatre pourcent. Cependant, les conditions opératoires (rapport concrète/alcool, T°crist; temps crist) restent tributaires de la nature de la concrète traitée.

I.5.2 Separation de la fraction volatile: Beaucoup de techniques ont été développées et appliquées dans ce contexte, on cite: la distillation directe, l'entraînement avec la vapeur d'un produit organique et l'entraînement à la vapeur d'eau. Cette dernière technique, anciennement développée et améliorée par Naves et Sabetay [23] est devenue la méthode la plus adaptée à l'entraînement de la note odorante des différentes résines, pommades et concrètes.

I.6 Extraction des essences de bois de cèdre:

L'entraînement à la vapeur fut le procédé le plus communément utilisé. Avant la distillation, le bois subit un traitement préalable qui consiste en une réduction sous forme de poudre ou généralement de copeaux offrant une importante surface d'échange. Cependant, vu le faible rendement de l'entraînement à la vapeur d'eau et dans le but d'une valorisation plus complète, les solvants ont été utilisés dans l'extraction des essences de bois

de cèdre. Le tableau I.1 regroupe quelques résultats des travaux effectués sur le bois de cèdre de différentes régions du monde.

TAB I.1 rendement en essence de cèdre des différents procédés d'extraction.

region de provenance	entraînement à la vapeur d'eau %	extraction par solvant %				
		ethanol	ether-petrole	hexane	dichloro-methane	benz-ene
Himalaya [24][25]	2.5	-	13.6	-	-	-
Liban [26]	3.5	-	-	-	-	-
Inde [27]	2.5 - 2.7	6.82	7.95	5.82	-	4.4
Atlas [28] Marocain	3 - 5	-	-	-	-	-
Djurdjura Algérien [29]	5.18	-	-	-	-	-
Atlas [30] Algérien	4.84	-	-	3.65	3.51	-

I.7 Utilisation et importance économique des huiles essentielles:

I.7.1 Importance économique des huiles essentielles:

Les extraits naturels restent des produits excessivement chers, le chiffre d'affaire à l'échelle mondiale en 1987 est de 1 milliard de dollars pour les huiles essentielles [31]. Les importations de l'Algérie pour la même année sont évaluées à plus de 20 millions de dinars [32].

I.7.2 Utilisation des huiles essentielles de bois de cèdre:

L'essence de bois de cèdre est une source de matière odorante entrant directement dans la composition d'un parfum, en contribuant à son bouquet par des éléments d'odeurs de bois ou en tant que fixateurs naturels [1]. Récemment et afin de produire des insecticides d'origine naturelle, il a été remarqué la puissante activité d'insecticide de l'huile essentielle de bois de cèdre. L'huile essentielle utilisée a été obtenue par entraînement à la vapeur d'eau à partir des copeaux de bois du *cedrus deodara roxb.* Elle a été rectifiée (séparation des composés phénoliques) et diluée dans l'acétone à des concentrations bien définies. Dans ces conditions D.Singh et collaborateurs [33] montrent qu'à

T = $32 \pm 1^\circ\text{C}$ et une humidité de $66 \pm 3\%$, la DL50 est estimée à 0.4452% avec des limites; supérieure de 0.5703% et inférieure de 0.3476% .

I.8 Composition chimique et analyse des huiles essentielles et des concrètes de bois de cèdre:

A cause des fraudes souvent rencontrées et très considérables en valeur monétaire, les huiles essentielles subissent des analyses permettant de comparer leurs qualités aux normes établies par des institutions telles l'I.S.O.; A.F.NOR.; E.O.A.. Les analyses les plus courantes se divisent en [34]:

-Caractéristiques physiques: Les principaux indices et propriétés estimés; sont: La coloration; la densité; la déviation polarimétrique; l'indice de réfraction; la solubilité dans l'alcool dilué et d'autres solvants; le point de fusion (beurre; baume) et point de congélation (pour les huiles volatiles).

-Caractéristiques chimiques: On détermine essentiellement l'indice d'acide; d'ester; de carbonyle (aldehyde) ainsi que le dosage de quelques composés majoritaires des huiles essentielles. Ajouter à ces caractéristiques l'examen olfactif qui est très important (précède toute analyse). Néanmoins la détermination de ces indices physico-chimiques est généralement insuffisante pour une étude analytique approfondie des huiles essentielles. Pour cela le recours aux techniques d'analyses plus puissantes et performantes telles la chromatographie en phase gazeuse et liquide; l'I.R; l'U.V; la R.M.N et des couplages du genre C.G-S.M et C.L.H.P-S.M sont nécessaires [35].

I.8.1 Composition chimique des huiles essentielles:

Les huiles essentielles constituent un mélange très complexe de molécules représentatives de fonctions chimiques très diverses. La plupart des essences odorantes sont constituées de terpènes; certaines autres espèces biogénèrent leurs essences à partir d'une autre voie du métabolisme secondaire. Leurs constituants sont des dérivés du phenylpropane. Nous présenterons au cours de ce paragraphe les principales familles de molécules odorantes.

I.8.1.1 Les composés terpéniques: L'examen analytique des composants des huiles essentielles a permis de découvrir un certain nombre d'hydrocarbures formés par un nombre entier d'unités du méthyl-2-butadiène (appelé trivialement isoprène). Selon le nombre d'unités, on parle de monoterpènes (en C10), sesquiterpènes (en C15), diterpènes (en C20), sesterpènes (en C25), triterpènes dont les précurseurs sont des stéroïdes (C30), tétraterpènes dont les carotènes en C40 et polyisoprènes dont le caoutchouc naturel [36]. On rencontre également un grand nombre de composés oxygénés (alcools; cétones; aldéhydes;...) dérivés des hydrocarbures correspondants [37].

I.8.1.2 Les dérivés du phénylpropane: Cette classe bien que moins présente que les terpénoïdes, elle est fréquemment rencontrée parmi les composés volatils [38-39]. Ces arènes sont biogénétiquement issues d'une voie métabolique secondaire dite de l'acide shikimique qui lui-même est un intermédiaire de la synthèse de la lignine à partir du phénylpropane.

I.8.1.3 Autres composés végétaux à activité olfactive [40]: Certaines essences sont dépourvues de terpènes et de dérivés phénylpropanoïques (rose; jasmin; violette;...). Leurs constituants ont des structures chimiques très diverses. On rencontre principalement:

- Aldehyde et alcools issus du métabolisme des protéines, lipides et glucides
- Esters, cétones et lactones issus du métabolisme des lipides et glucides
- Phénols issus du métabolisme des protéines et glucides
- Composés soufrés issus du métabolisme des protéines
- Acides carboxyliques issus du métabolisme des sucres et glucides

I.8.2 Composition des concrètes:

La composition des concrètes est très complexe, car tous les constituants ayant une affinité envers le solvant sont extraits. C'est ainsi qu'en plus de la fraction volatile dont la composition s'approche de celle de l'huile essentielle, la concrète contient une charge organique tierce représentée par

une fraction lourde. L'aspect pateux et coloré de la concrète est dû principalement à la présence de ces corps lourds constitués de [41]:

- Cires: Elles sont composées de substances saponifiables (acides gras à longues chaînes) et insaponifiables (hydrocarbure à nombre impairs de carbone rarement insaturés). La consistance et la température de fusion d'une cire sont fonctions de sa constitution.

- Tanins: On connaît plusieurs types de tanins, certains sont des esters contenant plusieurs molécules d'acide gallique, depside et tridepside.

- Colorants naturels: Les produits dérivés de l'acide acétique sous forme d'acétyl-CoA après un processus de condensation continu avec le malonyl-CoA sont appelés acétogénines. Parmi les acétogénines les plus importants figurent les pigments végétaux comme les flavones et les anthocyanadines.

La fraction lourde de la concrète est utilisée dans la savonnerie en raison de leur puissante note odorante et leur pouvoir conservateur. Elle sert aussi à des additions frauduleuses aux concrètes.

Les travaux d'analyses effectués sur les concrètes de bois de cèdre sont assez limités, nous présenterons au cours de ce paragraphe quelques résultats de travaux récents. L'étude analytique menée sur des extraits éthéro-pétrolique du cèdre de Liban [42] a permis de proposer une structure pour trois nouveaux acides terpéniques ainsi qu'à l'isolation de trois acides résineux. D'autres travaux [43-44] effectués sur les grains de pollen du cedrus deodara ont révélé la présence d'autres alcools, esters et acides gras. D'autres espèces de cèdre étaient l'objet de recherche [45] ayant permis la séparation et l'identification de nouveaux isoprènes.

1.8.3 Analyse des huiles essentielles de bois de cèdre de l'Atlas:

Objet de notre recherche, nous nous limiterons aux travaux effectués sur l'huile essentielle de bois de cèdre de l'Atlas algérien et marocain.

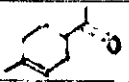
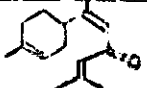
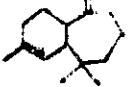

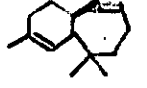
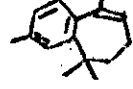

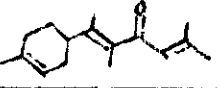
I.0.3.1 Cèdre de l'Atlas marocain:

D'après le bulletin de la société marocaine d'exploitation forestière, l'huile essentielle de bois de cèdre de bonne qualité possède les propriétés physico-chimiques suivantes:

Densité	d_4^{15}	0.935 à 0.945
Pouvoir rotatoire	$(\alpha)_D^{20}$	+ 45°0' à + 55°0'
Indice d'acide	I_A	> 1
Indice d'ester	I_E	pas moins de 20
Indice d'acide après acétylation	$(I_E)_{ac}$	28.26 à 40.01
Solubilité dans l'alcool: soluble dans		moins de 10 volumes
d'alcool à 90 % .		

Les travaux d'identification ont été entamés depuis le début de ce siècle et ont permis de donner une structure à certains constituants de l'huile essentielle. L'enchaînement des différents travaux de recherches ainsi que les constituants identifiés sont rassemblés dans le tableau I.2.

TAB I.2 : Constituants identifiés dans l'huile essentielle de bois de cèdre de l'Atlas marocain

auteurs	année	structures et noms des constituants
Grimal [46]	1902	 methylacetyl 4 cyclohexene
A. Pfau [47] A. Plattner	1932 - 1934	 α atlantone
J. B. Brendengerg H. Erdetmann [48]	1961	 α himachalène  β himachalène
M. Plattier [49] P. Teisseire	1974	 γ himachalène  dihydro 7-8 aryl himachalène  α epoxy 6-7 himachalène 2-3  dihydro 12-13 trans α atlantone

1.8.3.2 Cèdre de l'Atlas algérien:

Du bois de cèdre provenant de deux régions différentes (Djurdjura et Chréa) étaient objet de recherche. Le premier travail [29] a permis d'optimiser les paramètres d'extraction par entraînement à la vapeur, ainsi que l'identification par couplage G.C-G.M des constituants majoritaires, le second [30,50] s'est intéressé à l'étude des différents paramètres influençant l'extraction par solvant (hexane) et l'analyse des extraits obtenus. Les produits identifiés au cours de ce dernier travail et la teneur correspondante sont regroupés dans le tableau I.3.

TAB I.3: Teneur des principaux constituants de l'huile essentielle de bois de cèdre de l'Atlas algérien [29-30]

constituants	Djurdjura	Chréa	
		E.V	Hydrodist.
α himachalène	10.75	3.65	5.35
γ himachalène	-	10.74	3.95
β himachalène	26.87	21.18	13.55
α calarorène			
7-8 dihydroaryl- -himachalène			
Epoxyhimachalène	17.46	3.297	
γ atlantone		0.071	0.14
Cis α atlantone	2.96	0.19	0.102
Trans α atlantone	22.46	4.49	10.822

La teneur de ces différents constituants varie avec les conditions opératoires de l'extraction.

Bibliographie du Chapitre 1

- 1 - Kirk.Othmer, "Encyclopedia of chemical technology", Ed. Wiley, Vol.16, pp 307 - 332 1983.
- 2 - A.Azzouni, projet de fin d'études, I.N.A. Alger 1980.
- 3 - P.Boudy, "Economie forestière nord africaine; monographie et traitement des essences forestières", Ed.Larose, T.II 1950.
- 4 - Bensaid, projet de fin d'études, I.N.A Alger 1980.
- 5 - Bulletin de la vulgarisation forestière, "le cèdre de l'Atlas", N°71/4 Avril 1971.
- 6 - Pour la science, N°124 Fev 1988.
- 7 - A.Liot; A.Goris, Pharmacie galénique, Ed. Masson, Paris 1942.
- 8 - E.Gueorguiev, "Technologie des produits aromatiques et synthétiques", Ed.Plovdiv 1980.
- 9 - P.Carre, "Précis de technologie et de chimie industrielle", T.3 Ed J.Bailliere et Fils 1953.
- 10 - Pharmacopie Française, T.1 Vol 4,5,8 Maisonneuve, Paris 1985.
- 11 - E.Bocchio, Parfums cosmétiques arômes, (63) 61 1985.
- 12 - V.Grignard & Col, "Traité de chimie organique", T.XXII pp 1014 - 1018, Ed. Masson 1953.
- 13 - R.Huet, "Fruit", N°7-8, 1979.
- 14 - M.Dufourt, "Brevet Français N° 73 23836" 1975.
- 15 - L.Roben; R.Christian, "Brevet Français N°82 401235 5" 1982.
- 16 - Societé Brooke Bond Limited, "Brevet Français N° 73 26296" 1974.
- 17 - E.P.Meunier, "Ind Parfumerie", 3, 27, 28, 1950.
- 18 - G.Godawa; M.Delmas; A.Gaset, "Brevet Européen 200091" 1987.
- 19 - G.Godawa; M.Delmas; A.Gaset, "Technicuir", 8, 24, 1987.
- 20 - C.Grimmett, Chem.Ind, 359-362 1981.
- 21 - Societé Deutsche Gold-Und Silber-Scheideanstalt Vormalsroessler "Brevet Européen N°2382 199" Sept 1978.
- 22 - Y.R.Naves, "Technologie et chimie des parfums naturels". Ed.Masson 1974.
- 23 - Y.R.Naves; S.Sabetay, Ann.Chim.Anal, 19, 1937.
- 24 - Bull.Imp.inst, 21, 501, 1923.
- 25 - S.T.Singh; Kl.Handa; Pr.Rad, Parfumerie und kosmetik, 57 Jahrgana, pp 68 - 70 Nr 3/76.
- 26 - B.Schimmel & Co, 130, 1930.
- 27 - R.K.Wanchoo; Y.S.Bhatia, Indian.J.Technol, 18, 1980.

- 28 - E.Guenther, "The Essentials oils", V.I, Ed Krieger, 1982.
- 29 - M.Boumghar, Thèse de Magister, E.N.P Alger 1989.
- 30 - A.Dahoun, projet de fin d'études, E.N.P Alger 1990.
- 31 - P.L.Lyman, Chem.Eng.News, 65, 29, 35, 1987.
- 32 - Actualité Economie, Algérie Oct 1988.
- 33 - D.Sinh; S.M. Rao; A.K. Tripathi, "Cedar wood as a potential insecticidal agent against mosquitoes" Naturwissenschaften, 71, 265, 1984.
- 34 - G.Garnero, Rivista Italiana Essenze Profumi, Communication journées de dermo-pharmacie; Nice, Mai 1975.
- 35 - J.A.Rogers, Perfumer & flavorist, 3, 41, 1979.
- 36 - Alinger et Col, "Chimie organique", T.3 Ed MG Graw Hill 75/76.
- 37 - P.J.Teisseire, "Chimie des substances odorantes", Ed.Techniques et Documentation, 1991.
- 38 - J.Brunechon, Pharmacognosie, p 217, Ed.Techniques et Documentation, Ravoillie 1987.
- 39 - D.Lamparsky, "Fingerprint in essentials oils analysis in capillary gas chromatography" pp 155 - 209; Heidelberg New York 1987.
- 40 - J.Q.Cu, Thèse de Doctorat, I.N.P Toulouse 1990.
- 41 - V.Potapov; S.Tatarintchik, "Chimie Organique", Ed.Mir 1986.
- 42 - H.Avcibasi; H.Anil; M.Toprak, "Photochemistry", 27, 12, 1988.
- 43 - T.Ohmoto; K.Kanatani; K.Yamaguchi, Chem.Pharm.Bull., 35(1), 229 - 234, 1987.
- 44 - T.Ohmoto; M.Saito; K.Yamaguchi; Chem.Pharm.Bull., 35(6), 2443 - 2447, 1987.
- 45 - W.R.Chan; D.R.Taylor, Tetrahedron, 28, 431 - 437, 1972.
- 46 - Grimal, Comptes rendus de l'actualité des sciences. Paris, 175, 82, 1057, 1902.
- 47 - A.Pfau; A.Plattner, Helv.Chim.Acta, 17, 129, 1934.
- 48 - J.B.Brendenberg; H.Erdtmann, Acta.Chem.Scand, 15, 685, 1961.
- 49 - P.Teisseire; M.Plattier, recherches, 19, 167, 1974.
- 50 - E.H.Benyoussef, Thèse de Magister E.N.P Alger 1990.

Chapitre 2

Etude Théorique.

II.1 Phénomènes de transports: L'extraction solide liquide est le phénomène d'épuisement des constituants solubles à partir d'un solide à l'aide d'un solvant. Ce dernier ayant en solution une certaine "tolérance" envers le soluté grâce à la similarité dans les caractéristiques "similia similibus solvuntur" (le semblable se dissout dans le semblable) [1]. Le mécanisme paraît être une combinaison de phénomènes d'osmose (parois de glandes assimilées à des membranes), de dialyse et de diffusion moléculaire qui conduit la presque totalité du procédé [2 - 5].

L'extraction par solvant à grande échelle s'est implantée tout d'abord dans les grands ports d'Allemagne, Danemark, Hollande et France où les cargos chargés de fruits oléagineux arrivaient d'Afrique pour être traités [6].

Les extracteurs les plus couramment utilisés peuvent être classés en trois catégories:

- Extracteurs discontinus
- Extracteurs semi-continus
- Extracteurs continus

II.1.1 Extracteurs discontinus: L'extracteur est alors un simple réservoir dans lequel on charge le produit à extraire, puis on ajoute le solvant jusqu'à couvrir la matière végétale [7]. On laisse en contact pendant un temps donné durant lequel a lieu la diffusion jusqu'à obtenir un équilibre de concentrations entre la phase solide et liquide. Les inconvénients d'une telle méthode sont par conséquent:

- Une durée d'extraction très longue car on n'intervient pas sur l'homogénéisation du système.
- La mise en oeuvre de volumes de solvant très élevés.
- La très faible productivité de l'installation.

II.1.2 Extracteurs semi-continus: Afin de diminuer les dépenses en solvant, les frais inhérents à la concentration du miscella et à la régénération du solvant, on s'est orienté vers des procédés plus économes en solvants. Pour ce faire, les extracteurs semi

continus mettent en oeuvre une batterie de plusieurs compartiments dans lesquels sont conditionnées des charges de matière [8]. Le solvant circule en continu à travers les extracteurs successifs de telle sorte qu'il entre tout d'abord en contact avec la matière la plus pauvre en huile qui a été précédemment épuisée partiellement. Ce procédé d'enrichissement progressif permettant d'accroître le niveau du solvant est le précurseur du procédé d'extraction continu à contre courant.

II.1.3 Extracteurs continus: Malgré les améliorations apportées, les nombreuses manutentions que les précédents types d'appareillage exigent ont conduit à la recherche de procédés continus. Le contact entre le solvant et la matière solide se fait principalement de deux manières:

- Par immersion [9]: Extracteur Hilderbrant (figure II.1)
- Par percolation [10]: Extracteur Bollman (figure II.2)

A l'occasion des 9^{èmes} journées internationales des huiles essentielles [11], trois sociétés ont présenté des dispositifs applicables à l'industrie des parfums.

- L'extracteur de Biolandes du type à immersion (figure II.3)
- L'extracteur continu multi-étage à vis convoyeuse de Vatron-Mau (figure II.4)
- L'extracteur continu rotatif (E.C.R) de Tournaire (figure II.5)

Le choix de la méthode d'extraction est déterminé par la proportion de matière soluble présente, sa distribution au sein du solide, la nature du solide (structure microcristalline, isotropisme,...) ainsi que sa taille. Au contact du solvant, l'enrichissement de la solution en soluté peut être considéré comme la succession de trois étapes principales:

- Dissolution de l'huile exogène (due à la destruction des poches sécrétrices au cours du prétraitement de la matière végétale).
- Diffusion du solvant à travers la structure microscopique du solide.
- Transfert de l'huile de l'intérieur du solide vers l'extérieur, lui même comprenant deux étapes:
 - Transfert de l'huile de l'intérieur vers la surface externe du solide.

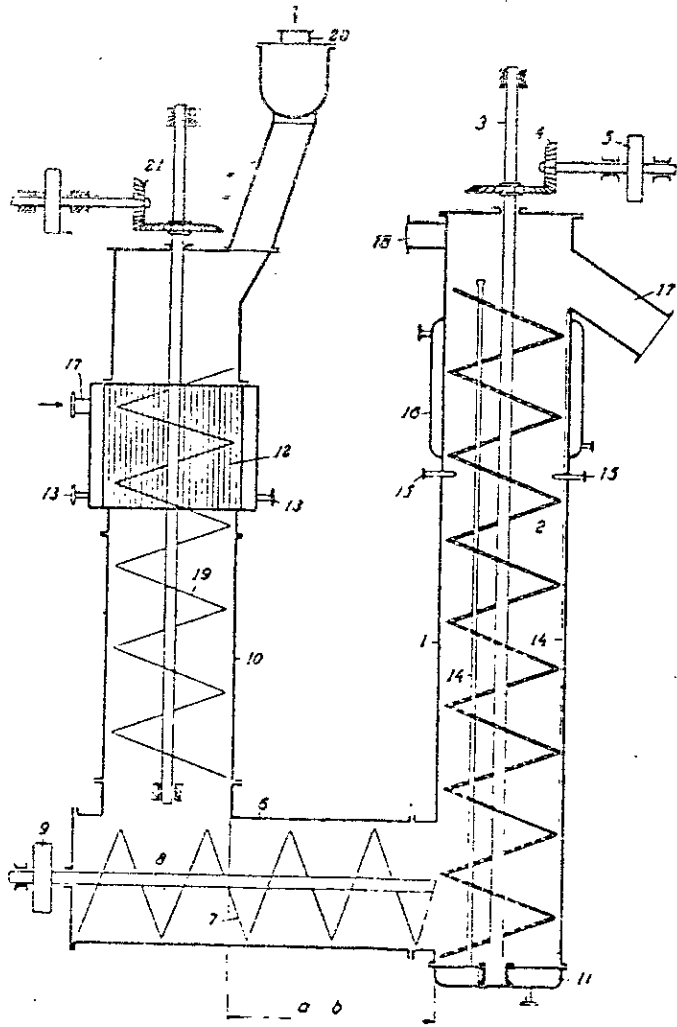


Figure II.1: Extracteur Hilderbrant

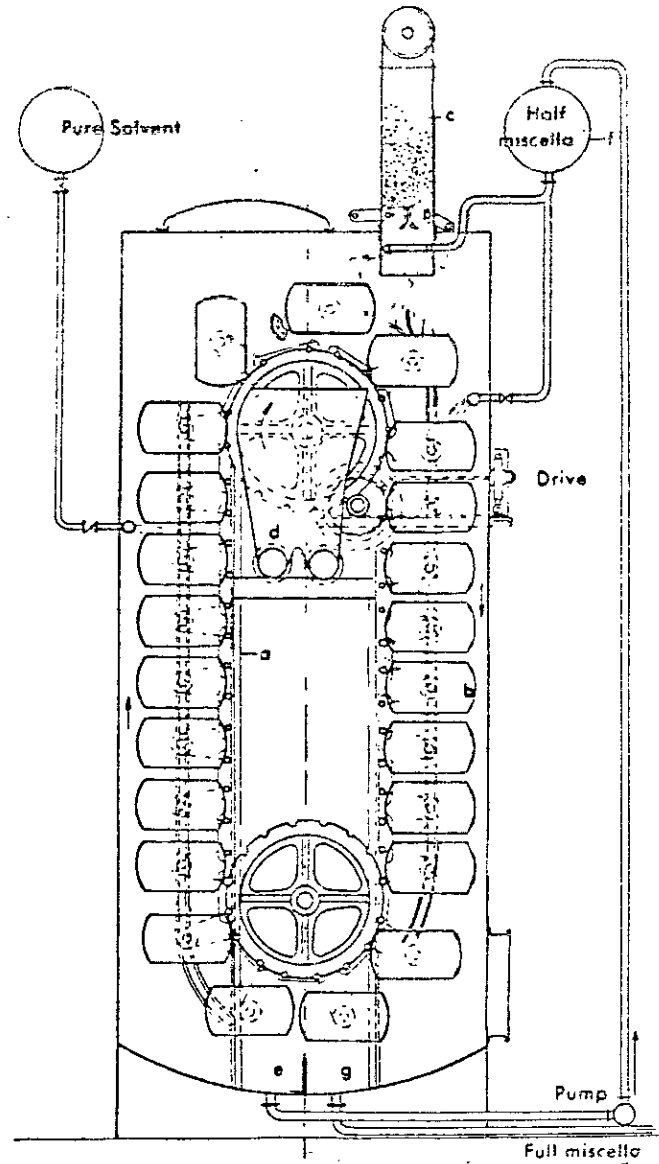


Figure II.2: Extracteur Bollman

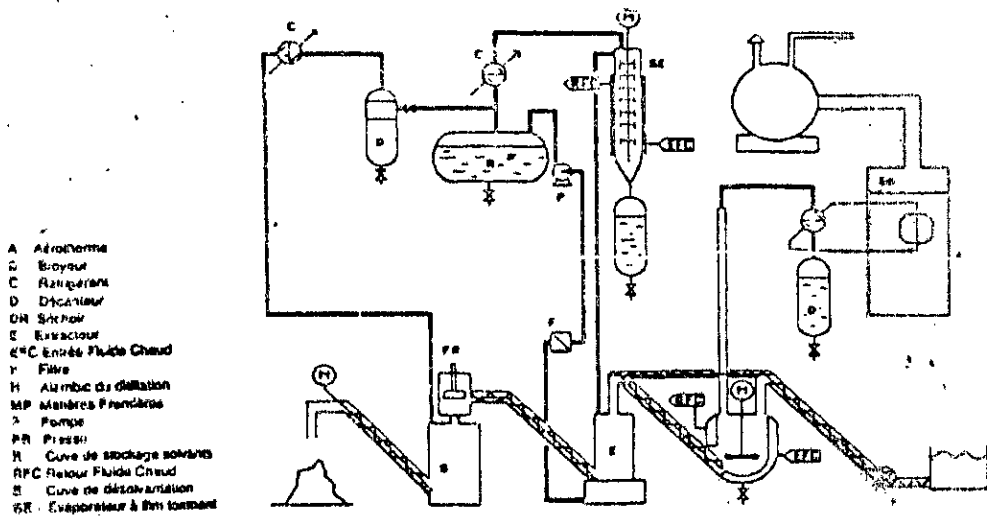


FIGURE II.3 : *Extracteur du type à immersion de Biglandes*

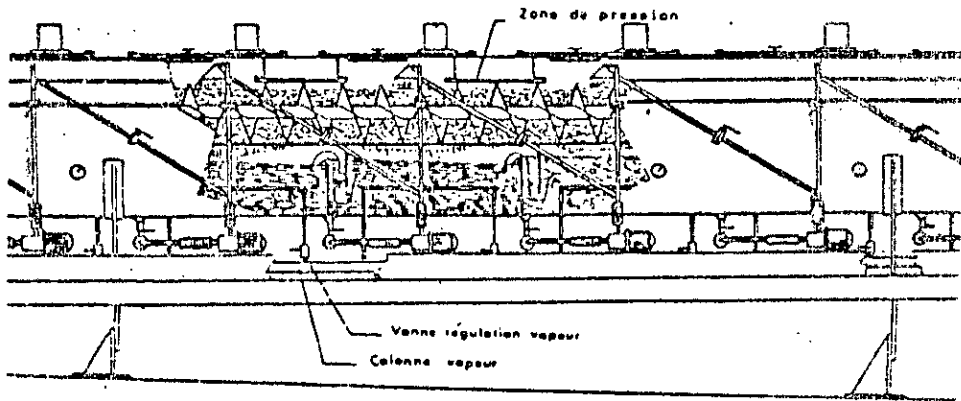


FIGURE II.4 : *Extracteur continu multi-étage à vis convoyeuse de Vatron-Mau*

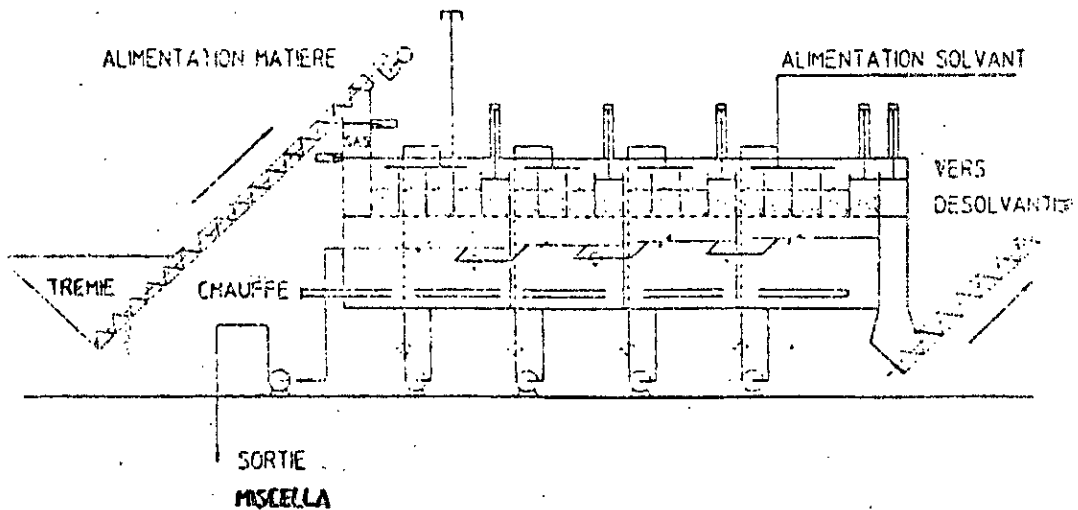


FIGURE II.5 : *Extracteur continu rotatif de Tournaire*

- Transfert de la solution concentrée adhérente au solide vers la masse du solvant.

Si la dissolution est rapide vu l'affinité des solutés envers le solvant, les deux autres phases de transfert restent assez lentes et par conséquent c'est d'elles que dépend la vitesse finale du procédé. De ces deux étapes limitantes, le transfert de l'huile est retenu par beaucoup d'auteurs comme étant l'étape la plus lente du processus.

II.1.4 Facteurs influençant la vitesse d'extraction:

Le dimensionnement ainsi que la sélection de l'équipement d'extraction est influencé directement par les facteurs responsables de la limitation de la vitesse du processus. Cependant quatre facteurs sont à relever:

II.1.4.1 Taille des particules: La forme géométrique et les dimensions d'un solide permettent l'accès à une caractéristique très importante qui n'est autre que la surface spécifique, définie comme étant le rapport de la surface du solide à son volume. L'examen de l'équation du flux de transfert montre que cette grandeur est directement proportionnelle à la quantité de matière transportée. Une étude menée sur les grains de soja et de coco [12] a révélé que, en coordonnées logarithmiques le temps pour atteindre un épuisement de 99 % de l'huile est en relation linéaire avec la taille des grains.

$$\log t = r' \log dp + \log K'$$

où

- t: temps d'épuisement de 99 % de l'huile
- dp: taille des grains
- K': constante
- r': pente de la droite

II.1.4.2 Le solvant: Il représente l'un des éléments les plus importants du procédé d'extraction. Les critères de choix d'un solvant sont:

- Sélectivité: Propriété intimement liée à la quantité de solvant utilisée ainsi qu'aux constituants à extraire.
- Viscosité: Doit être la plus faible possible afin de permettre

un écoulement assez facile particulièrement pour les solides ayant une structure cristalline très serrée. D'après leurs viscosités, ils sont classés en solvants fluides (viscosité dynamique inférieure à 2 centipoises à 20 °C), intermédiaires (2 à 10 Cp) et visqueux (supérieure à 10 Cp) [13].

- Température d'ébullition: Elle doit être la plus basse possible afin de permettre une distillation en un temps court et une séparation aisée, ce qui évite l'exposition du produit à extraire à une haute température d'où risque d'altération.

- L'inertie chimique: Absence de réactions chimiques avec les solutés et l'appareillage.

- La sécurité de manipulation qui est liée à son point d'éclair et sa toxicité.

Prix du solvant et possibilité de recyclage

II.1.4.3 Température: Deux principaux facteurs évoluent dans le même sens que la température: la solubilité et le coefficient de diffusion.

L'accroissement de la solubilité en fonction de la température est dû à la diminution des forces d'orientation (forces intermoléculaires) qui sont inversement proportionnelles à la température [14]. Le coefficient de diffusion pour les gaz et les liquides est directement proportionnel respectivement à $T^{1.55}$ [15] et T [16]. Pour les solides, son augmentation est attribuée à une modification de la structure cristalline d'une part et la libération de l'huile adsorbée sur les parois des poches sécrétrices d'autre part.

Certains travaux effectués sur l'extraction des triglycérides montrent que, pour des intervalles de températures petits [17]:

$$D_s = D_o \exp(- E_a/R T) \quad \text{Eq.1}$$

D_s : Coefficient de diffusion

D_o : Constante

E_a : Energie d'activation

T : Température absolue

Toute fois, la limitation de la température est déterminée par des considérations d'actions secondaires (réactions enzymatiques par ex.).

II.1.4.4 Agitation du fluide: L'agitation du solvant en contact

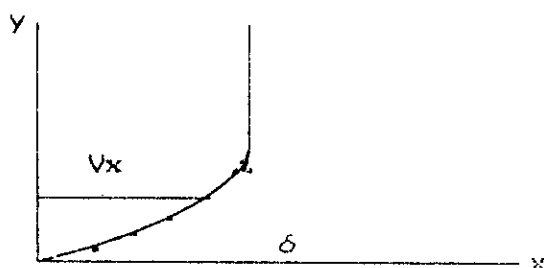
du solide permet la diminution de la résistance au transfert par effet de turbulence, ceci est traduit par un rétrécissement de la couche limite de transfert.

Dans le cas d'un solide ayant une forme plane [18] et en supposant que la vitesse du fluide est donnée par une relation linéaire de type:

$$V_x = V_0 + a'y + b'y^2 + c'y^3 \quad \text{Eq.2}$$

Les coefficients a' ; b' ; c' et la vitesse initiale V_0 sont déterminés par les conditions initiales et aux limites.

Soit δ l'épaisseur de la couche limite.



La variation de δ en fonction du nombre de Reynolds au point x (Re_x) est donnée par:

$$\frac{\delta}{x} = 4.64 Re_x^{-0.5} \quad \text{Eq.3}$$

Dans le cas de l'utilisation d'agitateur mécanique pour la dissolution de sel, Hixon et Baum [19] trouvent la relation suivante:

Soient: N : Nombre de tours de l'agitateur par unité de temps

d : Diamètre de l'extracteur

ρ : Densité du liquide

μ : Viscosité de la solution

D_L : Diffusivité de la phase liquide

k_L : Coefficient de transfert de masse en phase liquide

Bi : Nombre de Biot = $\frac{k_L d}{D_L}$

Re : Nombre de Reynolds = $\frac{N d^2 \rho}{\mu}$

Sc : Nombre de Schmidt = $\frac{\mu}{\rho D_L}$

$$\text{Pour } Re < 67000 ; Bi = 2.7 \cdot 10^{-5} (Re)^{1.4} (Sc)^{0.5} \quad \text{Eq.4}$$

Pour les grandes valeurs de Re ;

$$Bi = 0.16 (Re)^{0.62} (Sc)^{0.5} \quad \text{Eq.5}$$

II.1.5 Modèles de transfert: Tous les modèles utilisés pour l'interprétation du transfert de masse entre phases, admettent que l'équilibre thermodynamique est atteint à l'interface. Parmi les modèles qui ont été développés on citera deux types.

II.1.5.1 Modèle du film: Appliqué pour la première fois par Nerst [20] à un système diphasique fluide solide, il a été étendu par Lewis et Withmann aux cas de transfert, entre deux phases fluides. Ce modèle admet l'existence d'un film (lui même séparé en deux parties d'épaisseur variable) liquide lié au solide, ayant une épaisseur δ en écoulement laminaire. Cet amortissement de la turbulence est provoqué par les tensions interfaciales.

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- Films en écoulement laminaire adjacent à l'interface.
- Résistance au transfert localisée dans les deux films.
- Pas de résistance interfaciale.
- Equilibre thermodynamique à l'interface.

Le flux de matière transférée peut être donné par:

$$\phi^* = k_s (C_s - C_{st}) = k_L (C_{Li} - C_L) \quad \text{Eq.6}$$

Où k_s et k_L sont respectivement les coefficients de transfert de masse en phase solide et liquide.

C_s : Concentration du soluté au sein du solide.

C_{st} : " " " à l'interface coté solide.

C_{Li} : " " " " " liquide.

C_L : " " " au sein du liquide.

II.1.5.2 Modèle de transfert intégral[21]: Ce modèle admet que la diffusion en phase liquide est de loin plus rapide que celle dans la phase solide. La vitesse de diffusion est exprimée par:

$$\frac{d(\overline{C_s} - \overline{C_L})}{dt} = -K (\overline{C_s} - \overline{C_L}) \quad \text{Eq.7}$$

Le gradient de concentration $(\overline{C_s} - \overline{C_L})$ est la différence entre la concentration moyenne dans le solide $\overline{C_s}$ et celle dans le liquide $\overline{C_L}$.

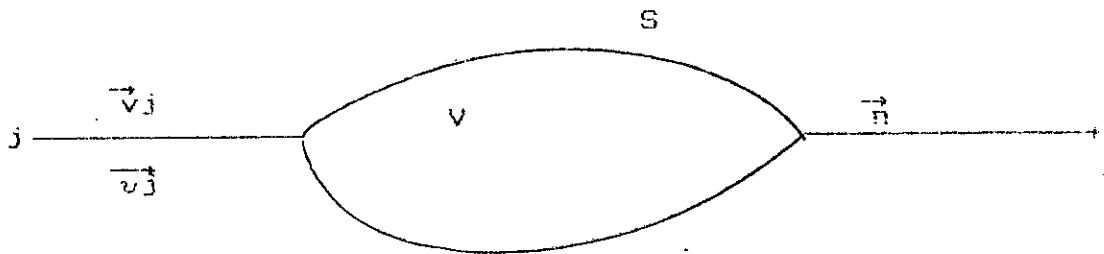
K : Facteur de diffusion dépendant des caractéristiques du solide (coefficient de diffusion, épaisseur du solide) et du coefficient d'inhibition qui tare le coefficient de diffusion

d'une certaine valeur $0 < q < 1$, où une partie q de la surface du solide n'est pas à disposition du liquide. La variation de \bar{C}_L est faible. L'intégration de l'équation 7 avec la condition initiale $\bar{C}_s = \bar{C}_{s0}$ mène à:

$$\bar{C}_s = \bar{C}_L + (\bar{C}_{s0} - \bar{C}_L) \exp(-K.t) \quad \text{Eq.8}$$

II.1.6 Equations du bilan de matière [22]:

Afin d'établir le bilan de matière d'une espèce j se déplaçant à une vitesse \vec{v}_j , isolons un volume limité par une surface S invariante dans le temps, et soit \vec{n} le vecteur unitaire de la normale à la surface orienté vers l'extérieur.



On désigne par:

- En: Entrée
- Sr: Sortie
- A : Accumulation
- R : Réaction chimique

Le bilan de matière s'écrit alors:

$$En - Sr + R = A \quad \text{Eq.9}$$

$$En - Sr = - \int_S \vec{n} \cdot (C_j \cdot \vec{v}_j) dS \quad \text{Eq.10}$$

$$A = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad \text{Eq.11}$$

Soit $R = 0$. Remplaçons l'intégrale de surface par l'intégrale de volume (théorème de Green-Ostrogradsky), l'équation 9 devient:

$$\int_S \vec{n} \cdot (C_j \cdot \vec{v}_j) dS = \int_V \text{div}(C_j \cdot \vec{v}_j) dV \quad \text{Eq.12}$$

En fonction de ces données, l'équation 9 s'écrit pour quelques soit V :

$$- \text{div}(C_j \cdot \vec{v}_j) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad \text{Eq.13}$$

Le produit $C_j \cdot \vec{v}_j$ n'est autre que le flux de transport qui rappelons le, il s'écrit:

$$\vec{\phi}^* = C_j \cdot \vec{v}_j - D_j \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_j \quad \text{Eq.14}$$

Où \vec{v}_j est la vitesse du barycentre molaire des constituants j.
Remplaçons le produit $C_j \cdot \vec{v}_j$ par son expression (Eq.14) dans l'équation 13 on aura:

$$\text{div}(C_j \cdot \vec{v}_j - D_j \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_j) + \frac{\partial C_j}{\partial t} = 0 \quad \text{Eq.15}$$

C'est l'équation de continuité relative à j.

Un certain nombre de cas particuliers correspondants à divers conditions de fonctionnement sont résumés dans le tableau ci dessous:

Cas particuliers	Equations
Dj constant	$\text{div}(C_j \cdot \vec{v}_j) - D_j \cdot \Delta C_j + \frac{\partial C_j}{\partial t} = 0 \quad \text{Eq.16}$
Dj et v constant	$v \cdot \overrightarrow{\text{grad}} C_j - D_j \cdot \Delta C_j + \frac{\partial C_j}{\partial t} = 0 \quad \text{Eq.17}$
Dj constant , terme de transport négligeable	$- D_j \cdot \Delta C_j + \frac{\partial C_j}{\partial t} = 0 \quad \text{Eq.18}$

Dans les équations 16; 17; 18, l'opérateur $\Delta \cdot C_j$ désigne le laplacien de C_j qui s'exprime dans les différents systèmes de coordonnées comme suit:

Coordonnées cartésiennes:

$$\Delta C_j = \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \quad \text{Eq.19}$$

Dans le cas d'une diffusion faible suivant l'axe y et z, l'équation 23 se réduit à:

$$\Delta C_j = \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \quad \text{Eq.20}$$

Coordonnées cylindriques:

$$\Delta C_j = \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_j}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \quad \text{Eq.21}$$

pour une diffusion unidirectionnelle (radiale):

$$\Delta C_j = \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \quad \text{Eq. 22}$$

Coordonnées sphériques :

$$\Delta C_j = \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C_j}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_j}{\partial \psi^2} \quad \text{Eq. 23}$$

l'équation 23 se réduit pour une diffusion radiale à :

$$\Delta C_j = \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \quad \text{Eq. 24}$$

II.1.6.1 Equations de la cinétique d'extraction [23 - 27] :

Etant donné le caractère diffusionnel de l'extraction solide liquide [28], l'équation générale de continuité (Eq. 15) se simplifie dans les conditions suivantes :

- Epaisseur de solide uniforme.
- Coefficient de diffusion constant.
- Température de l'opération maintenue constante.
- Terme de transport négligeable.

à :

$$-D_s \Delta C_s + \frac{\partial C_s}{\partial t} = 0 \quad \text{Eq. 25}$$

Où : $C_s = C_s(x, t)$ désigne la concentration de l'huile dans le solide. Elle est fonction de l'espace (une seule direction) et du temps.

D_s étant le coefficient de diffusion de l'huile à travers le solvant dans le solide.

Soit :

$C_L = C_L(t)$ concentration de l'huile dans le solvant ne dépendant que du temps.

α : coefficient d'équilibre solide - liquide.

R : longueur caractéristique

Plan	$= \frac{\text{épaisseur}}{2}$
	cylindre
	sphère = rayon

On pose la condition initiale suivante:

$$\begin{aligned} \text{à } t = 0 ; -R \leq x \leq R \quad C_s(x,0) &= f(x) \\ \text{où } f(x) &\text{ est une fonction paire} \end{aligned}$$

A l'interface de transfert on a la condition au limite suivante:

$$\begin{aligned} -D_s \left. \frac{\partial C_s(x,t)}{\partial x} \right|_{x=R} &= k_L \left[\frac{C_s(R,t)}{\alpha} - C_L(t) \right] \\ &= \frac{k_L}{\alpha} \left[C_s(R,t) - C_P(t) \right] \quad \text{Eq. 26} \end{aligned}$$

où $C_P = \alpha \cdot C_L$ représente une concentration d'équilibre.

L'équation de bilan de matière s'écrit:

$$\begin{aligned} G (\bar{C}_s(0) - \bar{C}_s(t)) &= L (\bar{C}_L(t) - \bar{C}_L(0)) \quad \text{Eq. 27} \\ \bar{C}_L &= C_L(t) \end{aligned}$$

Où :

G : masse de solide (g)

L : masse de liquide (g)

\bar{C}_s : Teneur massique moyenne du soluté dans le solide $\frac{\text{g soluté}}{\text{g solide}}$

\bar{C}_L : " " " " liquide $\frac{\text{g soluté}}{\text{g solvant}}$

soit $\lambda' = \frac{L}{G}$ et $\lambda = \frac{\lambda'}{\alpha}$; l'équation 27 s'écrit alors :

$$\bar{C}_s(0) - \bar{C}_s(t) = \lambda (C_P(t) - C_P(0)) \quad \text{Eq. 28}$$

Pour utiliser des grandeurs adimensionnelles, établissons le changement de variable suivant:

$$\Psi(\varphi, \tau) = \frac{\bar{C}_s(0) - C_s(\varphi, \tau)}{\bar{C}_s(0) - C_P(0)} \quad \text{Eq. 29}$$

$$\text{où: } \varphi = \frac{x}{R}, \quad \tau = \frac{D_s \cdot t}{R^2}$$

Soient:

$$f_1(\varphi) = \frac{\bar{C}_s(0) - f(\varphi)}{\bar{C}_s(0) - C_P(0)} \quad \text{et} \quad \bar{\Psi}(\tau) = \int_0^1 \Psi(\varphi, \tau) d\varphi$$

$$Bi = \frac{kl.R}{\alpha.D_s} \quad \text{et} \quad \nu : \begin{array}{l} \text{indice de} \\ \text{forme} \end{array} \quad \nu = \begin{cases} 1 & \text{pour un plan} \\ 2 & \text{" " cylindre} \\ 3 & \text{" " une sphere} \end{cases}$$

En utilisant ces changements de variables, l'équation 25 donnée dans les trois systèmes de coordonnées par les équations 20; 22; 24 peut être écrite sous forme d'une équation adimensionnelle et explicite vérifiant les trois systèmes:

$$\frac{\partial Y(\varphi, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 Y(\varphi, \tau)}{\partial \varphi^2} + \frac{\nu - 1}{\varphi} \frac{\partial Y(\varphi, \tau)}{\partial \varphi} \quad \text{Eq. 30}$$

La condition au limite (Eq.26) s'écrit en utilisant l'équation 28:

$$\left. \frac{\partial Y(\varphi, \tau)}{\partial \varphi} \right|_{\varphi=1} = Bi \left(1 - Y(1, \tau) - \frac{\bar{Y}(\tau)}{\lambda} \right) \quad \text{Eq. 31}$$

Introduisons les fonctions suivantes avec l'indice de forme correspondant:

$$F_\nu(x) = \begin{cases} \cos x & \nu = 1 \\ I_0(x) & \nu = 2 \\ \frac{\sin x}{x} & \nu = 3 \end{cases} \quad \text{et} \quad \phi_\nu(x) = \begin{cases} \sin x & \nu = 1 \\ I_1(x) & \nu = 2 \\ \frac{\sin x - x \cos x}{x^2} & \nu = 3 \end{cases}$$

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

La partie paire de la solution de l'équation 25 obtenue par la méthode de Fourier est donnée par:

$$Y^\nu(\varphi, \tau) = a_0^\nu + \sum_{n=1}^{\infty} a_n^\nu F_\nu(\mu_n \cdot \varphi) \cdot \exp(-\mu_n^2 \cdot \tau) \quad \text{Eq. 32}$$

Les coefficients de la série de l'équation 32 peuvent être déterminés à partir des conditions initiales et des conditions aux limites (Eq.26). On aura:

$$a_0^\nu = \frac{\lambda}{\lambda + 1} ; \quad \text{et} \quad \frac{F_\nu(\mu n)}{\phi_\nu(\mu n)} = \frac{\mu n}{Bi} - \frac{\nu}{\lambda \cdot \mu n} \quad \text{Eq. 33}$$

Pour $\tau = 0$; l'équation 32 s'écrit :

$$\sum_1^\infty a_n^\nu F_\nu(\mu n, \varphi) = f_1(\varphi) - \frac{\lambda}{\lambda + 1} \quad \text{Eq. 34}$$

La détermination de a_n^ν à partir de cette série n'est pas possible car les fonctions $F(\mu n, \varphi)$ ne sont pas orthogonales, c'est à dire

$$\int_0^1 F_\nu(\mu n, \varphi) \cdot F_\nu(\mu k, \varphi) \cdot d\varphi \neq 0 \quad \text{pour } n \neq k .$$

Pour pallier cette difficulté, utilisons l'expression fonctionnelle suivante (orthogonalisation) :

$$Z_n^\nu[\Psi(\varphi)] = \frac{Bi F_\nu(\mu n)}{\mu n \phi_\nu(\mu n)} \left[\varphi^{\nu-1} \left(F_\nu(\mu n, \varphi) + \frac{\nu \cdot \phi_\nu(\mu n)}{\lambda \cdot \mu n} \right) \right] \Psi(\varphi) \quad \text{Eq. 35}$$

où $\Psi(\varphi)$ est une fonction quelconque.

Remplaçons $\Psi(\varphi)$ par $F_\nu(\mu n, \varphi)$ dans l'équation 35.

On vérifié dans ce cas alors que :

$$\int_0^1 Z_n^\nu[F_\nu(\mu k, \varphi)] d\varphi = \begin{cases} 0 & n \neq k \\ \frac{Bi F_\nu(\mu n)}{\mu n^2 b_n^\nu} & n = k \end{cases} \quad \text{Eq. 36}$$

Où :

$$b_n^\nu = \frac{2 \left[\frac{\mu n^2}{Bi} - \frac{\nu}{\lambda} \right]}{F_\nu(\mu n) \left[\left(\frac{\mu n^2}{Bi} - \frac{\nu}{\lambda} \right)^2 + \mu n^2 \left(1 + \frac{2 - \nu}{Bi} \right) + \frac{\nu^2}{\lambda} \right]} \quad \text{Eq. 37}$$

Compte tenu de l'équation 36 :

$$a_n^\nu = \frac{\int_0^1 \sum_1^\infty a_k^\nu \cdot A_n^\nu \cdot [F_\nu(\mu k, \varphi)] d\varphi}{\int_0^1 A_n^\nu [F_\nu(\mu n, \varphi)] d\varphi} \quad \text{Eq. 38}$$

Remplaçons a_n^ν par son expression dans l'équation 34 on aura alors:

$$\sum_1^{\infty} a_k^\nu \cdot A_n^\nu \cdot [F_\nu(\mu_k, \varphi)] = A_n^\nu \left[f_1(\varphi) - \frac{\lambda}{\lambda + 1} \right] \quad \text{Eq. 39}$$

L'équation 38 peut être donnée, en remplaçant le numérateur par l'équation 39, par:

$$a_n^\nu = -b_n^\nu \left[1 - \frac{\mu_n}{\phi_\nu(\mu_n)} \int_0^1 \varphi^{\nu-1} f_1(\varphi) F_\nu(\mu_n, \varphi) \cdot d\varphi \right] \quad \text{Eq. 40}$$

dans cette équation la moyenne $\int_0^1 \varphi^{\nu-1} f_1(\varphi) d\varphi = \bar{f}_1 = 0$.

La solution générale (Eq.32) se met sous la forme:

$$\frac{\overline{Cs}(o) - Cs(\varphi, \tau)}{\overline{Cs}(o) - Cp(o)} = \frac{\lambda}{\lambda + 1} - \sum_1^{\infty} b_n^\nu \frac{\mu_n F_\nu(\mu_n, \varphi)}{\phi_\nu(\mu_n)} \cdot \int_0^1 x^{\nu-1} \frac{Cs(x, o) - Cp(o)}{\overline{Cs}(o) - Cp(o)} F_\nu(\mu_n, x) dx \cdot \exp(-\mu_n^2 \tau) \quad \text{Eq. 41}$$

Pour une concentration moyenne, l'équation 41 s'écrit:

$$\frac{\overline{Cs}(o) - \overline{Cs}(\tau)}{\overline{Cs}(o) - Cp(o)} = \frac{\lambda}{\lambda + 1} - \sum_1^{\infty} b_n^\nu \int_0^1 x^{\nu-1} \frac{Cs(x, o) - Cp(o)}{\overline{Cs}(o) - Cp(o)} F_\nu(\mu_n, x) dx \cdot \exp(-\mu_n^2 \tau) \quad \text{Eq. 42}$$

Où la moyenne est exprimée par:

$$\overline{F}_\nu(\mu_n, \varphi) = \nu \int_0^1 \varphi^{\nu-1} \cdot F_\nu(\mu_n, \varphi) d\varphi = \frac{\nu \phi_\nu(\mu_n)}{\mu_n} \quad \text{Eq. 43}$$

L'équation 43 admet deux cas limites correspondant à deux régimes de transfert différents. Admettons dans les deux cas une concentration initiale uniformément répartie au sein du solide:

$$Cs(x, o) = \overline{Cs}(o)$$

1^{er} cas: $Bi \ll 1$ transfert de masse contrôlé par les deux phases solide et liquide. L'équation 42 s'écrit:

$$\frac{\overline{C_S}(0) - \overline{C_S}(\tau)}{\overline{C_S}(0) - C_P(0)} = \frac{\lambda}{\lambda + 1} (1 - \exp(-\mu_1^2 \tau)) \quad \text{Eq. 44}$$

où μ_1 est définie par: $\mu_1 = \nu \cdot \text{Bi} \left(\frac{\lambda}{\lambda + 1} \right)$

2^{ème} cas: $\text{Bi} \rightarrow \infty$ transfert de masse contrôlé par la phase solide

L'équation 33 et 37 se réduisent respectivement dans ce cas à:

$$\frac{F_\nu(\mu n)}{\phi_\nu(\mu n)} = - \frac{\nu}{\lambda \cdot \mu n} \quad \text{Eq. 45} \quad \text{et } b_n = \frac{-2\nu}{\lambda F_\nu(\mu n) \left[\frac{\nu^2}{\lambda} \left(\frac{\lambda+1}{\lambda} \right) + \mu n^2 \right]} \quad \text{Eq. 46}$$

Pour une utilisation pratique, exprimons la concentration dans la phase solide en fonction de celle dans le liquide et ce en utilisant l'équation de bilan de matière (Eq. 27). L'équation 42 s'écrit:

$$\frac{C_L(\tau) - C_L(0)}{\overline{C_S}(0) - C_P(0)} = \frac{\lambda}{\lambda'(\lambda+1)} - \frac{1}{\lambda'} \sum_1^\infty b_n \frac{\nu \phi_\nu(\mu n)}{\mu n} \cdot \exp(-\mu n^2 \tau) \quad \text{Eq. 47}$$

Soit $C_L(\infty)$, la quantité $C_L(\tau)$ à $\tau \rightarrow \infty$. L'équation 47 peut être écrite dans ce cas:

$$\frac{C_L(\infty) - C_L(0)}{\overline{C_S}(0) - C_P(0)} = \frac{\lambda}{\lambda'(\lambda+1)} \quad \text{Eq. 48}$$

Pour une extraction avec un solvant frais, le rapport des équations 47 et 48 s'écrit en remplaçant b_n par son expression (Eq. 46) et $\frac{\nu \phi_\nu(\mu n)}{\mu n}$ par le produit $-\lambda \cdot F_\nu(\mu n)$ déduit de

l'équation 45:

$$\frac{C_L(\tau)}{C_L(\infty)} = 1 - \sum_1^\infty \frac{2 \cdot \nu \cdot \lambda (1+\lambda)}{\nu^2 (1+\lambda) + \lambda^2 \mu n^2} \cdot \exp(-\mu n^2 \tau) \quad \text{Eq. 49}$$

A la limite quand la quantité de liquide est très grande devant celle du solide $L \gg G$; $\lambda \rightarrow \infty$. L'équation 47 se réduit à:

$$\frac{C_L(\tau)}{C_L(\infty)} = 1 - \sum_1^\infty \frac{2\nu}{\mu n^2} \cdot \exp(-\mu n^2 \tau) \quad \text{Eq. 50}$$

Les équations 49 et 50 établies pour modéliser la cinétique,

peuvent être utilisées pour suivre la vitesse d'extraction ainsi que la détermination du coefficient de diffusion.

II.1.6.1.1 Vitesse d'extraction [29]:

La vitesse d'extraction $\frac{dw}{dt}$ est exprimée par:

$$\frac{dw}{dt} = -D_s \left. \frac{\partial C_s(\varphi, t)}{\partial \varphi} \right|_{\varphi = 1} \quad \text{Eq. 51}$$

L'équation 41 dans le cas d'une concentration initiale uniforme $C_s(x, 0) = \overline{C}_s(0)$ est donnée par:

$$\frac{\overline{C}_s(0) - C_s(\varphi, \tau)}{\overline{C}_s(0) - C_p(0)} = \frac{\lambda}{\lambda + 1} - \sum_{n=1}^{\infty} b_n^{\nu} \mu_n F_{\nu}(\mu_n \cdot \varphi) \cdot \exp(-\mu_n^2 \cdot \tau) \quad \text{Eq. 52}$$

Alors:

$$\frac{dw}{dt} = -D_s \overline{C}_s(0) - \sum_{n=1}^{\infty} b_n^{\nu} (-\mu_n \cdot \phi_{\nu}(\mu_n)) \cdot \exp(-\mu_n^2 \cdot \tau) \quad \text{Eq. 53}$$

En remplaçant b_n et $\phi_{\nu}(\mu_n)$ par leurs expressions respectives (Eq. 3; 46), l'équation 53 s'écrit alors:

$$\frac{dw}{dt} = D_s \overline{C}_s(0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n^2 \cdot \lambda^2}{\nu^2 (1+\lambda) + \lambda^2 \mu_n^2} \cdot \exp(-\mu_n^2 \cdot \tau) \quad \text{Eq. 54}$$

L'équation 54 peut être arrangée sous la forme:

$$\frac{1}{D_s \overline{C}_s(0)} \frac{dw}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n^2 \cdot \lambda^2}{\nu^2 (1+\lambda) + \lambda^2 \mu_n^2} \cdot \exp(-\mu_n^2 \cdot \tau) \quad \text{Eq. 55}$$

II.1.6.1.2 Coefficient de diffusion dans le solide:

II.1.6.1.2.a Importance du coefficient de diffusion:

Dans un système d'extraction solide liquide par diffusion, comme c'est le cas dans l'extraction des produits naturels; la connaissance du coefficient de diffusion d'un soluté donné est primordiale pour le dimensionnement d'un extracteur. La

La détermination objective de la convenance d'un produit à la diffusion se réalise de prime abord par l'analyse de son ou ses coefficients de diffusion. La déduction que l'on peut tirer ne suffit cependant pas pour prédire l'allure de l'extraction car le facteur "texture" joue également un rôle non négligeable dans le renouvellement des phases. Pratiquement; la valeur du coefficient de diffusion permet de décider si une mauvaise extraction a pour cause le produit ou une conduite mal adaptée du système, dans quel cas le paramètre "texture" seul peut en être la raison. Et c'est à cause de la "texture" souvent complexe du solide poreux que la diffusion à travers ce dernier est toujours plus lente que dans le liquide libre.

Friedman et Kraemer [30] attribuent trois causes au retard de la diffusion:

- 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.

Et proposent l'équation suivante:

$$D_L = D_s (1 + \Pi) \left(1 + \frac{2.4 r_p}{R_p} \right) (1 + P)$$

Où:

- D_L : Coefficient de diffusion de la substance dans le liquide.
- Π : Facteur de correction du blocage mécanique.
- r_p : Rayon des molécules diffusantes.
- R_p : Rayon du capillaire où a lieu la diffusion.
- P : Facteur de correction du changement de viscosité.

II.1.6.1.2.b Détermination pratique du coefficient de diffusion [31 - 34]:

En utilisant l'équation 49, on peut tracer d'une manière facile et précise $1 - \frac{C_L(\tau)}{C_L(\infty)}$ en fonction de τ et ceci pour les grandes valeurs de τ . Néanmoins, quand la différence $1 - \frac{C_L(\tau)}{C_L(\infty)}$ augmente, le nombre de termes d'exponentiels augmente dans le même sens

particulièrement pour $\nu = 2$ et 3. Il semble donc nécessaire de trouver une solution de l'équation 25 pour un intervalle assez large $1 - \frac{CL(\tau)}{CL(\infty)}$ notamment pour τ petit. Les solutions de l'équation 25 aux temps petits ont été publiées dans les travaux de Crandick [35] et Carslaw - Jaeger [36]:

$$\nu = 1; \quad 1 - \frac{CL(\tau)}{CL(\infty)} = (1+\lambda) e^{-\lambda} \operatorname{erfc} \frac{\sqrt{\tau}}{\lambda} - \lambda \quad \text{Eq. 56}$$

$$\nu = 2; \quad 1 - \frac{CL(\tau)}{CL(\infty)} = \frac{4+4\lambda}{4+\lambda} e^{-\lambda} \operatorname{erfc}\left(1 + \frac{\lambda}{4}\right) \frac{2\sqrt{\tau}}{\lambda} + \frac{3\lambda}{4+\lambda} \quad \text{Eq. 57}$$

$$\nu = 3; \quad 1 - \frac{CL(\tau)}{CL(\infty)} = 1 - (1+\lambda) \left[\frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\tau}}{\lambda} - \left(1 + \frac{\lambda}{3}\right) \frac{9\tau}{\lambda^2} + \left(1 + \frac{2\lambda}{3}\right) \frac{36}{\pi} \frac{\tau^{3/2}}{\lambda^3} + \dots \right] \quad \text{Eq. 58}$$

En pratique, on trace $1 - \frac{CL(\tau)}{CL(\infty)} = f(\sqrt{\tau})$ pour les faibles valeurs de $\sqrt{\tau}$ (inférieur ou égal à 0.4) et continuer le tracé avec un seul terme d'exponentiel (à la limite deux) de l'équation 49. A partir de données expérimentales $(1 - \frac{CL(\tau)}{CL(\infty)}; t)$, les valeurs de τ correspondants à $1 - \frac{CL(\tau)}{CL(\infty)}$ sont déduites à partir du tracé précédent. Ces valeurs de τ portées en fonction du temps t forment une droite de pente $\frac{Ds}{R^2}$.

Dans le cas d'un plan cette pente est égale à $\frac{4 \cdot Ds}{e^2}$.

II. Etude expérimentale

II.2 Introduction:

Cette partie a été consacrée d'une part à l'élaboration d'un solvant d'extraction à partir d'une essence légère provenant de la raffinerie d'Alger, d'autre part à une modélisation mathématique de la cinétique d'extraction des concrètes ainsi que des produits entraînaibles à la vapeur d'eau.

Ces travaux ont été effectués sur du bois de cèdre (portion de tronc d'arbre mort) provenant de la cedraie de Chréa ayant un âge moyen de 82 ans dont les caractéristiques géographiques du site sont les suivantes:

Région	:	Atlas Blidéen
Altitude	:	1500 m
Pente	:	50°
Latitude nord	:	36'26'
Exposition	:	Sud

Le bois a été réduit sous forme de sciure obtenue par un découpage transversal du tronc permettant ainsi un mélangeage assez parfait du cœur et de l'aubier.

Durant la première partie du travail réservée à la mise en oeuvre d'un solvant d'extraction et afin de permettre une exploitation plus globale du potentiel végétal du bois, ce dernier a été utilisé dans les différentes expériences sous forme de sciure.

II.2.1 Contribution à la mise en oeuvre d'un solvant d'extraction:

Afin de substituer les solvants usuels souvent non disponibles utilisés dans l'extraction des produits naturels, les fractions étheriennes recueillies après distillation d'une essence légère de type S.E ayant une température d'ébullition s'étalant sur l'intervalle 26 - 84 °C, ont été utilisées pour l'extraction des concrètes de bois de cèdre. Les extraits obtenus ont fait l'objet d'une étude analytique.

II.2.1.1 Fractionnement de l'essence, propriétés physiques des différentes fractions:

L'essence a été fractionnée à l'échelle laboratoire en

différentes combinaisons de fractions. Le tableau II.1 regroupe le pourcentage volumique ainsi que les propriétés physiques des diverses fractions recueillies.

TAB II.1: Propriétés physiques et pourcentage volumique des différentes fractions.

N° Combin- -aison	Fractions C	Densité	Indice de réfraction	% Volumique
1	26 - 40	0.6042	1.3613	37.50
	40 - 60	0.6481	1.3723	45.50
	60 - 84	0.6814	1.3868	17.00
2	26 - 40	0.6042	1.3613	37.50
	40 - 70	0.6512	1.3741	54.50
	70 - 84	0.6905	1.3922	8.00
3	26 - 45	0.6144	1.3642	52.00
	45 - 55	0.6485	1.3723	23.00
	55 - 84	0.6771	1.3868	25.00
4	26 - 50	0.6193	1.3691	65.00
	50 - 70	0.6629	1.3784	27.00
	70 - 84	0.6905	1.3922	8.00
5	26 - 60	0.6304	1.3723	83.00
	60 - 84	0.6814	1.3868	17.00
6	26 - 84	0.6461	1.3742	100.00

II.2.1.2 Extraction des concrètes:

Les différentes fractions pétrolières récupérées ont été utilisées comme solvant d'extraction. Ces expériences ont été effectuées dans un soxhlet d'une capacité de 500 ml pour une masse de bois de 30 g, dont l'humidité déterminée par la méthode de Dean Starck (annexe 1) est estimée à 9.25 %. L'évolution du rendement Rh en fonction du temps d'extraction est représentée par les figures II.6.(a. b. c. d. e. f.).

L'examen des différentes figures montre qu'environ 90 % de la concrète est extraite en moins de 5 H et l'épuisement est presque total à 24 H. Le plus grand rendement a été obtenu avec la fraction 70 - 84°C suivi des fractions 60 - 84°C et 26 - 60°C. Néanmoins, la comparaison des rendements en concrètes est peu signifiante à cause de la sélectivité des différents solvants. Pour évaluer la qualité des concrètes extraites, un fractionnement permettant la séparation de la fraction lourde des produits volatils, dont l'importance de la concrète dépend de leurs teneurs a été effectué.

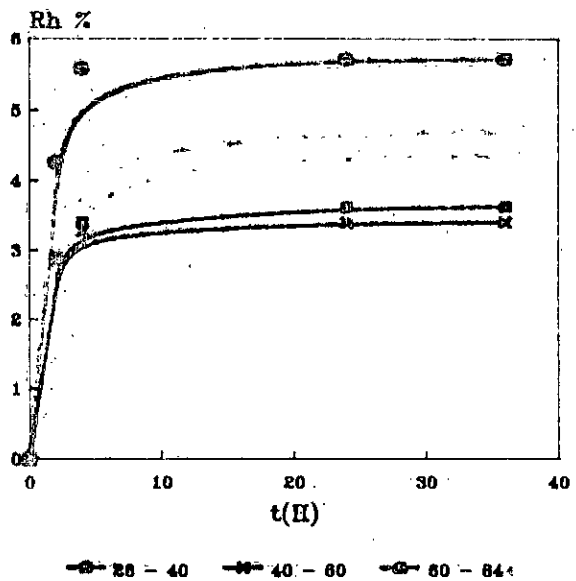


Fig II.6a: Evolution du rendement en béton obtenues par les fractions de la combinaison 1

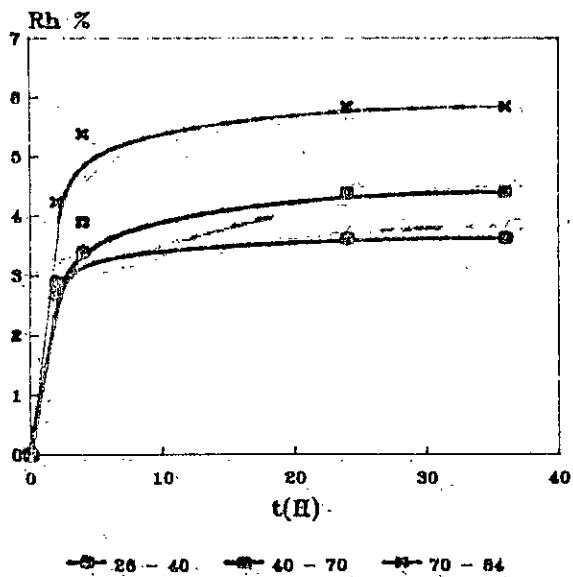


Fig II.6b: Evolution du rendement en béton obtenues par les fractions de la combinaison 2.

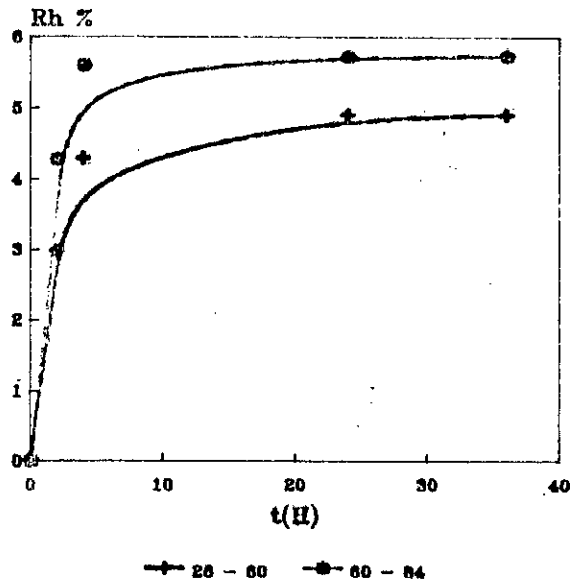


Fig II.6e: Evolution du rendement en concrète obtenues par les fractions de la combinaison 5

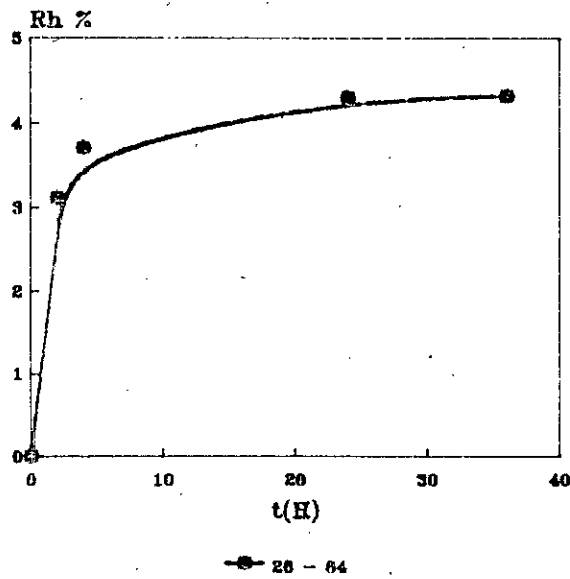


Fig II.6f: Evolution du rendement en concrète obtenue par la fraction de combinaison 6

II.2.1.3 Fractionnement de la concrète:

II.2.1.3.1 Séparation des cires par cristallisation:

Afin d'utiliser les meilleures conditions de cristallisation des cires, une optimisation du temps ainsi que de la température de cristallisation a été effectuée sur une concrète obtenue par la fraction 26 - 60°C. Durant ces expériences le rapport volumique éthanol absolu/ concrète a été fixé à 3/1 et la vitesse de centrifugation est maintenue constante à 3 tr/s.

II.2.1.3.1.a Optimisation du temps de cristallisation:

L'évolution de la quantité de cires cristallisées en fonction du temps pour une masse de concrète fixée à 10 g et $T = -15^{\circ}\text{C}$ est représentée par la figure II.7a. Cette courbe montre un optimum de temps correspondant à $t = 40$ mn.

II.2.1.3.1.b Optimisation de la température de cristallisation:

Dans les conditions initiales fixées et optimales du temps, la variation de la masse de cire séparée dans un intervalle de température s'étalant de -5°C à -30°C est illustrée par la figure II.7b. La température influe peu sur la quantité de cire cristallisée, toute fois une température de -15°C semble indiquée.

II.2.1.3.1.c Résultats expérimentaux:

Sous les conditions optimales obtenues et autres initialement fixées, les diverses concrètes issues de l'extraction par les différentes fractions pétrolières ont été fractionnées. Les teneurs en absolues et les rendements correspondants sont regroupées dans le tableau II.2.

TAB II.2 Rendements en absolus des différentes concrètes.

N° Combin- -aison	Fractions °C	Teneurs en absolues	Rendements en absolu %
1	26 - 40	82.05	2.97
	40 - 60	81.66	2.78
	60 - 84	72.61	4.16
2	26 - 40	82.05	2.97
	40 - 70	80.06	3.52
	70 - 84	72.12	4.25
3	26 - 45	80.00	2.99
	45 - 55	81.90	3.22
	55 - 84	75.11	3.55
4	26 - 50	81.95	3.73
	50 - 70	77.37	3.06
	70 - 84	72.12	4.25
5	26 - 60	81.85	4.01
	60 - 84	72.61	4.16
6	26 - 84	77.85	3.35

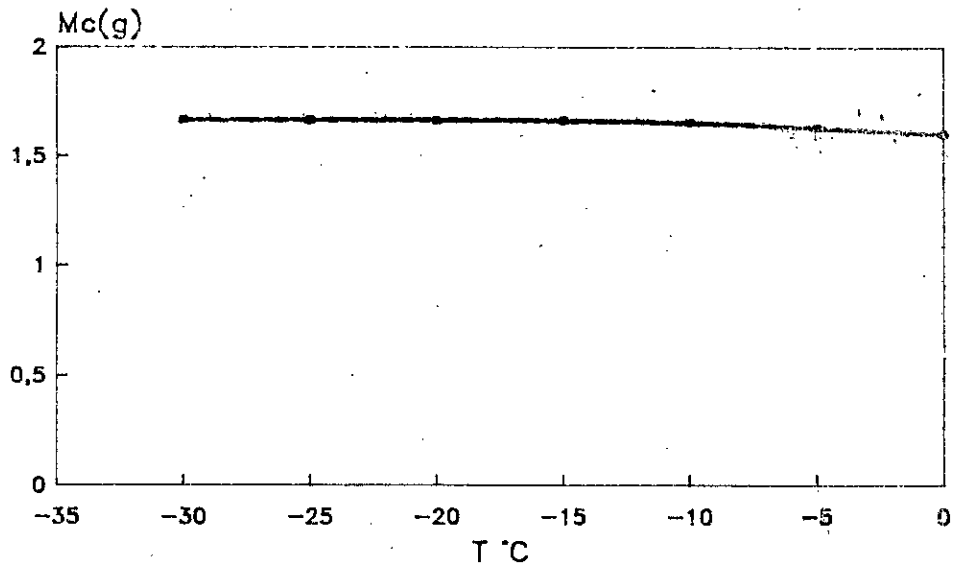


Fig II.7b: Optimisation de la température de cristallisation. Evolution de la masse de cire récupérée avec la T °C.

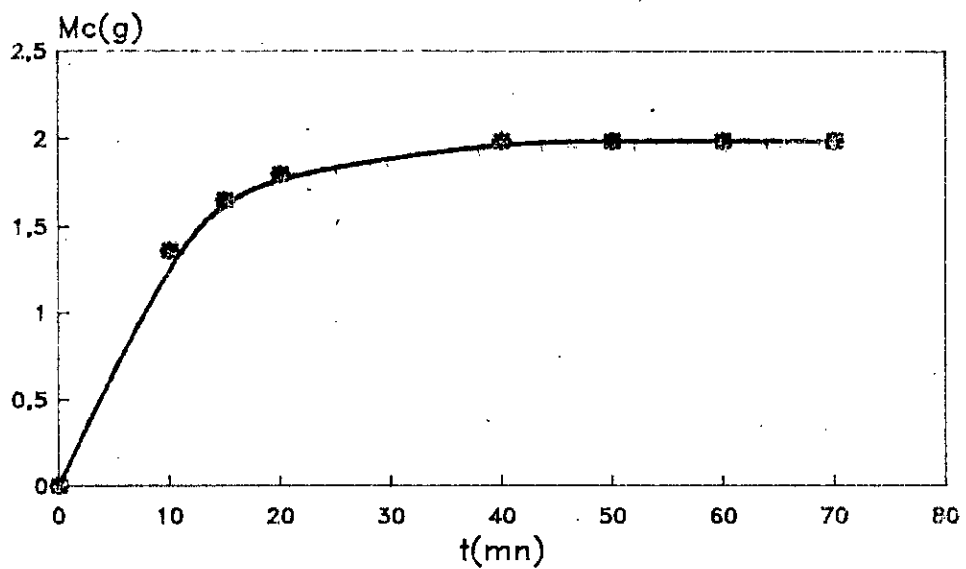


Fig II.7a: Optimisation du temps de cristallisation. Evolution de la masse de la cire récupérée avec le temps

Ces résultats montrent des valeurs de rendement élevés et reste maximal pour la fraction 70 - 84°C. Pour mieux estimer la qualité des absolues obtenues, un entraînement à la vapeur a été effectué.

II.2.1.3.2 Entraînement à la vapeur d'eau des absolues:

L'opération a été réalisée dans le montage représenté par la figure II.8 constitué de l'assemblage suivant:

Le tube 1 contenant la charge à entraîner se trouve à l'intérieur du ballon 2 rempli à moitié d'eau et portée à ébullition par l'intermédiaire d'un chauffe ballon 3. La vapeur d'eau générée à l'intérieur du ballon, pénètre le tube 1 au point 4 où est soudé un tube fin 5 permettant l'acheminement de la vapeur jusqu'à la charge. Les produits volatils entraînés sont condensés au niveau du réfrigérant 6 relié par le biais d'un coude 7 à un ballon de recette 8 et à une pompe à vide 9 permettant d'effectuer un entraînement sous pression réduite.

On définit le taux en produits entraînés T.C.E par:

$$T.C.E = \frac{m_{ev}}{m_c} \cdot 100 \%$$

où: m_{ev} : masse des produits entraînés.

m_c : masse de la charge à entraîner.

Le taux en produits entraînés et le rendement correspondant des différentes absolues sont donnés dans le tableau II.3.

TAB II.3: Rendements en produits entraînés des extraits des différentes fractions et de l'hexane [38]

N° Combin- -aison	Fractions °C	T.C.E %	Rendements en entraînés
1	26 - 40	45.80	1.36
	40 - 60	42.07	1.17
	60 - 84	35.56	1.48
2	26 - 40	45.80	1.36
	40 - 70	39.17	1.32
	70 - 84	35.07	1.49
3	26 - 45	45.44	1.36
	45 - 55	44.99	1.45
	55 - 84	36.94	1.31
4	26 - 50	44.95	1.68
	50 - 70	38.55	1.18
	70 - 84	35.07	1.49
5	26 - 60	44.87	1.81
	60 - 84	35.56	1.48
6	26 - 84	37.92	1.27
Hexane [38]		16.80	1.49

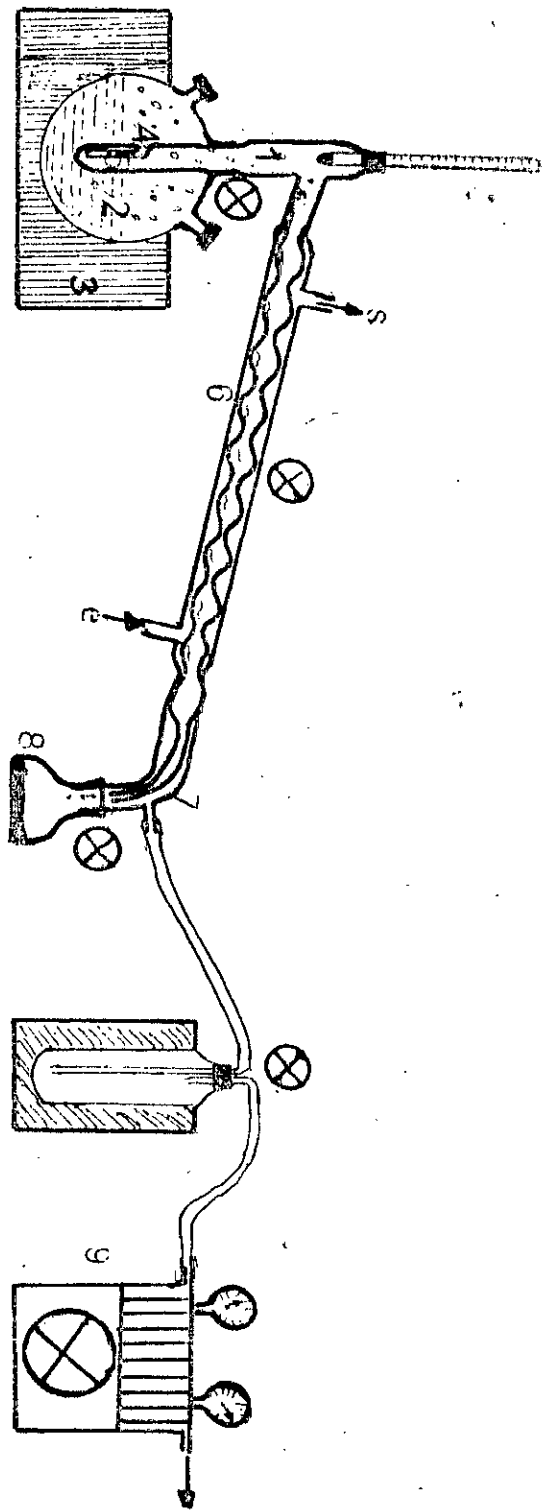


Figure II.8: Montage d'entraînement à la vapeur d'eau des concrètes

L'évolution du taux en produits entraînaibles à la vapeur d'eau concorde avec les résultats obtenus pour la cristallisation. C'est ainsi que l'augmentation des teneurs de la fraction volatile va dans le même sens que celui des absolues pour les fractions de bas point d'ébullition.

Nous tenterons par la suite d'exploiter les différents résultats par une étude comparative.

II.2.1.3.3 Résultats et discussions:

L'ensemble des résultats obtenus au cours de l'extraction des concrètes et leur fractionnement sont rassemblés dans le tableau II.4 sous forme de rapport, des rendements en concrète; en absolu et en produits entraînaibles des diverses fractions, à celui de la fraction 70 - 84°C ayant donné le rendement maximal en concrète.

Notons respectivement ces rapports par Rc, Ra et Rp.

TAB II.4: Comparaison des différents résultats

N° Combin- -aison	Fractions °C	Rc	Ra	Rp
1	26 - 40	0.618	0.698	0.912
	40 - 60	0.583	0.654	0.785
	60 - 84	0.979	0.978	0.993
2	26 - 40	0.618	0.698	0.912
	40 - 70	0.752	0.828	0.885
	70 - 84	1.000	1.000	1.000
3	26 - 45	0.623	0.703	0.912
	45 - 55	0.673	0.757	0.973
	55 - 84	0.806	0.835	0.879
4	26 - 50	0.786	0.879	1.127
	50 - 70	0.677	0.720	0.791
	70 - 84	1.000	1.000	1.000
5	26 - 60	0.838	0.943	1.214
	60 - 84	0.981	0.979	0.993
6	26 - 84	0.735	0.788	0.852
Hexane [38]		1.33		1.04

L'examen du tableau II.4 permet d'avoir une idée beaucoup plus significative de la qualité des extraits obtenus. C'est ainsi que des fractions comme la 26 - 40 ayant donné 61.8 % en concrète par rapport à la valeur maximale, atteint 91.2 % en produits entraînaibles par rapport à la même fraction. D'autres fractions,

comme la 26 - 50 et la 26 - 60 donnent des quantités beaucoup plus importantes. On constate également que si l'hexane extrait une concrète avec un rendement de 30 % en plus, sa teneur en produits entraînaables reste du même ordre de grandeur que pour les fractions pétrolières.

Cette étude permet d'illustrer un concept très important dans le domaine de l'extraction des produits naturels à savoir, la sélectivité positive et la sélectivité négative. La première est favorable, elle concerne les molécules odorantes. La deuxième est néfaste, elle fait référence à l'extraction de composés indésirables (colorants; cires; tanins; sucres;...). L'optimisation de la sélectivité ne semble toujours pas être atteinte. On se tourne en général plutôt vers les solvants peu sélectifs dans l'objectif d'un rendement satisfaisant et l'obtention d'un extrait contenant la quasi-totalité des composés odorants.

Afin de mieux situer la qualité des extraits obtenus en comparaison à ceux des solvants usuels (hexane;...), des analyses comprenant la détermination de quelques indices physico-chimiques, et une analyse par chromatographie en phase gazeuse ont été effectués.

II.2.1.4 Analyse des extraits récupérés:

II.2.1.4.1 Détermination des indices physico-chimiques:

La densité, l'indice de réfraction et l'indice d'acide des différentes concrètes ont été estimés selon les normes établies par des organisations spécialisées comme A.F.NOR.[37]. Les valeurs enregistrées sont regroupées dans le tableau II.5 où sont portées à titre de comparaison les valeurs des mêmes propriétés physico-chimiques des extraits hexaniques [38] obtenus par extraction statique.

TAB II.5: Propriétés physico-chimiques des différentes concrètes

N° Combin- -aison	Fractions °C	Densité	Indice de réfraction	Indice d'acide
1	26 - 40	0.9417	1.5206	8.4400
	40 - 60	0.9426	1.5223	9.3300
	60 - 84	0.9428	1.5235	9.5000
2	26 - 40	0.9417	1.5206	8.4400
	40 - 70	0.9427	1.5227	7.7700
	70 - 84	0.9439	1.5237	7.5000
3	26 - 45	0.9419	1.5215	8.8600
	45 - 55	0.9422	1.5218	7.6500
	55 - 84	0.9437	1.5230	6.1130
4	26 - 50	0.9420	1.5216	6.2500
	50 - 70	0.9430	1.5230	8.6000
	70 - 84	0.9439	1.5237	7.5000
5	26 - 60	0.9423	1.5220	8.6000
	60 - 84	0.9438	1.5235	9.5000
6	26 - 84	0.9433	1.5228	8.4160
HEXANE [38]		1.0066-1.02	1.5096-1.5178	13.7 - 19.1

Une étude comparative du tableau II.5 montre des indices de réfraction similaires et des densités légèrement élevées pour l'hexane, ce qui est traduit par une teneur en produits entraînés plus petite. En revanche; l'indice d'acide des extraits hexaniques est nettement plus grand que ceux des extraits pétroliers. Rappelons que l'indice d'acide de l'extrait peut être anormalement élevé dans le cas où:

- La matière végétale est de mauvaise qualité.
- Le processus technologique n'est pas maîtrisé.
- L'extrait a été stocké longtemps.

Dans ces conditions, certains constituants de l'extrait subissent des modifications conduisant à la formation d'acides libres.

II.2.1.4.2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse:

L'analyse a été effectuée sur un chromatographe de type PYE-UNICAM série 304 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un enregistreur-intégrateur P.U.4810; en utilisant une colonne capillaire en silice fondue de 25 m de long et 0.32 mm de diamètre intérieur, sur les parois intérieures est gréffée une phase stationnaire BP 54 équivalente à un P.E.G 20 M d'épaisseur 0.21 μm , dans les conditions suivantes:

T_{inj} : 200°C; T_{det} : 300°C; T_{four} : 90 °C à 210 °C à raison de 3 °C/mn.

Débit de gaz vecteur (azote) = 50 ml/mn.

Volume injecté = 0.1 µl.

L'identification et en comparaison à celle déjà réalisée [38]; a été faite sur un chromatographe HP 5890 série II couplé à un détecteur de masse HP 5971A dans les conditions suivantes:

- Une colonne capillaire P.E.G 20 M de 25 m longueur, 0.32 mm de diamètre intérieur et 0.32 µm d'épaisseur de phase stationnaire.

- Débit de gaz vecteur 0.5 ml/mn d'hélium.

- Source d'ionisation E.I (70 eV).

- Tinjecteur égale à 200°C avec diviseur d'entrée 1/100.

Les autres conditions sont identiques à celles précédemment citées.

Les résultats de ces analyses sont réunis dans le tableau II.6.

TAB II.6: Teneurs des principaux constituants des différentes fractions volatiles en comparaison aux extraits hexaniques.

N° Combin- -aison	Fraction °C	α hima- chalèn	β hima- chalène	γ hima- chalène	C15H22O	époxy- hima- chalène	trans- αatlan- -tone
1	26 - 40	1.464	1.493	5.417	2.804	7.739	31.937
	40 - 60	1.647	1.541	5.379	4.945	6.368	17.705
	60 - 84	5.404	4.202	13.387	6.465	4.612	24.573
2	26 - 40	1.464	1.493	5.417	2.804	7.739	31.937
	40 - 70	1.584	1.430	5.120	5.123	5.827	25.995
	70 - 84	-	-	-	7.727	5.632	34.269
3	26 - 45	1.071	0.994	4.499	2.265	6.808	30.440
	45 - 55	1.580	1.473	5.302	4.331	6.117	26.831
	55 - 84	1.115	1.237	5.388	7.152	6.639	28.975
4	26 - 50	2.768	2.550	7.757	4.907	5.213	20.687
	50 - 70	0.915	0.953	5.147	1.658	7.826	31.328
	70 - 84	-	-	1.937	7.727	5.632	34.269
5	26 - 60	1.959	1.752	5.850	4.833	5.837	24.992
	60 - 84	5.404	4.202	13.387	6.465	4.612	24.573
6	26 - 84	1.202	1.291	5.895	7.513	5.546	29.819
HEXANE [38]		7.40	20.8	6.10	-	6.70	17.90

Au cours de ces analyses on a tenté de suivre la teneur de certains principaux constituants à savoir l'α; β; γ-himachalène; C15H22O; l'époxy-himachalène et la trans α-atlantone dans les différentes fractions volatiles et les comparer à celles des extraits hexaniques.

On remarque que les extraits pétroliers sont plus riches en

trans α -atlantone en comparaison aux extraits hexaniques qui présentent des teneurs élevées en β -himachalène. Les autres constituants se trouvent à des taux similaires dans les deux extraits.

II.2.1.5 Conclusion:

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les propriétés dissolvantes assez intéressantes des différentes fractions pétrolières séparées. Les fractions 26 - 50°C et 26 - 60°C représentant respectivement 65 % et 83 % de la fraction mère; présentent le maximum de caractéristiques avec une bonne sélectivité envers les produits volatils car ayant donné le rendement le plus élevé en produits entraînaibles. Outre ces propriétés; leurs point d'ébullition assez bas permet leur élimination presque totale des extraits et l'improbabilité de contenir des produits aromatiques présentant une toxicité certaine.

Les caractéristiques des diverses fractions leurs confèrent de bonnes dispositions pour substituer les solvants usuels, il serait en revanche intéressant d'entreprendre des travaux sur la désodorisation et l'activité toxique particulièrement chez les fractions lourdes.

Pour la suite de notre travail, une fraction de point d'ébullition 35 - 50°C a été préparée à partir de la fraction 26 - 50°C, elle sera utilisée dans l'étude cinétique de l'extraction par solvant. L'élimination de la fraction 26 - 35°C permet de réduire l'intervalle d'ébullition d'une part et éviter sa perte automatique au cours de l'extraction par circulation continue du solvant d'autre part.

II.2.2 Etude cinétique:

II.2.2.1 Caractéristiques physiques du bois: L'utilisation de l'équation 49 pour modéliser la cinétique d'extraction exige une certaine forme géométrique bien définie du solide. Pour cela; un tamisage grossier a été effectué et nous a permis de sélectionner deux fractions de bois. La première a été séparée sur un tamis de maille supérieure à 0.7 cm, formée de copeaux ayant la forme de feuillet plan et représente plus de 60 % en masse de la sciure, la seconde est sous forme de poudre récupérée entre deux tamis de maille respective de 0.5 - 0.7 mm.

Durant la première étape de notre travail, on s'intéressera à la forme plane.

La dimension moyenne de 50 copeaux d'un lot tiré aléatoirement du mélange est donnée dans le tableau II.7.

TAB II.7: Dimensions moyennes du bois utilisé

Epaisseur: e (cm)	0.03
Largeur : l (cm)	0.820
Longueur : L (cm)	4.880
Rapport : l/e	27.333
Rapport : L/e	162.666

Ces valeurs montrent qu'on peut négliger la diffusion sur la largeur et la longueur et considérer un transfert unidirectionnel selon l'épaisseur.

Le poids spécifique et l'humidité sont estimés respectivement à 0.606 g/cm^3 et 11.97 % .

Dans le but d'une étude histologique sur la localisation des entités productrices des huiles essentielles, nous avons pratiqué des observations par microscopie électronique à balayage sur un copeaux de bois. Cette analyse est effectivement primordiale pour appréhender les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction. Elle

situe notamment l'importance du processus diffusionnel de l'agent extractant. Les observations faites de face (Fig II.9.a;b) à deux potentiels différents font apparaître la répartition des vaisseaux parfaits [56] de la surface balayée. Ces vaisseaux sont formés d'une série d'aréoles (Fig II.9.c) dont l'une d'elles est illustrée par la figure II.9.d.

Une succession d'images prises latéralement à des agrandissements différents (Fig II.9.e; f; g; h) montrent la disposition et le compactage de ces aréoles. Etant donné que les canaux sécréteurs forment une partie du tissu complexe du bois et en se basant sur ces images, on peut adopter avec une bonne approximation l'hypothèse d'une concentration initiale uniformément répartie au sein de la matrice solide $C_s(x,0) = \overline{C}_s(0)$.

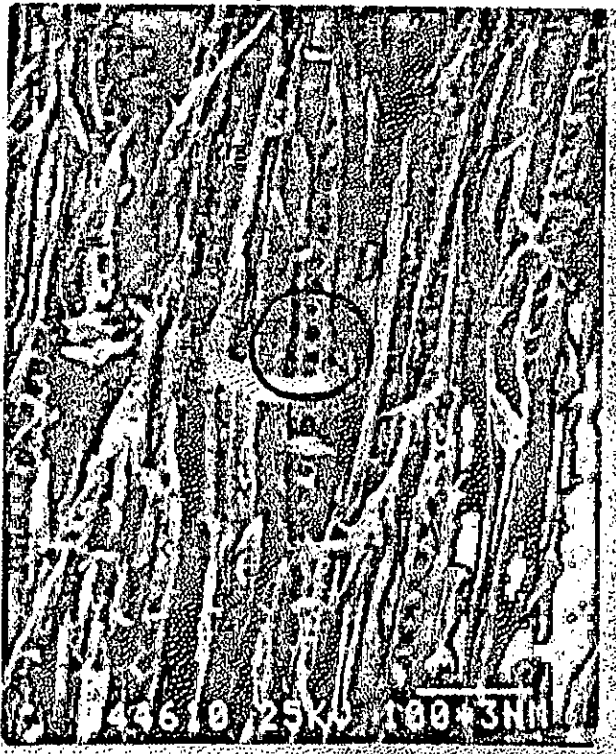
II.2.2.2 Solvants utilisés:

La diffusion à l'intérieur des tissus végétaux est liée aux caractéristiques physico-chimiques du solvant. C'est ainsi que:

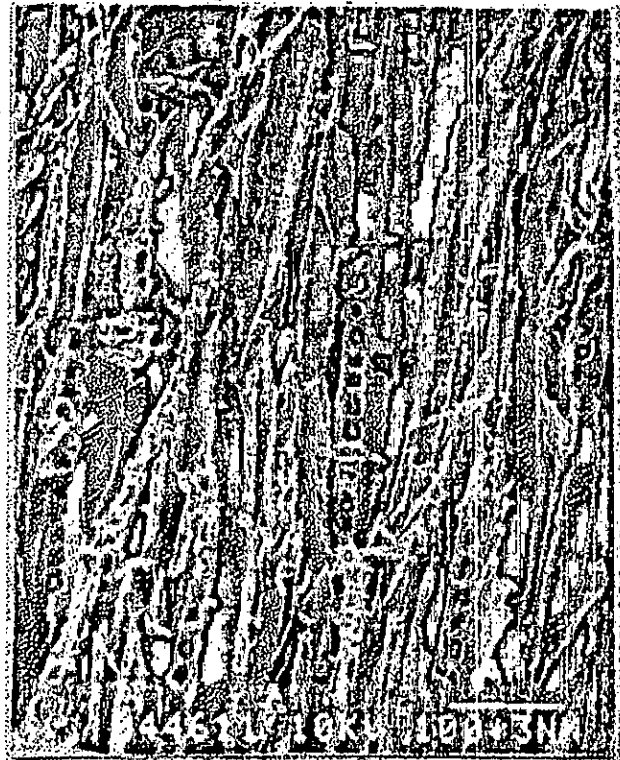
- La capacité de pénétration dans la matière est liée à la tension superficielle et à la viscosité
- La capacité de diffusion dans la matière est corrélée à la viscosité
- La solubilité proprement dite est en relation avec la polarité, qui est décrite par des paramètres de solubilité, eux mêmes liés notamment à la densité et à la masse moléculaire des solvants.
- Le transfert de matière solide/liquide représenté par le coefficient de transfert de masse dépend de la viscosité cinématique et de la densité moléculaire.

Au cours de la présente étude cinétique trois solvants à savoir l'hexane; le dichlorométhane et la fraction de pétrole 35 - 50°C ont été utilisés. Les propriétés physico-chimiques fournies par la bibliographie et certaines autres estimées expérimentalement (pour la fraction de pétrole) sont regroupées dans le tableau II.9.

a



b



c



d

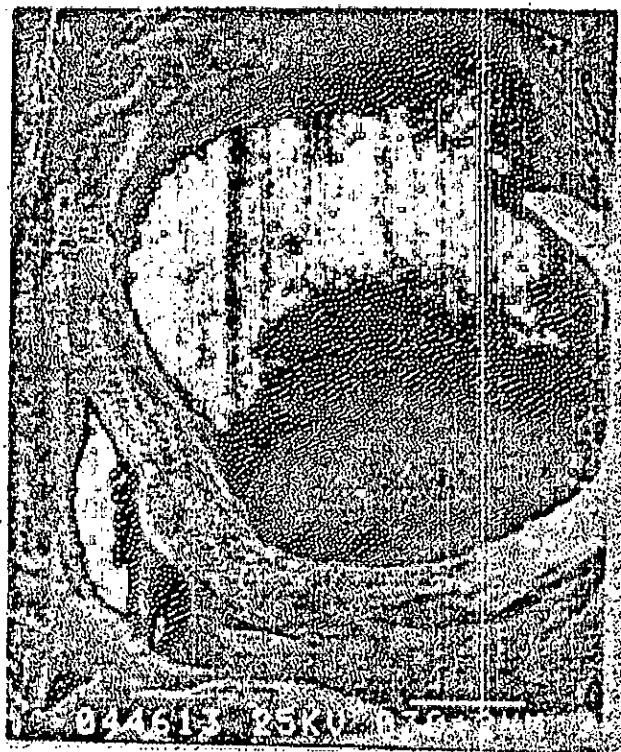
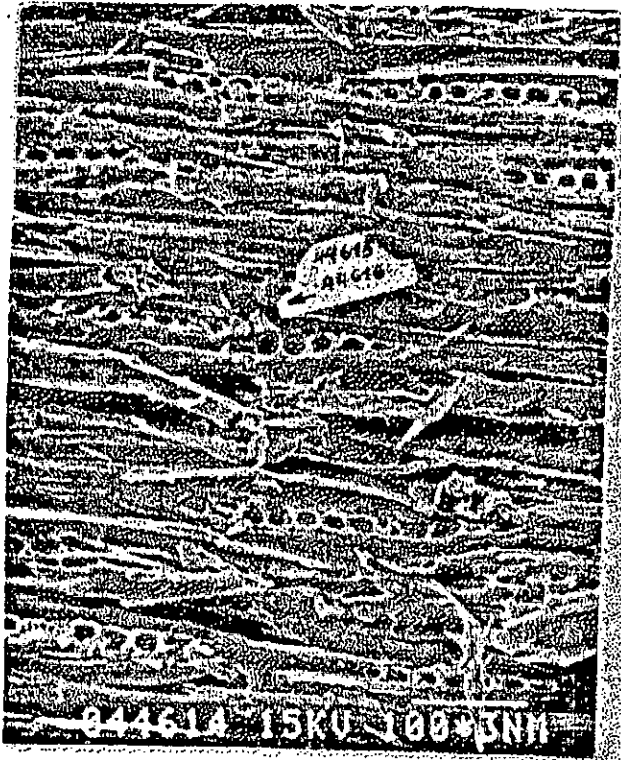
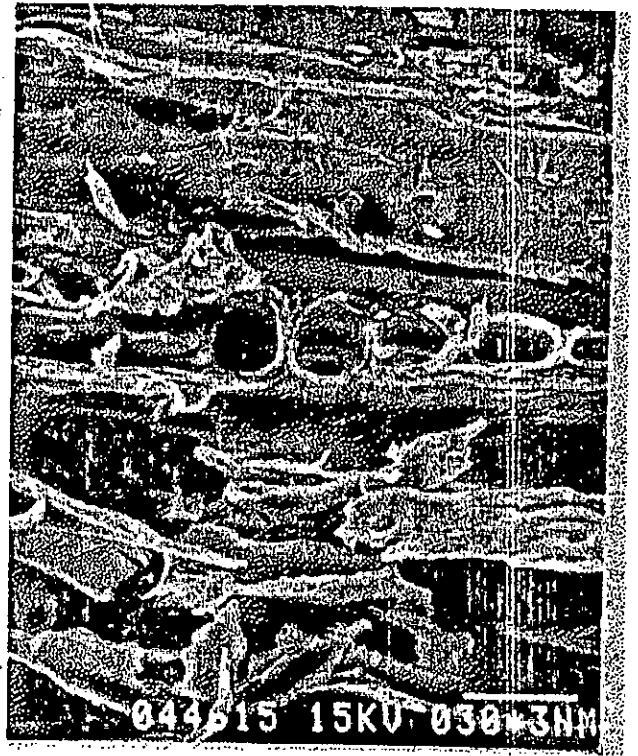


Figure II.9 a;b;c;d: Répartition des vaisseaux parfaits

e



f



g



h

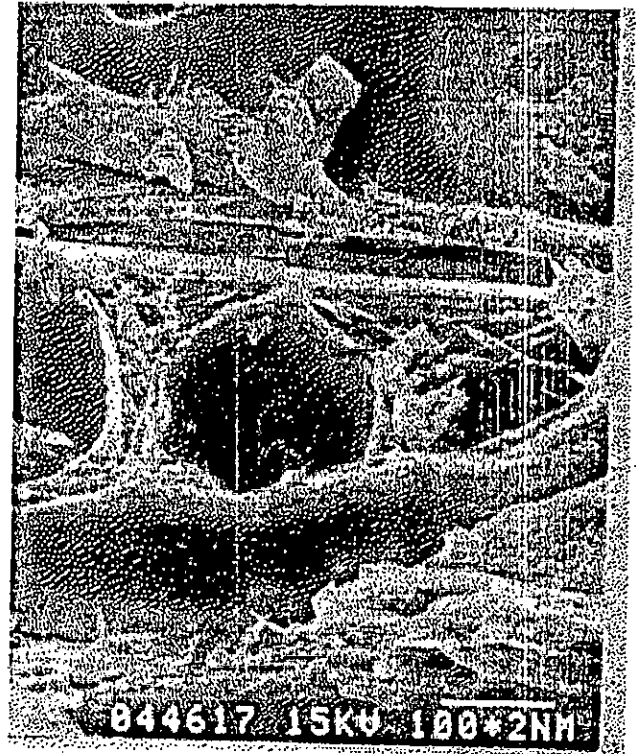


Figure II.9 e;f;g;h: Structure et compactage des aréoles

TAB II.9: Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés

Solvants	Hexane	F.Pétrole	Dichloro- -methane
Propriétés Physico-chimiques			
T fusion °C	-95	-	-97
T ébullition °C	68.95	35 - 50	40.70
E t.f.* kcal/mol	30.9	-	41.1
ϵ à 25 °C	1.9	-	8.9
Visc.Ciném. $g.m^{-1}.s^{-1}$	0.460	0.520	0.630
Visc.Dyn. $m^{+2}.s^{-1}$	0.698		0.474
Densité	0.659	0.620	1.326
Dens.Moléc. mole/l	7.66	-	15.62
Vol.Moléc. l/mole	130.5	-	64.0
Tens.Superf.Dyne/cm ²	18.4/20°C	-	28.2/20°C
μ . Debye	0	-	1.5
ΔH vap. cal/g	84.1	-	78.7
Solubilité -	0.07		1.63
=	0.007	-	0.32

*: Energie de transition calculée d'après une équation empirique [39,40], elle augmente avec la polarité du solvant.

- Solubilité du solvant à 20°C dans l'eau (g/100 ml).

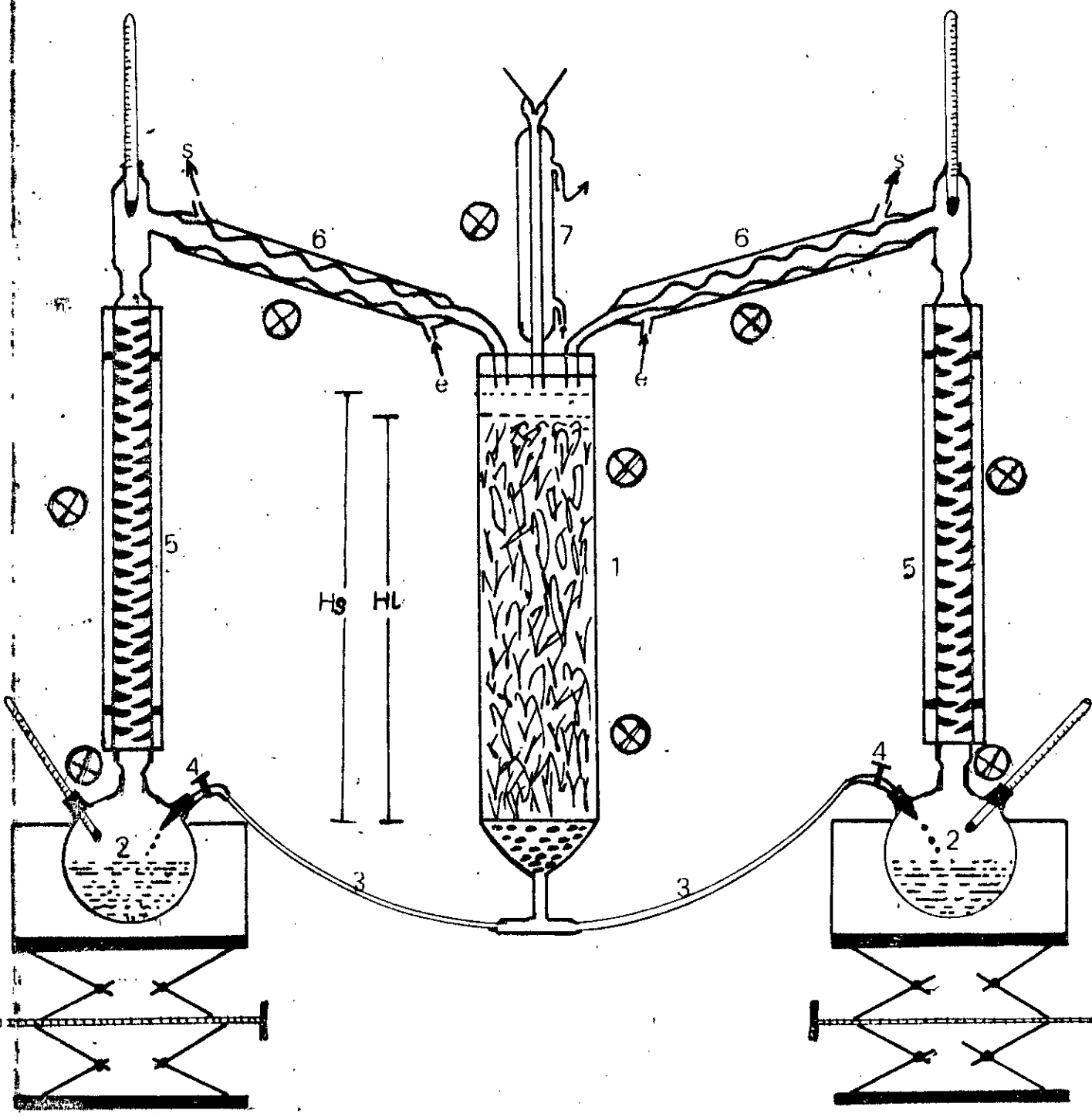
= Solubilité de l'eau à 20°C dans le solvant (g/100 ml).

II.2.2.3 Resultats expérimentaux: Discussion et interprétation.

L'étude cinétique expérimentale a été menée dans un montage faisant circuler le solvant en continu par percolation.

II.2.2.3.1: Description de l'appareillage:

Le montage décrit par la figure II.10 comprend une colonne (1) de 7 cm de diamètre remplie de matière végétale à une hauteur de lit H1 et reliée symétriquement à deux ballons de distillation (2) par l'intermédiaire de deux tubulures plastiques (3) comprenant deux vannes de réglage de débit. Les vapeurs de solvants rectifiées au niveau des colonnes (5) et condensées dans les réfrigérants (6) rejoignent la colonne à l'état de liquide pur. Pour éviter une perte en solvant, un réfrigérant de garde (7) surmonte la colonne et permet ainsi la condensation de la vapeur



⊗ Fixation obligatoire

Figure II.10: Montage d'extraction par percolation

échappante. Durant toutes nos expériences, la hauteur H_s a été gardée constante par un ajout de solvant en cas de dénivellation. Le remplissage de la colonne a été fait en respectant le même tassement.

II.2.2.3.2. Expériences préliminaires:

II.2.2.3.2.a Etablissement du régime d'extraction:

L'utilisation des équations 49 et 50 est conditionnée par un nombre de Biot infini qui en terme de transfert de masse est réalisé quand la résistance globale est réduite à la seule résistance dans la phase solide. Cette condition est généralement satisfaite dans le cas des solides microporeux (bois, roches,...) à cause de la texture cristalline compacte de telles matières. Les résultats de beaucoup de travaux menés de manière statique [41] ou dynamique par circulation de solvant [42-43] ont confirmé la faiblesse de la résistance dans le liquide devant celle du solide.

Pour réaliser les conditions hydrodynamiques permettant ce genre de transfert, le débit d'écoulement pour la percolation et l'hydromodule (rapport de la masse de bois/ volume de solvant) pour les extractions statiques ont été déterminés.

Concernant le débit d'écoulement, l'expérience a été effectuée dans une partie du montage (Fig II.10) sur une masse de bois de 100 g en utilisant la fraction 35 - 50°C. La variation du rendement en fonction du débit d'écoulement pendant un temps d'une heure (Fig II.11) révèle qu'à un débit supérieur ou égal à 35 ml/mn on atteint un pallier qui peut être interprété par l'effet négligeable exercé par la résistance externe du solvant.

La détermination de l'hydromodule correspondant aux conditions de transfert évoquées a été l'objet d'une série d'expériences menées sur la sciure de bois à l'aide de la fraction de pétrole 26 - 60°C [44] et de l'hexane [38] ainsi que sur les copeaux de bois à l'aide de l'hexane (Fig II.12a). L'ensemble des résultats peuvent être résumés par l'histogramme de la figure II.12b. Ce dernier montre que pour des hydromodules supérieurs ou égaux à 1/20 le rendement reste sensiblement constant. Ceci permet de situer l'intervalle des hydromodules satisfaisant les conditions de transfert exigées.

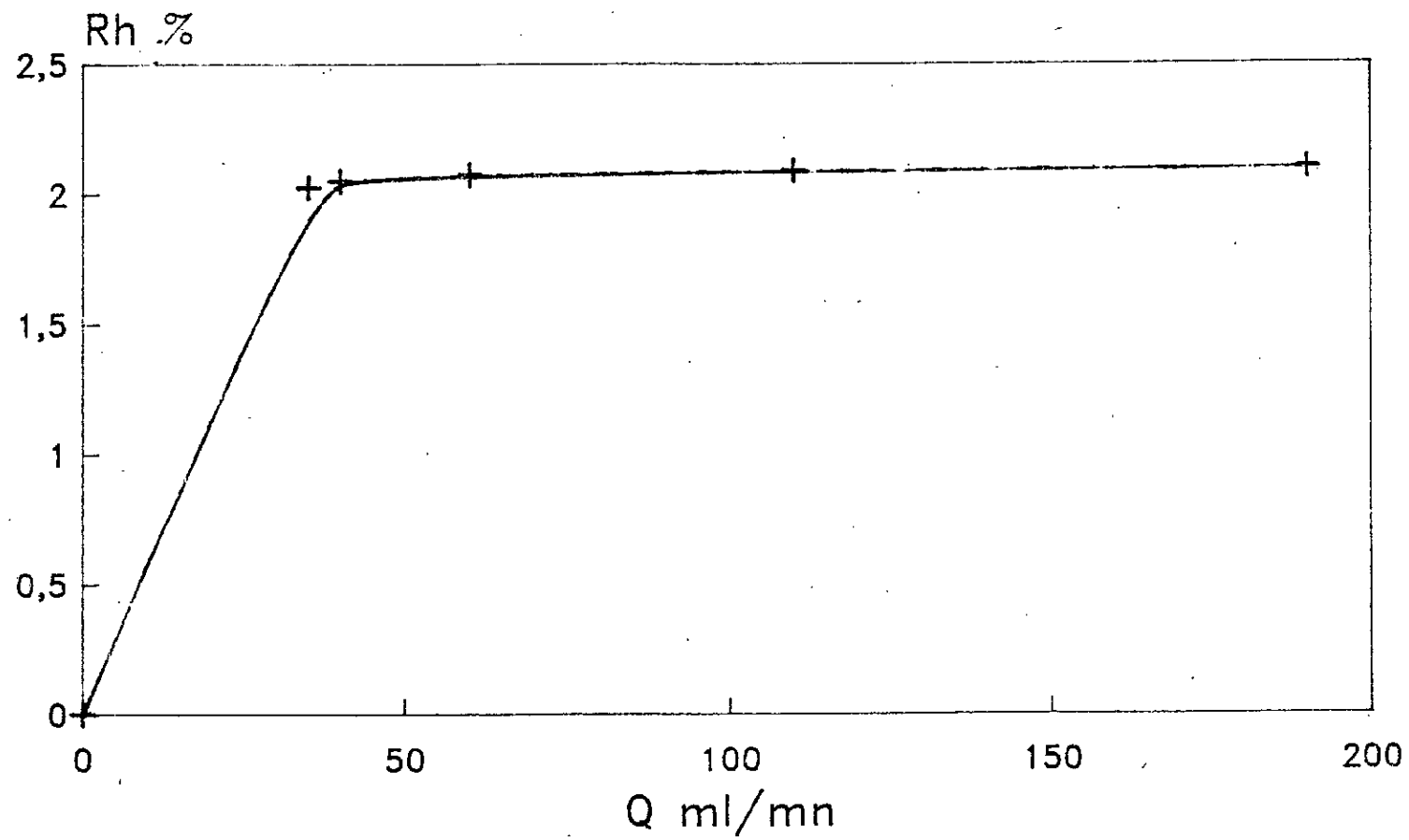


Fig II.11: Variation du rendement en concrète en fonction du débit de solvant.

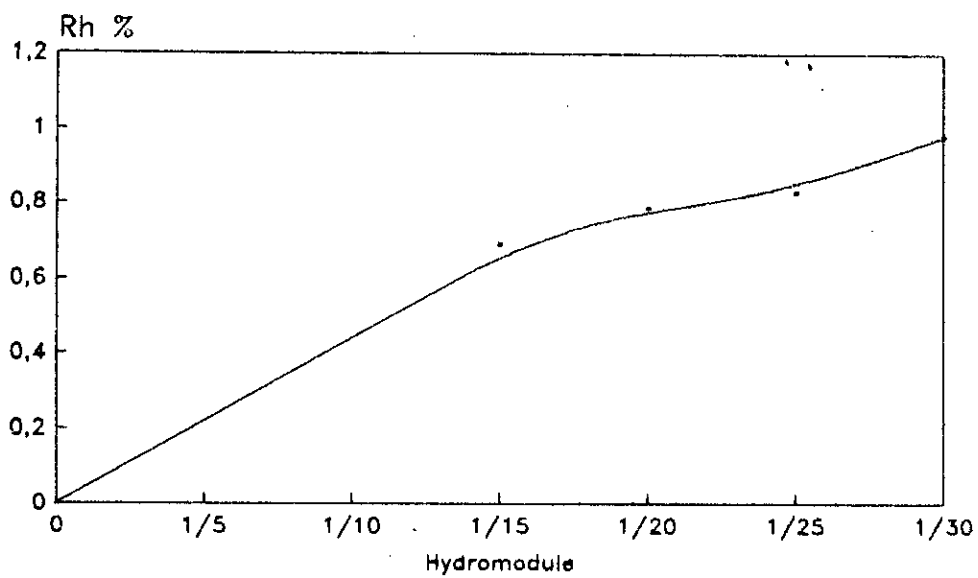


Fig II.12a: variation du rendement en fonction de l'hydromodule . Solvant: Hexane.

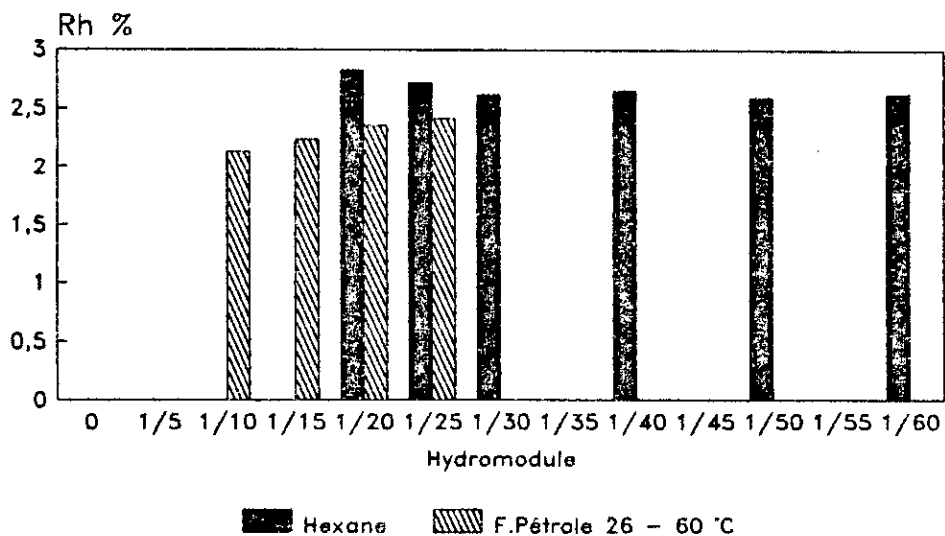


Fig II.12b: Variation du rendement en fonction de l'hydromodule pour différents solvants.

II.2.2.3.2.b Etude des différentes étapes du processus d'extraction:

L'étude des différentes étapes intervenant lors de l'extraction s'avère nécessaire pour savoir le début de l'établissement du régime diffusif stationnaire sur lequel est basé le modèle mathématique établi.

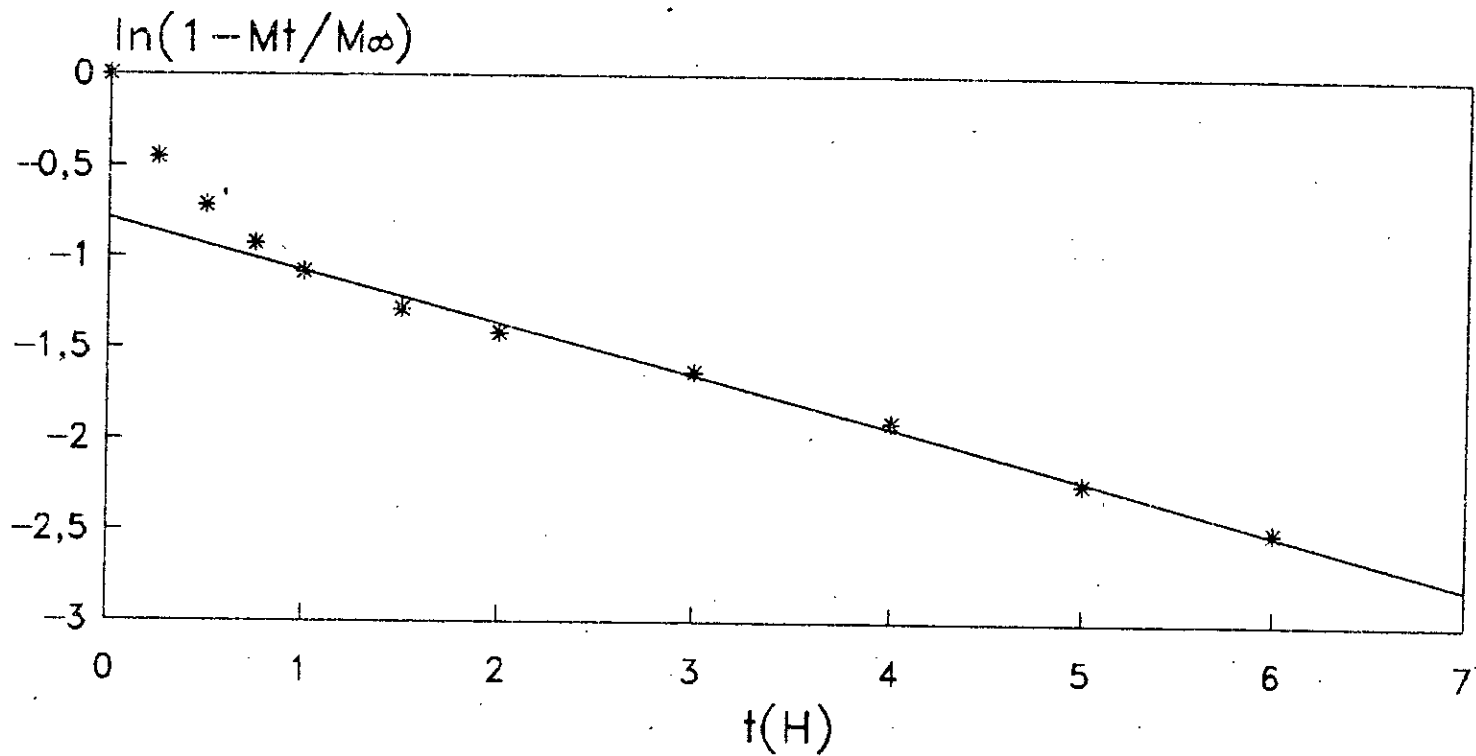
Dans ce sens, une cinétique d'extraction a été menée sur 100 g de sciure de bois à un débit d'écoulement de 40 ml/mn en utilisant la fraction de pétrole. Les résultats de cette expérience sont regroupés dans le tableau II.10 sous forme de rapport $\frac{M_t}{M_\infty}$, où M_t , M_∞ respectivement la masse extraite au temps t et au temps t_∞ . La masse à temps infini a été déduite en laissant circuler le solvant, jusqu'à récupération de ce dernier à l'état presque pur.

TAB II.10: Etudes cinétiques des étapes d'extraction

Temps (H)	M_t/M_∞	$\ln(1-M_t/M_\infty)$
0.25	0.3635	-0.4517
0.50	0.5109	-0.7150
0.75	0.6027	-0.9230
1.00	0.6598	-1.0780
1.50	0.7237	-1.2860
2.00	0.7566	-1.4130
3.00	0.8037	-1.6280
4.00	0.8509	-1.9030
5.00	0.8940	-2.2400
6.00	0.9176	-2.4960
∞	1	-

L'évolution de $\ln(1-M_t/M_\infty) = f(t)$ illustrée par la figure II.13, qui selon les lois de la diffusion est une droite [45], montre deux étapes de transfert:

- La première dure 30 mn, correspondant à la solubilisation de l'huile de surface due au prétraitement subit par le bois.
- La seconde ($t > 30$ mn) est donnée par une droite régissant la diffusion moléculaire.



* Première étape *— Deuxième étape

FIG II.13: Etude cinétique des étapes du processus d'extraction. Variation de $\ln(1 - Mt/M_\infty) = f(t)$

II.2.2.3.3 Résultats de l'étude cinétique par les trois solvants

L'étude cinétique par les trois solvants a été effectuée sur une masse de bois (copeaux) de 100 g à un débit d'écoulement de 40 ml/mn. Les valeurs enregistrées sont regroupées sous forme de rapport $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ dans le tableau II.11.

TAB II.11: Evolution du rapport $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ en fonction du temps pour l'hexane, la fraction de pétrole et le dichlorométhane.

Solvants	Hexane	F.Pétrole	Dichloro- -méthane
Temps (H)			
0.25	0.4214	0.3207	0.2961
0.50	0.6240	0.4572	0.3974
0.75	0.7117	0.6272	0.4778
1.00	0.7633	0.7251	0.5781
1.50	0.7776	0.7970	0.6865
2.00	0.8013	0.8260	0.7430
3.00	0.8267	0.8709	0.8408
4.00	0.8427	0.8810	0.8877
5.00	0.8578	0.9014	0.9222
6.00	0.8729	0.9278	0.9361
7.00	0.8869	0.9441	0.9552
∞	1.0000	1.0000	1.0000

Les conditions expérimentales des données cinétiques du tableau II.11 réunissent les conditions quant à l'application de l'équation 50 pour une ultime modélisation mathématique de la cinétique d'extraction, car le rapport entre la masse de bois fixe et la quantité de solvant circulée tend vers zéro; d'où $\lambda \rightarrow \infty$. Néanmoins, l'utilisation de pareille équation nécessite la détermination de ces paramètres fondamentaux à savoir dans ce cas le coefficient d'équilibre solide/liquide et le coefficient de diffusion.

II.2.2.3.4 Détermination des paramètres du modèle:

II.2.2.3.4.a Coefficient d'équilibre solide liquide:

Il exprime le partage de la concentration du soluté diffusant entre la phase solide et la phase liquide. Pour sa détermination expérimentale, on a procédé de la façon suivante:

Du bois a été épuisé par extraction continu pendant un temps suffisamment long. A partir des concrètes extraites, on a préparé

des solutions de concentration connue C_0 . Elles sont mises en contact avec des masses de bois égales. Après équilibre, les différentes solutions sont distillées afin de déterminer la concentration d'équilibre C^* .

Soient:

m : La masse de bois vidé utilisé = 5 g.

C_0 : Concentration initiale g/ml

C^* : Concentration d'équilibre g/ml

v : Volume de solvant utilisé = 100 ml

\bar{X} : Teneur d'équilibre dans le solide g soluté /g solide

\bar{Y} : Teneur d'équilibre dans le liquide g soluté/ g solvant

Les teneurs d'équilibre sont données par:

$$\bar{X} = \frac{v(C_0 - C^*)}{m}$$

$$\bar{Y} = \frac{C^*}{\rho}$$

Les résultats des différentes expériences sont réunis dans le tableau II.12.

TAB II.12: Données d'équilibre des trois solvants.

	$C_0 \cdot 10^2$	$C^* \cdot 10^2$	$\bar{X} \cdot 10^2$	$\bar{Y} \cdot 10^2$
Hexane	0.4880	0.3463	2.830	0.525
	0.8090	0.6590	3.000	1.000
	1.0890	0.8508	4.760	1.290
	1.6020	1.1603	8.830	1.760
F.Pétrole	0.2063	0.1800	0.526	0.290
	0.2783	0.2346	0.874	0.378
	0.3521	0.2346	1.030	0.484
	0.4070	0.3059	2.020	0.493
	0.4866	0.3522	2.600	0.568
	0.5535	0.4415	2.240	0.712
Dichloro- méthane	0.3260	0.2505	1.510	0.187
	0.6511	0.6142	0.738	0.460
	1.0280	0.8781	3.000	0.658
	1.2420	1.0544	3.750	0.790
	1.0371	0.9285	2.180	0.696

La représentation graphique $\bar{X} = f(\bar{Y})$ est donnée par les courbes des figures II.14a,b,c. Lors de nos expériences, la variation de la concentration est si faible à cause du grand débit ou du grand hydromodule que le coefficient d'équilibre α est représenté par la pente de la droite $\bar{X} = \alpha \cdot \bar{Y}$ au voisinage de zéro, car la courbe peut être approchée par la tangente à l'origine.

Les coefficients d'équilibre évalués à partir des différents tracés sont égaux à:

Hexane	$\alpha = 2$	Fig II.14a
F.Pétrole	$\alpha = 1.50$	Fig II.14b
Dichlorométhane	$\alpha = 2.88$	Fig II.14c

II.2.2.3.4.b Coefficient de diffusion:

Les expériences ayant permis la détermination du coefficient de diffusion ont été effectuées par voie statique en ayant dans ce cas une valeur de λ finie. On procède à des prélèvements de petit volume à différents temps et qui sont remplacés par l'ajout du même volume de solvant frais afin de garder un hydromodule constant. Ce dernier étant choisi de façon à obéir à la condition du régime de transfert contrôlé par la phase solide (hydromodule supérieur ou égal à 1/20).

Les conditions opératoires pour les trois solvants sont réunies dans le tableau II.13.

TAB II.13: Conditions opératoires pour la détermination des coefficients de diffusions .

Solvants	Hexane	F.Pétrole	Dichloro- -méthane
Paramètres			
masse G (g)	30	25	30
volume L (ml)	750	600	800
$\lambda = \rho L / \alpha \cdot G$	8.23	9.92	12.34
μ_1	1.649	1.632	1.632
μ_2	4.742	4.714	4.736

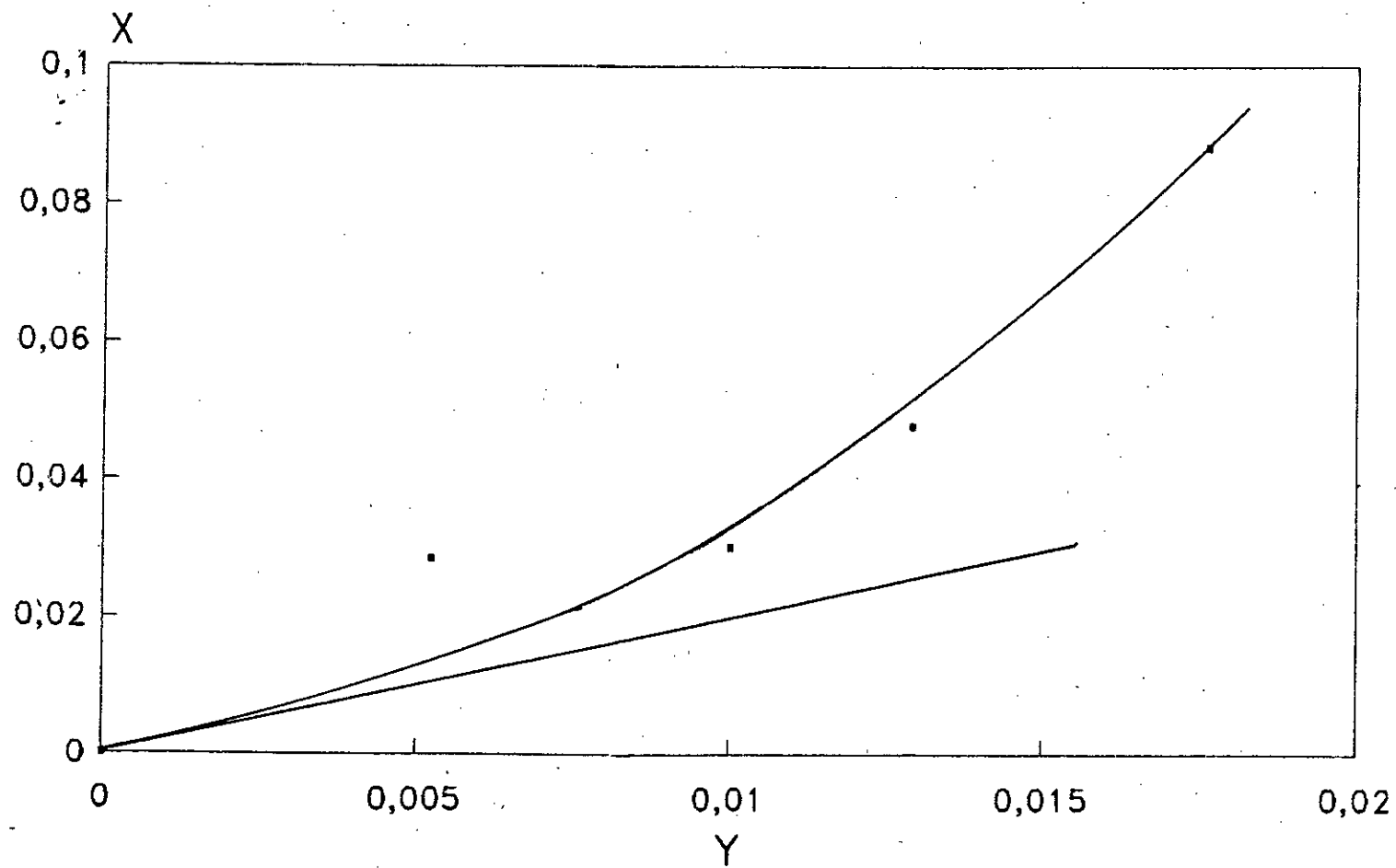


Fig II.14a: Courbe d'équilibre
Solvant: Hexane

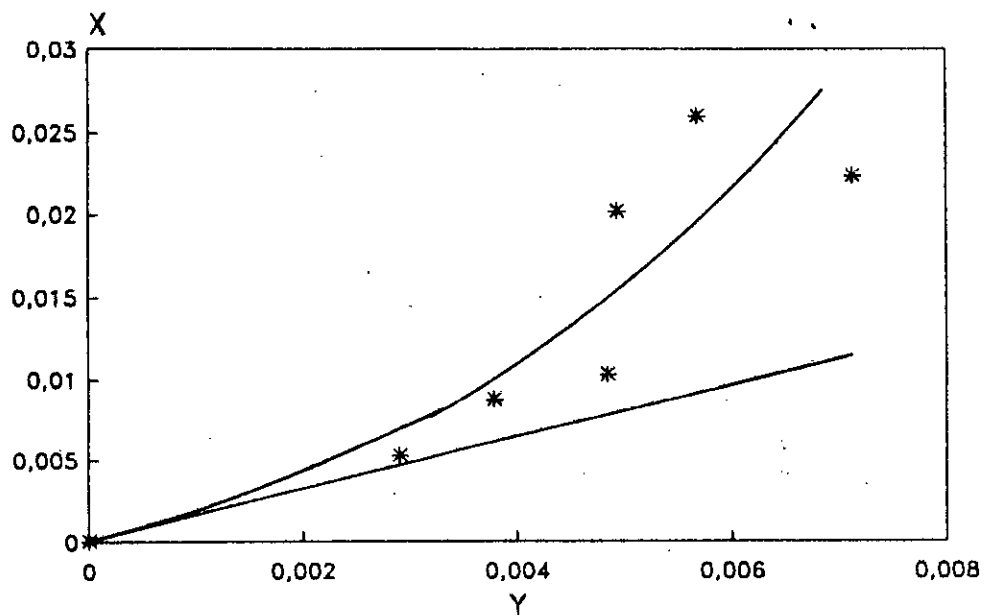


Fig II.14.b: Courbe d'équilibre.
solvant: F.Pétrole 35-50°C.

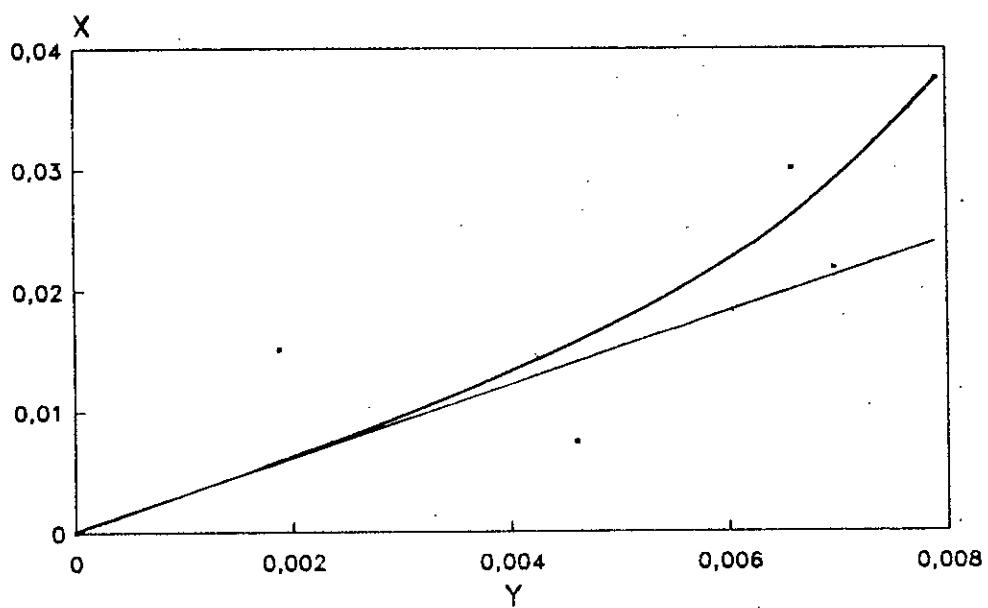


Fig II.14.c: Courbe d'équilibre.
Solvant: Dichlorométhane.

Où μ_1 et μ_2 sont solutions de l'équation caractéristique (Eq. 45) données dans le cas d'un plan ($\nu = 1$) par:

$$\operatorname{tg} \mu_n - \lambda \cdot \mu_n = 0. \quad (\text{Eq. 59})$$

Ces solutions sont tabulées sous forme d'abaque ainsi que celles de l'équation $f(x) = e \cdot \operatorname{erfc} x$ en annexe 2.

Les données du tableau II.13 permettent de tracer $1 - \frac{Mt}{M_{\infty}} = f(\sqrt{\tau})$ en utilisant l'équation 56 et les deux premiers termes de l'équation 49 pour $\nu = 1$.

Ces équations sont données par dans ces conditions par:

Hexane: $1 - \frac{Mt}{M_{\infty}} = 0.785 \exp(-2.719 \cdot \tau) + 0.0991 \exp(-22.48 \cdot \tau)$
 temps grand Eq. 60

temps court $1 - \frac{Mt}{M_{\infty}} = 9.237 \cdot e \cdot \operatorname{erfc} \frac{\sqrt{\tau}}{8.237} - 8.237$ Eq. 61

F. Pétrole: $1 - \frac{Mt}{M_{\infty}} = 0.80 \exp(-2.64 \cdot \tau) + 0.11 \exp(-22.42 \cdot \tau)$ Eq. 62
 temps grand

temps court $1 - \frac{Mt}{M_{\infty}} = 10.92 e \cdot \operatorname{erfc} \frac{\sqrt{\tau}}{9.92} - 9.92$ Eq. 63

Dichlorométhane:

temps grand $1 - \frac{Mt}{M_{\infty}} = 0.84 \exp(-2.46 \cdot \tau) + 0.096 \exp(-22.2 \cdot \tau)$ Eq. 64

temps court $1 - \frac{Mt}{M_{\infty}} = 13.34 e \cdot \operatorname{erfc} \frac{\sqrt{\tau}}{12.34} - 12.34$ Eq. 65

Ces équations tracées comme indiqué au II.1.6.1.2.b sont illustrées par les figures II.15a;b;c (les deux équations pour les temps court et grand sont représentées en fonction de $\sqrt{\tau}$ en utilisant la même échelle).

A l'aide de ces courbes et à partir des valeurs de $1 - \frac{Mt}{M_{\infty}}$ obtenues expérimentalement pour l'étude cinétique (Tab II.14), les valeurs de τ peuvent être lues pour chaque temps t .

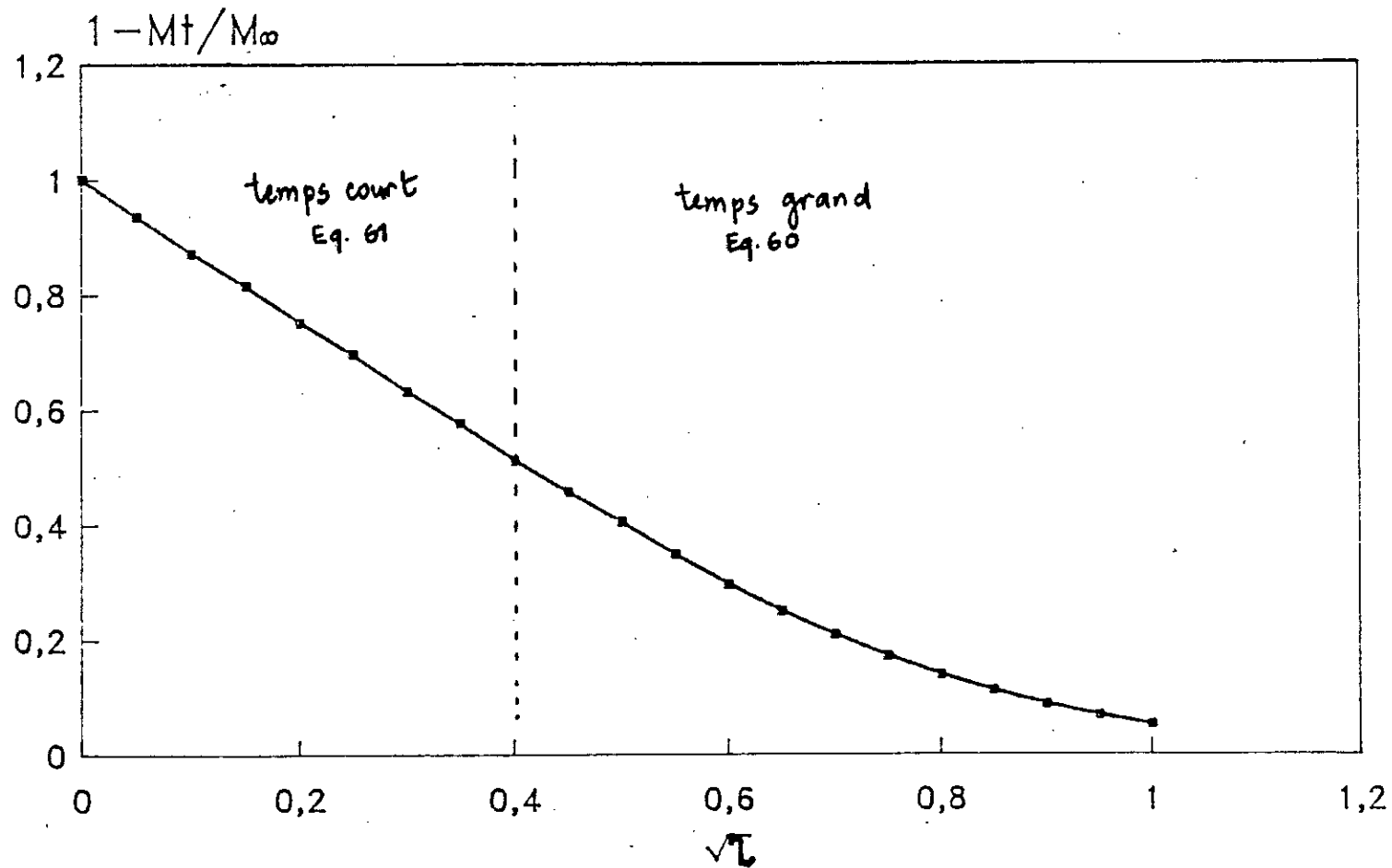


Fig II.17a: Variation de $1 - M_t/M_\infty = f(\sqrt{t})$
 Solvant: Hexane

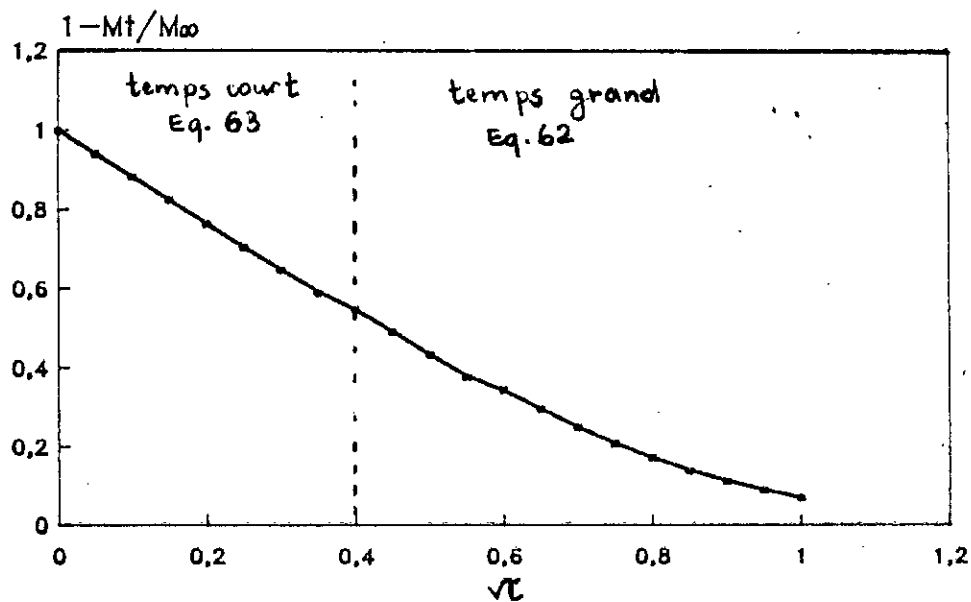


Fig II.15c: Variation $1-Mt/M_{\infty}=f(\sqrt{t})$
Dichlorométhane

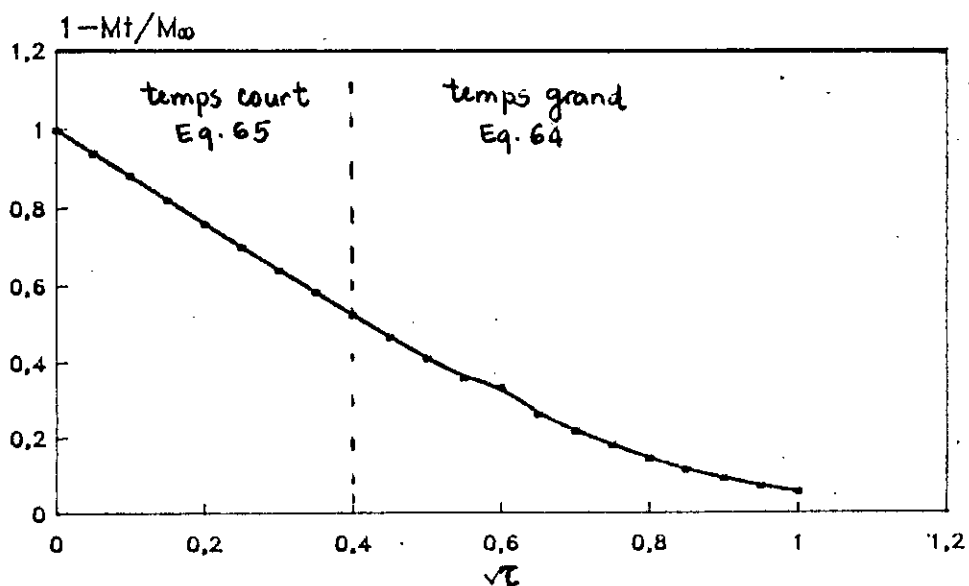


Fig II.15b: Variation de $1-Mt/M_{\infty}=f(\sqrt{t})$
Solvant: F.Pétrole

TAB II.14: Données cinétiques pour la détermination du coefficient de diffusion exprimées sous forme de $1 - \frac{M_t}{M_{\infty}}$

Solvants Temps (H)	Hexane	F.Pétrole	Dichloro- méthane
0.083	0.667	0.464	0.615
0.16	0.634	0.450	0.576
0.25	0.584	0.409	0.515
0.50	0.467	0.382	0.486
0.75	0.450	0.340	0.400
1.00	0.390	0.278	0.307
1.50	0.334	0.216	0.161
2.00	0.234	0.153	0.130
3.00	0.133	0.048	0.084
∞	0.000	0.000	0.000

Les valeurs de τ tirées sont regroupées dans le tableau II.15.

TAB II.15: Variation de τ en fonction du temps

Solvants Temps (H)	Hexane	F.Pétrole	Dichloro- méthane
0.08	0.0729	0.2040	0.1080
0.16	0.0885	0.2160	0.1314
0.25	0.1156	0.2500	0.1764
0.50	0.1914	0.2670	0.2000
0.75	0.2070	0.3220	0.2860
1.00	0.2570	0.3969	0.4030
1.50	0.3108	0.4900	0.6720
2.00	0.4356	0.6320	0.7569
3.00	0.6560	1.0000	0.9400

La représentation des points $\tau = f(t)$ illustrée par les figures II.16 a,b,c montrent des droites obtenues par interpolation linéaire des points expérimentaux. Ces droites ne passent pas par l'origine à cause de l'étape de solubilisation qui précède l'établissement du régime diffusionnel stationnaire. La pente de chaque droite représente le rapport $\frac{4 D_s}{e^2}$.

Les valeurs du coefficient de diffusion estimées pour chaque solvant sont données dans le tableau II.16.

TAB II.16: Coefficients de diffusion estimés pour les trois solvants.

Solvants	Hexane	F.Pétrole	Dichlorométhane
$D_s \cdot 10^{12} \text{ m}^2/\text{s}$	1.16	1.71	2.43

Ces valeurs sont similaires à celles estimées pour les grains de tung [46], de café [47] et les rhizomes de gingembre [48].

II.2.2.3.4.c Modélisation de la cinétique d'extraction:

La détermination du coefficient de diffusion permet maintenant d'écrire sous une forme explicite l'équation 50 qui servira de modèle mathématique des données cinétiques du tableau II.11.

On se limite à trois termes d'exponentiels correspondant à trois valeurs de μ_n ($n = 1, 2, 3$) pour $\lambda = \infty$ solutions de l'équation 59

(annexe 2). L'équation 50 s'écrit dans ces conditions pour les trois solvants:

Hexane:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - 0.81 \exp(-1.27 \cdot 10^{-4} \cdot t) - 0.09 \exp(-1.144 \cdot 10^{-3} \cdot t) - 0.032 \exp(-3.18 \cdot 10^{-3} \cdot t). \quad \text{Eq.66}$$

F.Pétrole:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - 0.81 \exp(-1.875 \cdot 10^{-4} \cdot t) - 0.09 \exp(-1.687 \cdot 10^{-3} \cdot t) - 0.032 \exp(-4.69 \cdot 10^{-3} \cdot t). \quad \text{Eq.67}$$

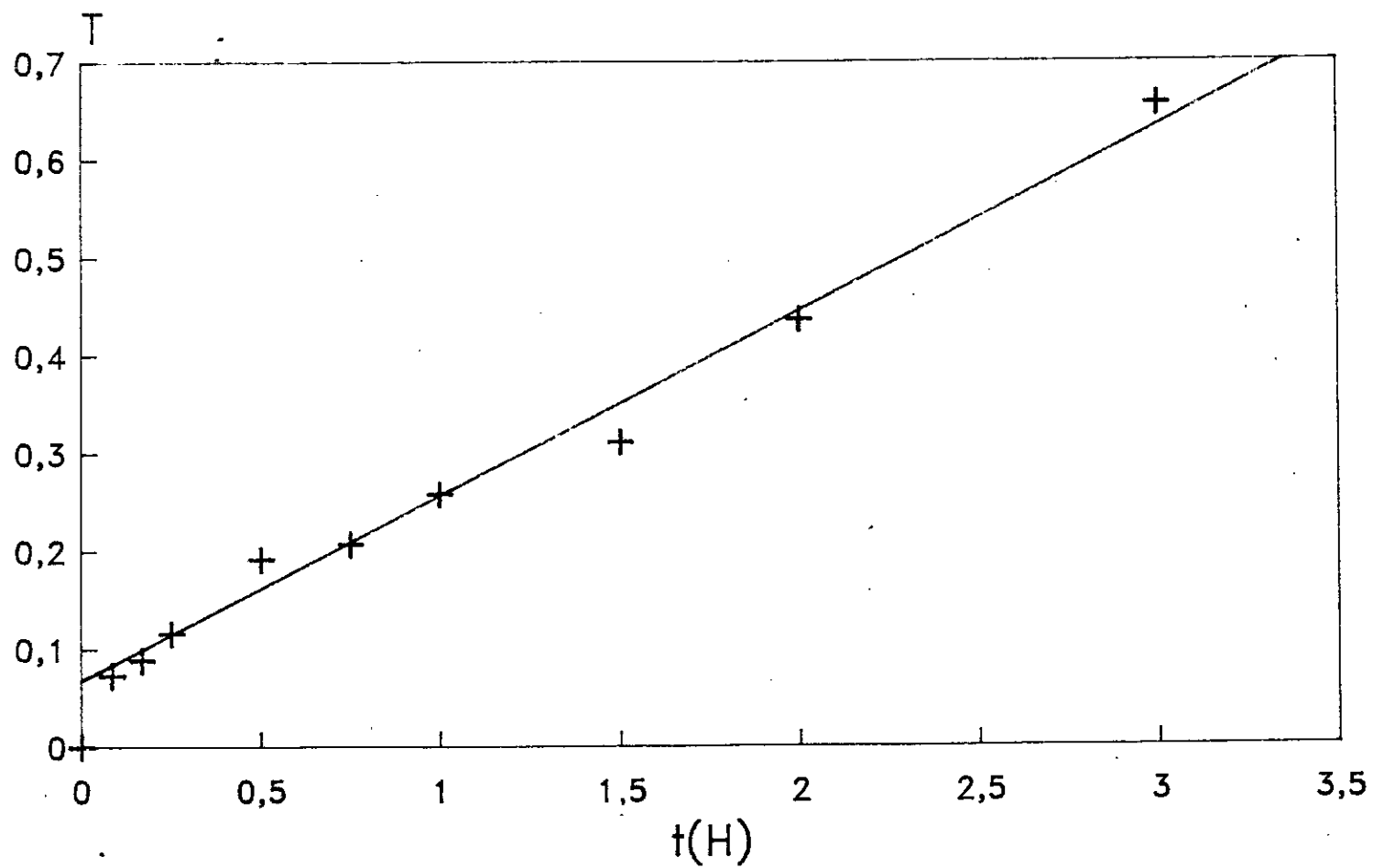


Fig II.16a: Variation de $T = f(t)$
Solvant: Hexane

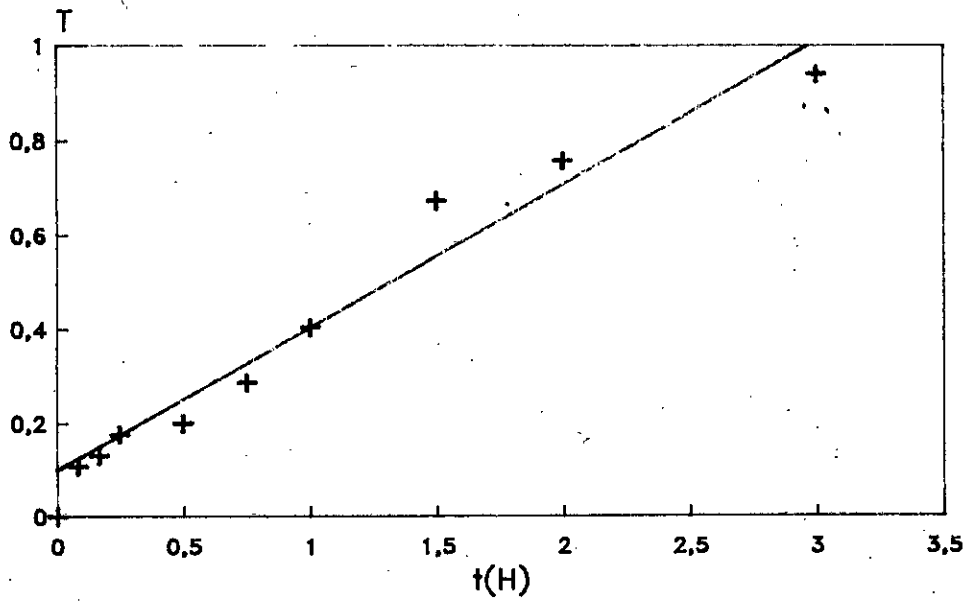


Fig II.16c: Variation de $T = f(t)$
Solvant: Dichlorométhane

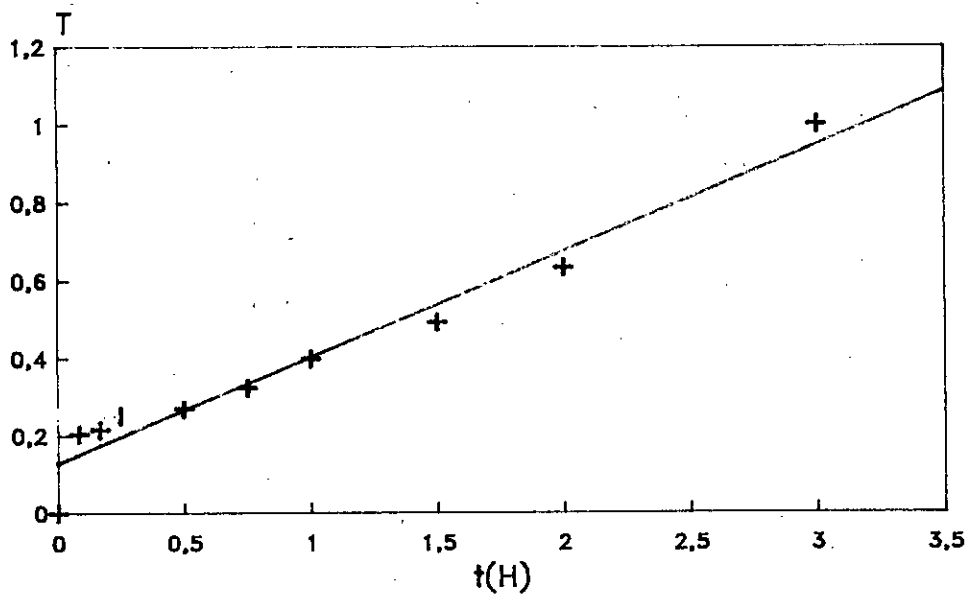


Fig II.16b: Variation de $T = f(t)$
Solvant: F.Pétrole

Dichlorométhane:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - 0.81 \exp(-2.66 \cdot 10^{-4} \cdot t) - 0.09 \exp(-2.4 \cdot 10^{-3} \cdot t) - 0.032 \exp(-6.66 \cdot 10^{-3} \cdot t) \quad \text{Eq.68}$$

Où le temps t , est exprimé en secondes.

L'estimation du modèle se fait en représentant sur le même graphique ces équations théoriques avec les données expérimentales correspondantes (TAB II.11).

Cette modélisation illustrée par les figures II.17a,b,c montre que l'équation du modèle représente avec une bonne approximation les points expérimentaux (l'écart maximal entre points théoriques et expérimentaux $\leq 30\%$. Les opérations de transfert de masse tolèrent jusqu'à une déviation $\leq 30\%$).

Néanmoins, l'écart notable au début de la cinétique entre les valeurs expérimentales et théoriques est dû principalement à l'huile de surface qui diffuse rapidement, or le modèle décrit un phénomène diffusionnel stationnaire.

En outre, la valeur moyenne du coefficient de diffusion ne peut convenir à toutes les étapes de l'extraction, vu la variation de la concentration souvent importante entre le début et la fin de l'opération. Certains auteurs [46] proposent une variation exponentielle du coefficient de diffusion en fonction de la concentration. En examinant les trois figures, on constate que l'écart entre les points expérimentaux et théoriques est positif, mais il est plus important pour l'hexane par rapport à la fraction de pétrole. Pour le dichlorométhane, il devient négatif. Ceci a pour origine probable la nature chimique du solvant (paramètre de solubilité) qu'il faudrait faire intervenir dans l'équation du modèle [49].

Pour les temps proches de zéro, le modèle est représenté par une série infinie. L'équation du modèle peut être réduite à un seul terme pour un temps supérieur à une heure sans altérer la précision.

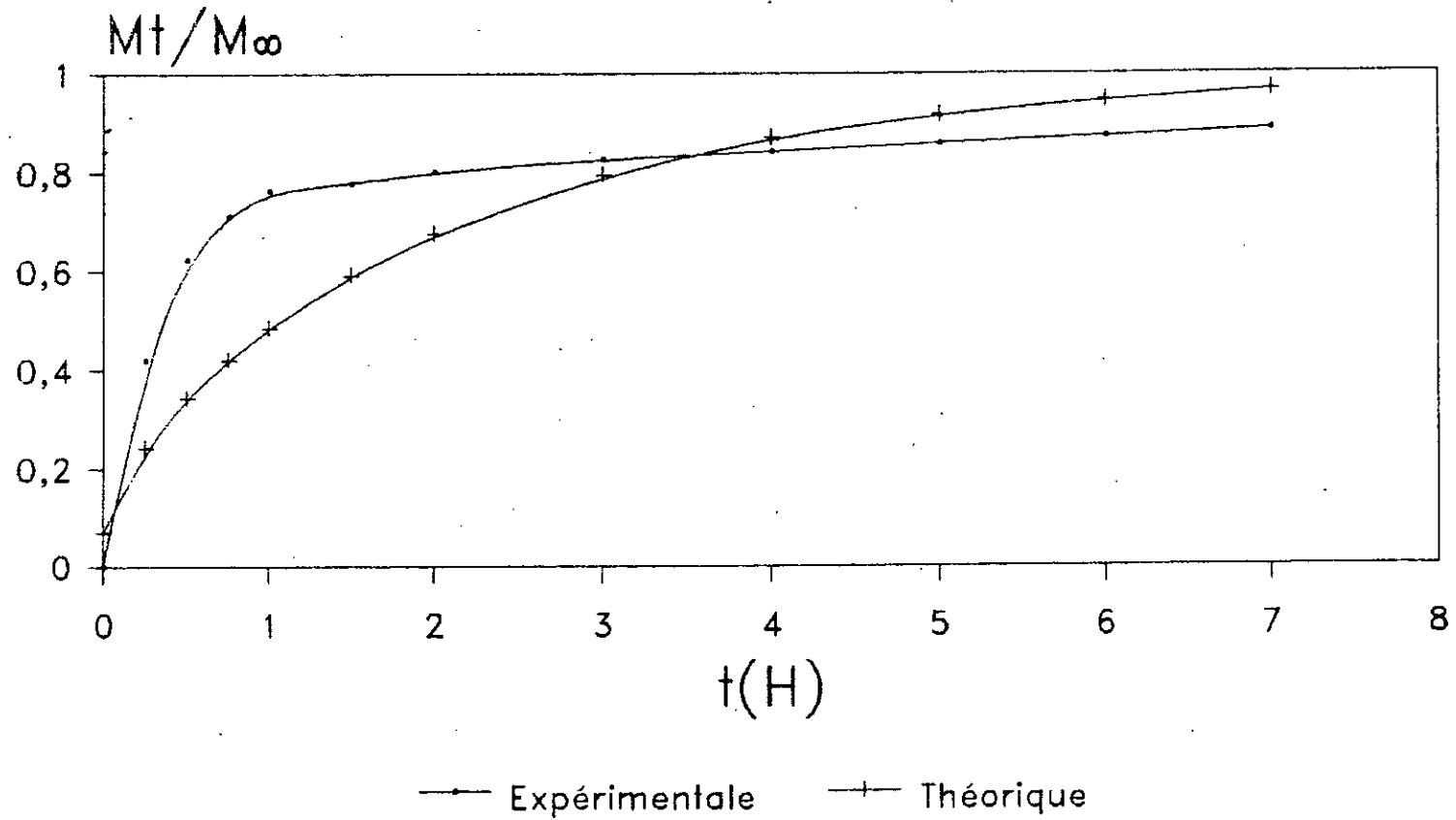


Fig II.17a: Modélisation de la cinétique d'extraction de la concrète par l'hexane

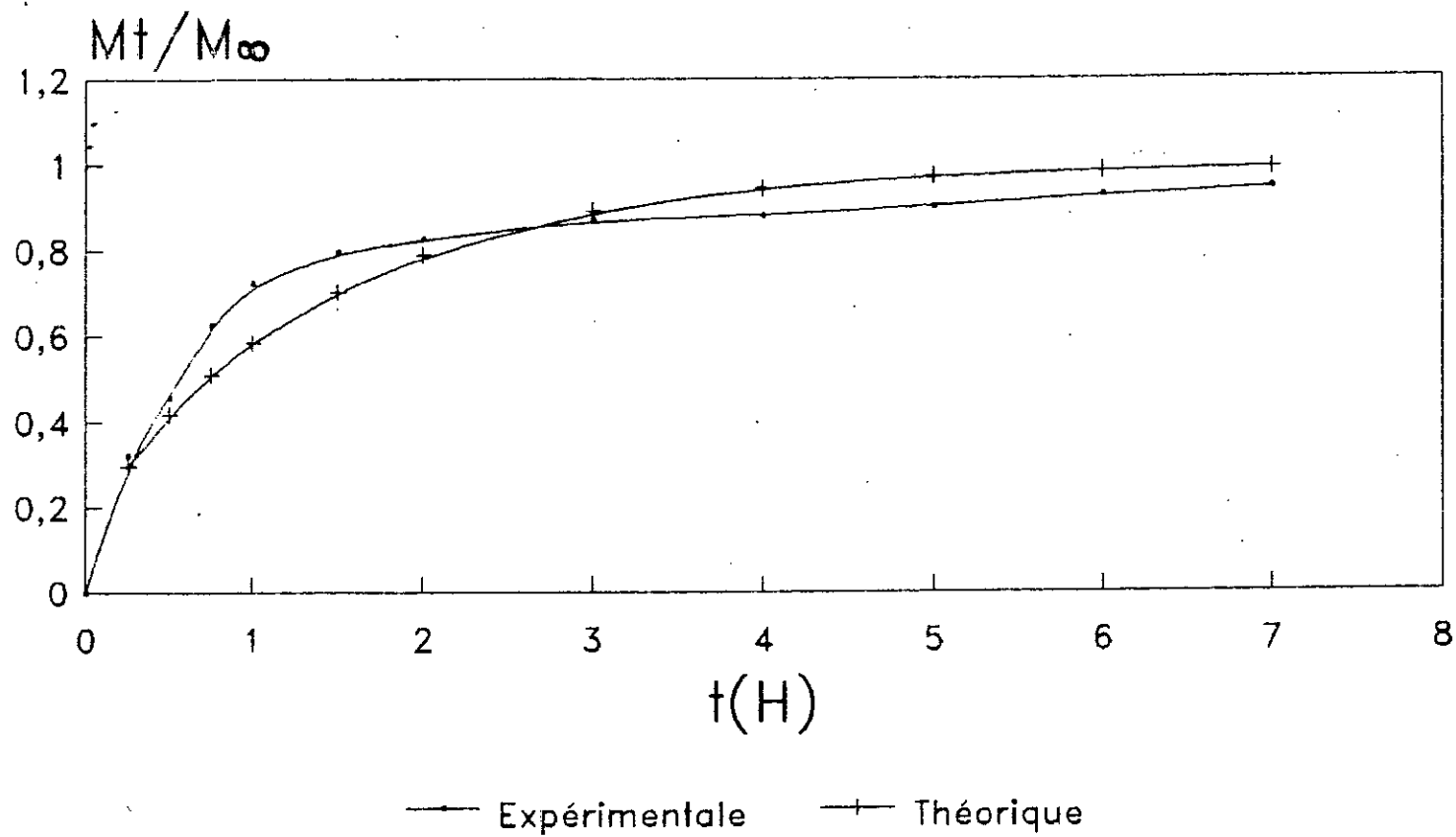


Fig II.17b: Modélisation de la cinétique d'extraction de la concrète par la fraction de pétrole

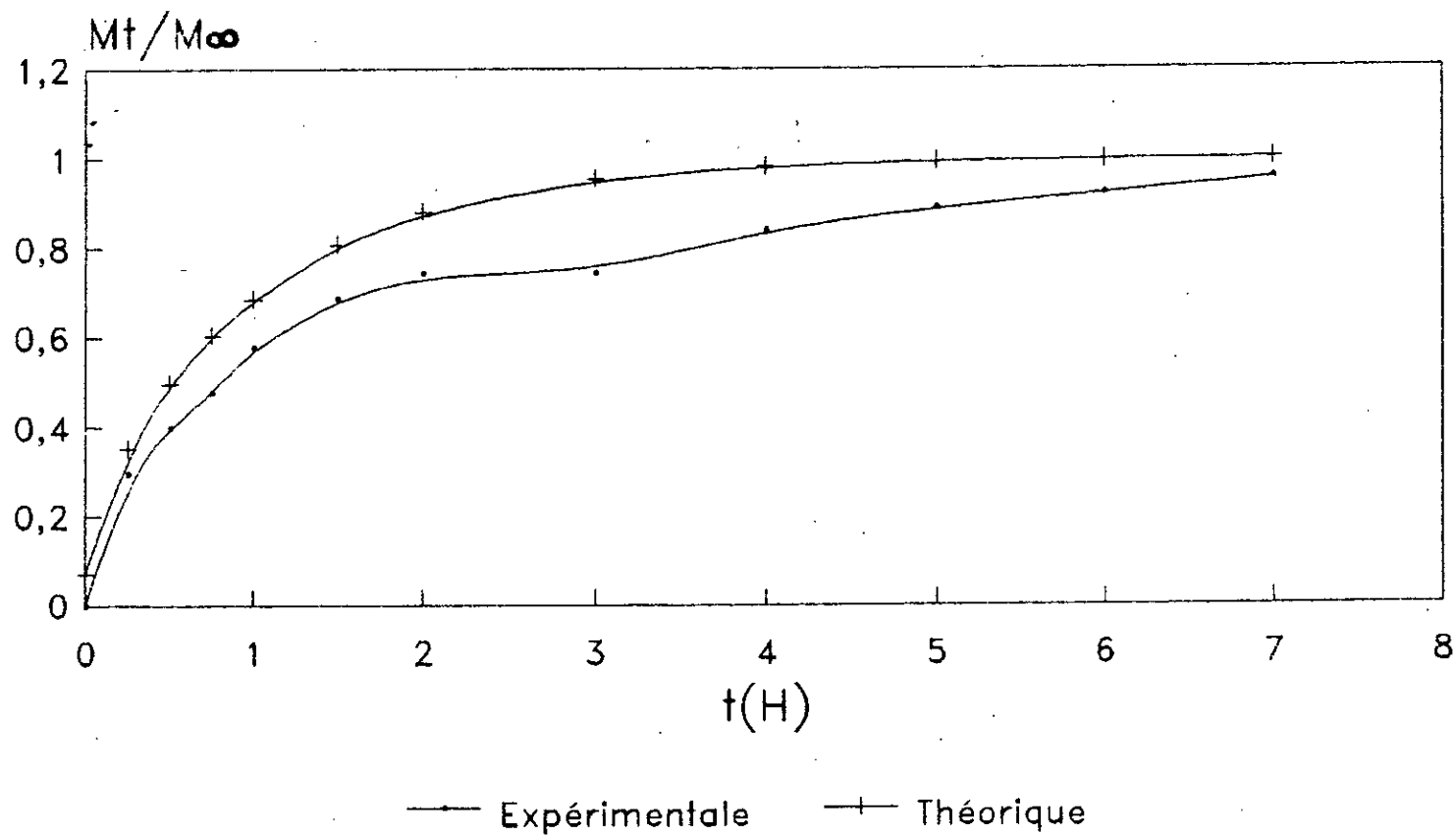


Fig II.17c: Modélisation de la cinétique d'extraction de la concrète par le dichlorométhane

Parmi d'autres paramètres qui influencent l'extraction par solvant figure la température. Cette propriété agit directement sur la viscosité elle même reliée à la diffusivité.

II.2.2.3.5 Etude de la cinétique d'extraction à température élevée:

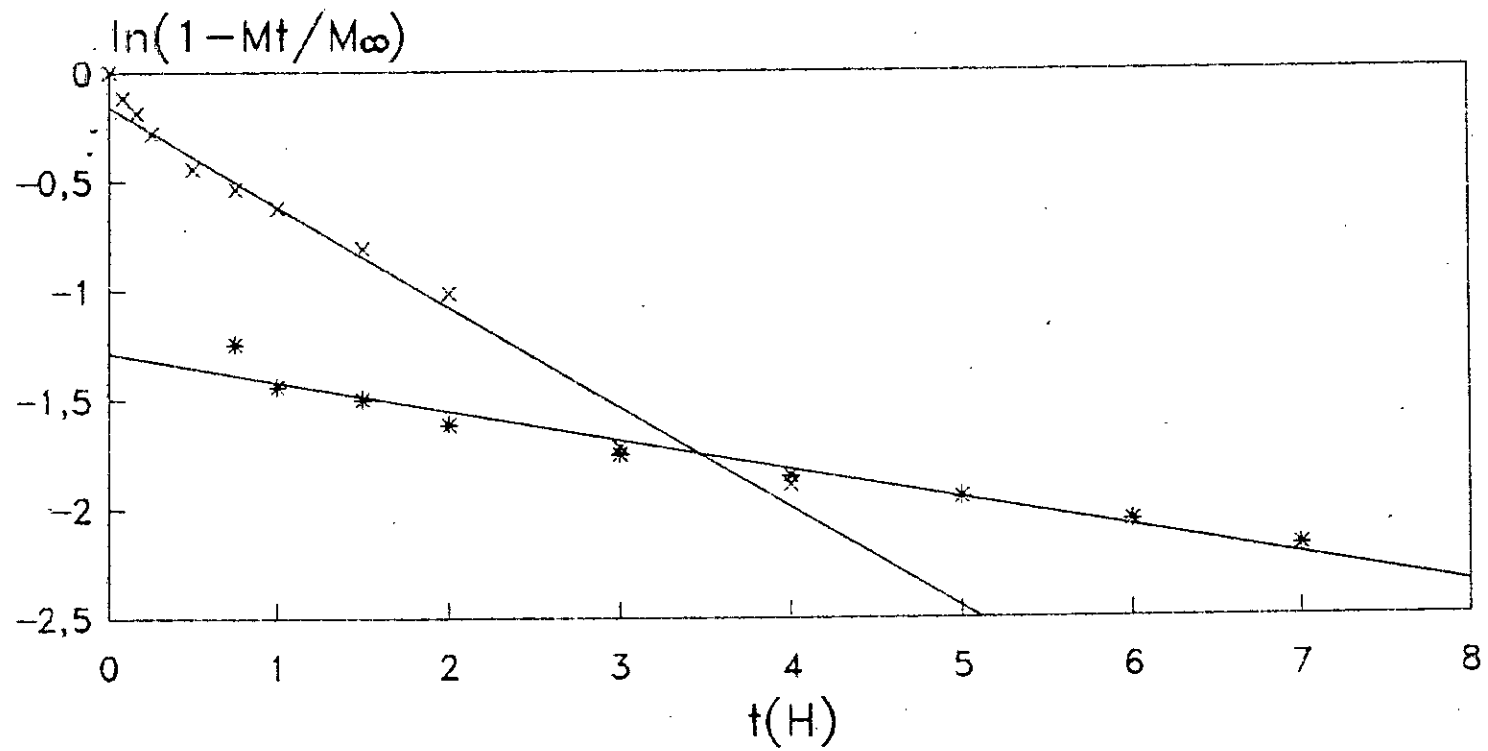
Cette expérience a été effectuée sur une masse de bois de 30 g à un débit d'hexane de 40 ml/mn. Pour permettre d'effectuer l'expérience à température élevée, la colonne du montage de la figure II.10 a été remplacée par une autre à double paroi, permettant ainsi de faire circuler de l'eau chaude provenant d'un bain marie. La température de l'expérience a été fixée à 40°C. Les résultats de cette étude cinétique menée pour un temps de 4 heures sont regroupés sous forme d'un rapport $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ dans le tableau II.17 .

TAB II.17: Variation de $\frac{M_t}{M_{\infty}}$ en fonction du temps à 40°C

Temps (H)	$\frac{M_t}{M_{\infty}}$
0.08	0.1110
0.16	0.1698
0.25	0.2446
0.50	0.3587
0.75	0.4150
1.00	0.4640
1.50	0.5543
2.00	0.6360
3.00	0.8210
4.00	0.8490
∞	1.0000

La représentation de $\ln(1 - \frac{M_t}{M_{\infty}})$ en fonction du temps (Fig II.18) permet d'estimer la valeur d'un coefficient K à partir de la pente de la droite.

En supposant que les conditions hydrodynamiques d'un régime de transfert externe sont réunies, l'équation 50 peut être utilisée pour modéliser les données cinétiques du tableau II.17. Pour un temps supérieur ou égal à une heure, l'équation 50 se réduit à:



—x— Extraction 40°C —*— Extraction 25°C

FIG II.18: Influence de la température sur la cinétique d'extraction. Variation de $\ln(1 - Mt/M_\infty) = f(t)$

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - 0.81 \exp(-K.t).$$

où $K = \mu_1^2 \cdot \frac{4.D_s}{2}$, μ_1 est solution de l'équation 59.

Les résultats de l'étude cinétique à 40 °C et 25 °C sont représentés sous forme de $\ln(1 - \frac{M_t}{M_{\infty}}) = f(t)$ sur la figure II.18. Pour des temps supérieurs ou égaux à une heure, le rapport des pentes des deux droites n'est autre que le rapport des coefficients de diffusion à 40 °C et 25 °C respectivement.

D'après la figure II.18:

$$\frac{D_s 40^\circ\text{C}}{D_s 25^\circ\text{C}} = 2.31 \quad D_s 40^\circ\text{C} = 2.68 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Cette augmentation du coefficient de diffusion est due principalement à:

- Une diminution de la viscosité entraînant une diffusion rapide. Certains travaux [50] effectués sur les graines de soja ont permis de corrélérer la diffusivité en fonction du produit de la viscosité du soluté et du solvant.
- La dénaturation du tissu végétal qui subit dans ce cas un gonflement plus important.

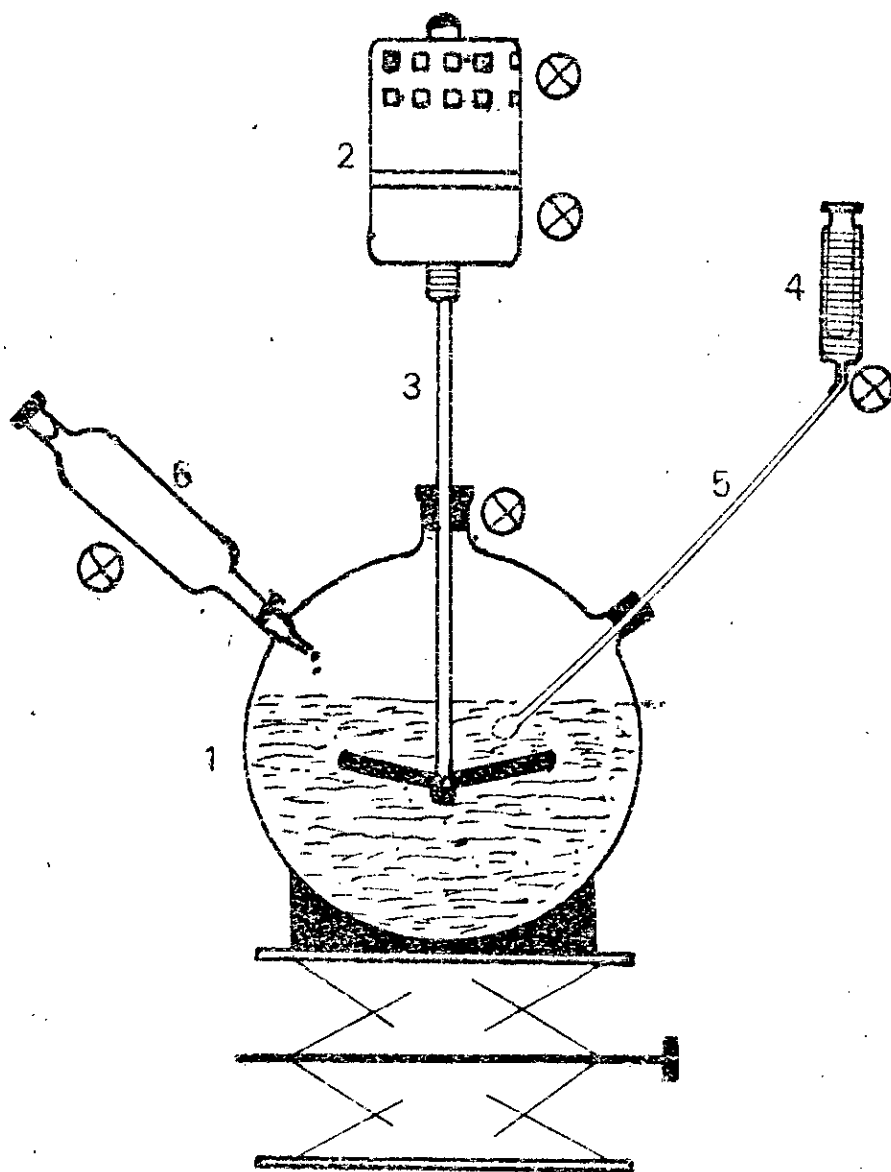
II.2.2.3.6 Application du modèle pour la forme sphérique:

Le bois utilisé est sous forme de poudre recueillie entre deux tamis de maille 0.5 - 0.7 mm, soit un diamètre moyen de 0.6 mm. Avant d'entamer l'étude cinétique, nous nous sommes intéressés à la détermination de quelques propriétés physiques à savoir le poids spécifique et le volume de solvant retenu par unité de masse de la poudre à l'équilibre. Les deux valeurs estimées sont:

$$\rho_s = 0.1 \text{ g/cm}^3$$

$$V_r = 4.66 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

Les différentes expériences ont été effectuées par agitation mécanique en utilisant l'hexane dans le montage de la figure II.19. Il comprend un ballon tricol 1 contenant la poudre à extraire, l'agitation est réalisée grâce à un moteur 2 par l'intermédiaire de la tige 3. Les prélèvements cinétiques se font



⊗ Fixation obligatoire

Figure II.19: Montage d'extraction par agitation mécanique

par une seringue 4 reliée par une tubulure 5. Les volumes prélevés sont compensés par l'ajout d'une quantité similaire provenant d'une ampoule à brome 6.

II.2.2.3.6 Etude cinétique et modélisation:

Pour établir les conditions de transfert de masse favorable à l'utilisation de l'équation 49 pour $\nu = 3$, on a été amené à l'étude de la variation du rendement d'extraction en fonction de la vitesse d'agitation en maintenant un hydromodule de 1/20.

Les résultats de cette expérience donnée par la figure II.20 montre qu'en dépassant une vitesse de 100 tr/mn, la résistance au transfert dans le liquide est pratiquement négligeable.

Dans ces conditions d'échanges de masse, la cinétique d'extraction réalisée par prélèvements instantanés a été effectuée sur une masse de bois de 30 g et un volume de solvant de 600 ml à une vitesse d'agitation de 300 tr/mn.

Pour la modélisation mathématique, on opte pour deux hypothèses différentes:

1^{er} cas: On suppose et de façon similaire au cas des copeaux que la totalité de l'huile se trouve à l'état libre.

Le modèle est régi par l'équation 45 pour $\nu = 3$, où μ_n est solution de l'équation caractéristique 47 donnée dans ce cas par l'expression:

$$\operatorname{tg} \mu_n = \frac{3 \mu_n}{(3 + \lambda \mu_n)^2} \quad (\text{solutions données en annexe 2}).$$

En se limitant à trois termes d'exponentiels, dans les conditions opératoires suivantes :

masse de bois = 30 g, $V_l = 460$ ml, $\alpha = 2$, $D_s = 1.16 \cdot 10^{-12}$ m²/s
rayon des sphères = 0.3 mm, $\lambda = 5.05$, à cette valeur de λ

correspondent trois valeurs de μ_n : $\mu_1 = 3.317$, $\mu_2 = 6.374$,
 $\mu_3 = 9.493$.

L'équation 49 s'écrit alors:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - (0.564 \exp(-1.417 \cdot 10^{-4} \cdot t) + 0.163 \exp(-5.236 \cdot 10^{-4} \cdot t) + 0.075 \exp(-1.16 \cdot 10^{-3} \cdot t)). \quad \text{Eq.69}$$

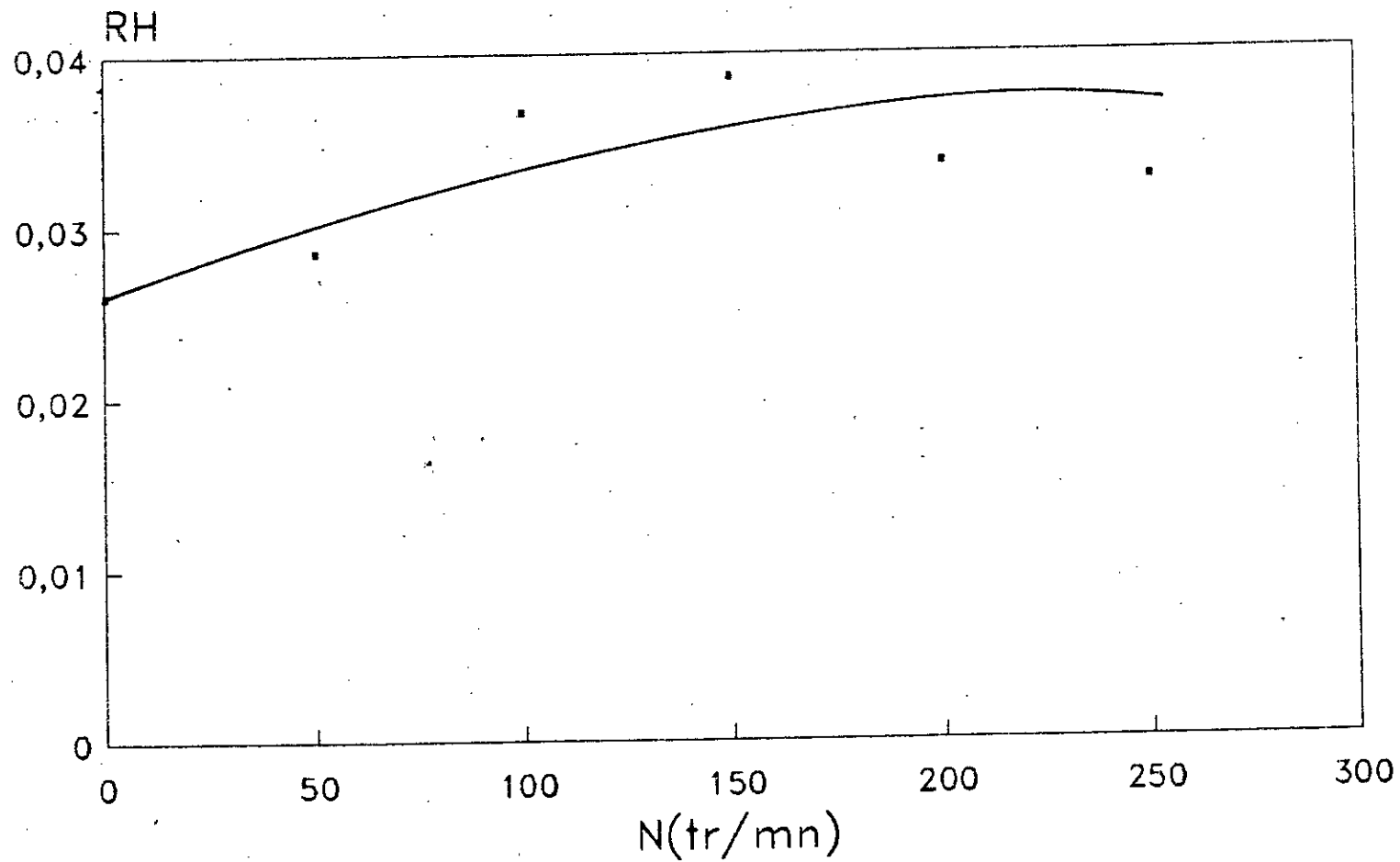


Fig II.20: Variation du rendement en fonction de la vitesse d'agitation.

2^{ème} cas: Dans ce cas, on suppose qu'outre l'huile libre, il existe une quantité à l'état adsorbée. On définit un coefficient d'adsorption K_a qu'on détermine par un bilan de matière [47].

Soit:

w_i : La teneur d'huile dans le bois % .

G : La masse de bois en g.

C_{st} : Concentration totale de l'huile dans le solide.

$C'_{s\omega}$: Concentration d'huile dans le volume poreux du solide à t_{ω} en g/cm^3 .

$C_{ad\omega}$: Concentration de l'huile adsorbée dans le volume poreux du solide à t_{ω} en g/cm^3 .

$C_{l\omega}$: Concentration d'huile dans le solvant libre à t_{ω} en g/cm^3 .

V_l : Volume du solvant libre en cm^3 .

V_{ret} : Volume retenu dans le solide = $V_r * G$ cm^3 .

ρ_s : masse volumique du solvant.

Le bilan de matière s'écrit alors:

$$G.w_i = V_{ret}.C'_{s\omega} + V_l.C_{l\omega} \quad \text{où} \quad C_{st} = C_{ad\omega} + C'_{s\omega}$$

$$\text{Où} \quad C_{st} = \alpha' C_{l\omega} \quad \alpha' = \frac{\alpha G}{\rho_s . V_{ret}}$$

Les deux équations permettent d'écrire alors:

$$C_{ad\omega} = \frac{1}{V_s} (G.w_i - (V_l + \alpha' V_{ret}) C_{l\omega}).$$

Soit: $K_a = \frac{C_{ad\omega}}{C'_{s\omega}}$, en remplaçant les deux concentrations par leurs expressions respectives, on aura alors:

$$K_a = \frac{G.w_i - (V_l + \alpha' V_{ret}) C_{l\omega}}{G.w_i - V_l C_{l\omega}} \quad \text{Eq.70}$$

Pour le calcul de K_a , on a pris $w_i = 8.45$ % (rendement par rapport au bois sec) obtenu sur la même matière végétale [38] finement découpée par circulation continue du solvant.

Les autres conditions expérimentales sont:

$V_{ret} = 140$ ml , $C_{l\omega} = 1.1 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3 , G bois sec = 26.409 g,

$V_l = 460$ ml, $\alpha' = 0.65$, $K_a = 0.942$.

La nouvelle forme de λ est:

$$\lambda = \frac{VI}{\alpha'G V_r(1 + Ka)}$$

Dans les conditions de l'expérience $\lambda = 2.6$. A cette valeur correspondent les trois solutions μ_n suivantes:

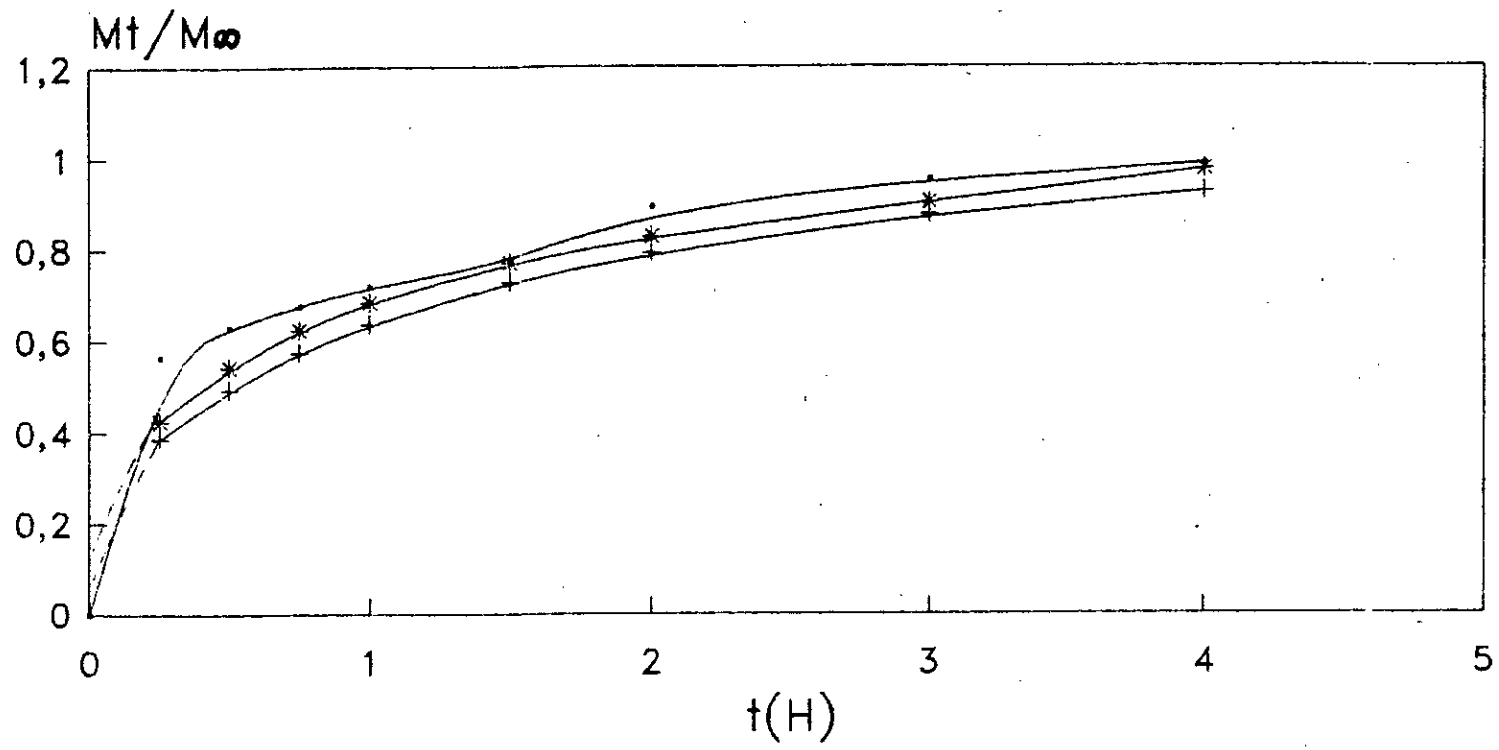
$$\mu_1 = 3.784, \quad \mu_2 = 6.815, \quad \mu_3 = 9.764.$$

L'équation s'écrit dans ces conditions :

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = 1 - (0.498 \exp(-1.52 \cdot 10^{-4} \cdot t) + 0.178 \exp(-5.343 \cdot 10^{-4} \cdot t) + 0.086 \exp(-1.16 \cdot 10^{-3} \cdot t)) \quad \text{Eq.71}$$

La convenance du modèle pour la forme sphérique est évaluée sur la figure II.21 où sont représentés la courbe cinétique expérimentale et les équations du modèle correspondant aux deux cas. L'examen de cette figure montre aussi la bonne approximation du modèle pour l'extraction à partir de grains sphériques. On constate aussi l'amélioration du modèle en tenant compte de la quantité d'huile adsorbée (écart $\leq 5\%$).

Enfin on peut conclure que le modèle mathématique établi à partir d'un fondement théorique (lois de la diffusion) peut représenter de tels procédés d'extraction dans des conditions plus ou moins réelles. Néanmoins, il serait intéressant d'étudier de façon plus approfondie l'influence de la température afin d'aboutir à un modèle faisant apparaître dans son expression mathématique ce paramètre.



—•— Expérimentale —+— Théorique: 1 cas —*— Théorique: 2 cas

Fig II.21: Modélisation de la cinétique d'extraction de la concrète à partir de la poudre de bois par l'hexane.

II.2.2.4 Cinétiques des produits entraînaables à la vapeur d'eau:

On s'est penché dans cette partie à l'étude de l'évolution dans le temps des produits susceptibles d'être entraînés par la vapeur d'eau ainsi que des principaux constituants de cette fraction volatile.

Pour cela, les concrètes récupérées instantanément au cours de l'étude cinétique (TAB II.11) ont subi un entraînement à la vapeur dans le montage de la figure II.8. Dans un contexte comparatif, les expériences ont été menées sur les concrètes d'hexane qui est un solvant apolaire et le dichlorométhane, solvant peu polaire. On s'est limité aux concrètes extraites à $t = 4$ heures. Pour les temps élevés la masse de concrète est très faible d'où la difficulté de faire la séparation. L'évolution de la teneur en produits entraînaables à la vapeur d'eau (T.C.E définie au § II.2.1.3.2) ainsi que le rapport $\frac{Met}{Me_{\infty}}$ sont regroupés dans le tableau II.18

TAB II.18: Résultats de l'étude cinétique des produits entraînaables des concrètes d'hexane et de dichlorométhane.

Temps (H)	Hexane		Dichlorométhane	
	T.C.E	Met/Me ∞	T.C.E	Met/Me ∞
0.25	29	0.423	36.5	0.346
0.50	36	0.677	38.3	0.470
0.75	45	0.814	37.2	0.538
1.00	51	0.904	30	0.630
1.50	44	0.926	35.7	0.754
2.00	38	0.957	35.1	0.818
3.00	25	0.980	33.2	0.922
4.00	36	1.000	51.8	1.000

Où Met et Me ∞ la masse de produits entraînaables au temps t et au temps t_{∞} (dans ce cas $t_{\infty} = 4$ H).

Dans une première étape, on s'est intéressé à l'évolution avec le temps des produits entraînaables à la vapeur d'eau. La représentation de la variation de la T.C.E avec le temps (Fig II.22a,b) montre respectivement deux étapes pour chacun des deux solvants; l'hexane et le dichlorométhane. Sur la

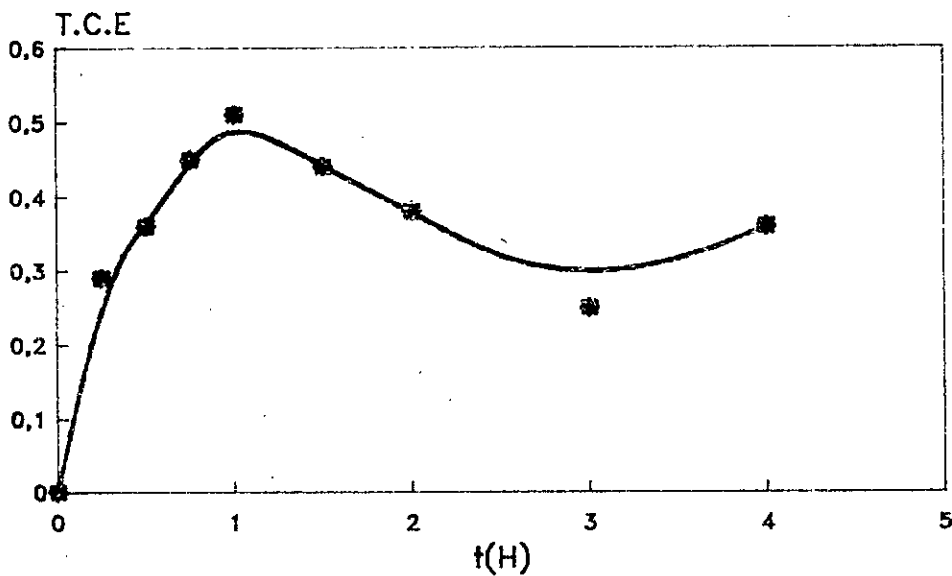


Fig II.22a: Variation du taux de produits entrainables avec le temps dans les concrètes d'hexane

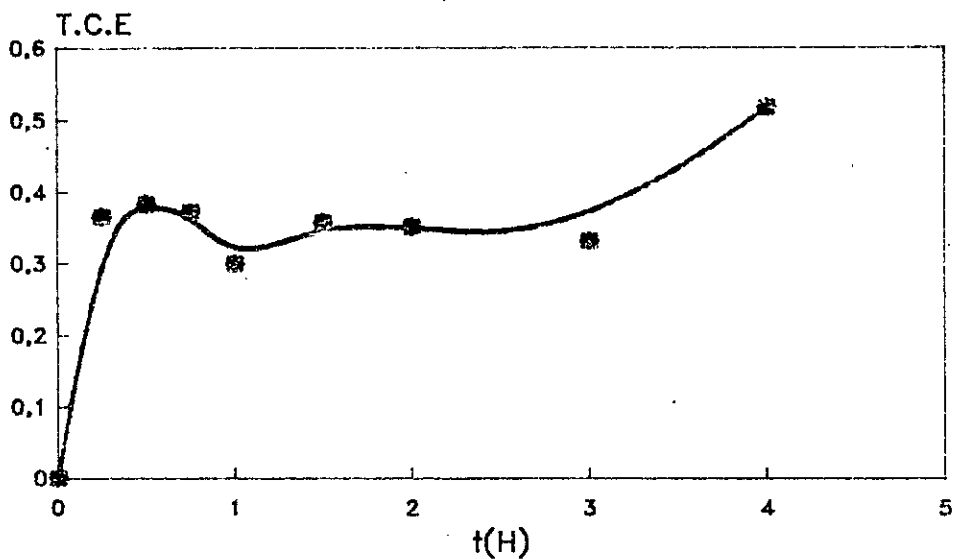


Fig II.22b: Variation du taux de produits entrainables avec le temps dans les concrètes de dichlorométhane

figure II.22a concernant l'hexane, la première étape de 0 à 1 heure est marquée par une croissance progressive due à une extraction d'une composition de plus en plus riche en produits volatils. La deuxième étape qui suit juste après de 1 à 4 heures, se distingue quant-à-elle par une chute régulière correspondant à leur épuisement. En revanche, la T.C.E des concrètes de dichlorométhane (Fig II.22b), après une augmentation de 0 à 30mn reste relativement constante et élevée pour toute la suite. Ceci se traduit par une composition en produits lourds et volatils constante.

Pour interpréter ces constatations, on a été amené à étudier le pouvoir de solubilisation et la sélectivité des deux solvants.

II.2.2.4.1 Pouvoir solvant et sélectivité [51]:

Le pouvoir de solubilisation d'un solvant est rattaché à ses caractéristiques moléculaires définissant notamment sa polarité et son hydrophilie et qui sont révélés par:

- La présence de groupements fonctionnels dissociants.
- Le potentiel de liaisons hydrogène et la faculté de mise en commun d'électrons.
- L'affinité eau/solvant: soit la solubilité du solvant dans l'eau et la solubilité de l'eau dans le solvant.

L'étude comparative de ces caractéristiques menée sur diverses matières végétales a permis de classer selon le pouvoir de solubilisation sept solvants qui ont été utilisés, dans l'ordre suivant:

Ethanol, dichlorométhane, méthylfurane, benzène, T.T.E, hexane, cyclohexane.

Cependant, l'estimation de la capacité dissolvante d'un solvant ne peut être réduite aux seuls pouvoirs de polarité et d'affinité vis à vis de l'eau. D'autres paramètres intégrant les propriétés physico-chimiques des corps solubilisés sont de grandes importances. Hansen [52-53] a établi le paramètre de solubilité lié à son énergie de cohésion totale noté E. Celle ci peut être scindée en trois composantes:

- Forces de dispersion E_d (force maintenant l'intégrité de la molécule).
- Forces dipolaires E_p .
- Forces de liaisons hydrogène E_h .

On écrit:

$$E = E_d + E_p + E_h.$$

ou
$$\frac{E}{V_m} = \frac{E_d}{V_m} + \frac{E_p}{V_m} + \frac{E_h}{V_m}$$

où

V_m est le volume molaire du solvant.

$\frac{E}{V_m}$ représente la densité de l'énergie de cohésion.

$\frac{-E_d}{V_m}$ " " " de force de dispersion.

$\frac{E_p}{V_m}$ " " " dipolaire.

$\frac{E_h}{V_m}$ " " " liaison hydrogène.

En posant $\delta = \left(\frac{E}{V_m}\right)^{0.5}$, $\delta_d = \left(\frac{E_d}{V_m}\right)^{0.5}$,

$\delta_p = \left(\frac{E_p}{V_m}\right)^{0.5}$, $\delta_h = \left(\frac{E_h}{V_m}\right)^{0.5}$

On obtient l'expression: $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$.

On appelle:

δ : Paramètre de solubilité

δ : Composante de dispersion

δ : Composante de polarité

δ : Composante de liaison hydrogène

Leur évaluation peut être réalisée [52-54] en tenant compte des contributions de chacun des groupements constituant la molécule. Des tables de contributions déterminées expérimentalement ont été publiées par Ashton et McDermott [54]. D'après ces références, le

paramètre de solubilité calculé à partir de ces composantes pour l'hexane et le dichlorométhane est donné dans le tableau II.20

TAB II.20: Paramètres de solubilité pour l'hexane et le dichlorométhane

Paramètres Solvants	δ_d	δ_p	δ_h	δ
Hexane	7.24	0.00	0.00	7.24
Dichlorométhane	8.97	3.10	3.00	9

La capacité extractante dépend du pouvoir solvant ainsi que du pouvoir extractant. Ce dernier étant relié à la capacité de pénétration, de diffusion et de transfert de masse.

Outre, la capacité extractante, le choix d'un solvant est intimement lié à sa sélectivité qui est un facteur essentiel. Ce choix sera donc un compromis entre ces deux critères.

Dans la sélectivité d'un solvant, la composante de dispersion (δ_d) intervient beaucoup plus faiblement que les composantes de polarité (δ_p) et de liaison hydrogène (δ_h). Ashton et Col [54] proposent un diagramme de sélectivité dans le plan δ_p , δ_h reproduit sur la figure II.23.

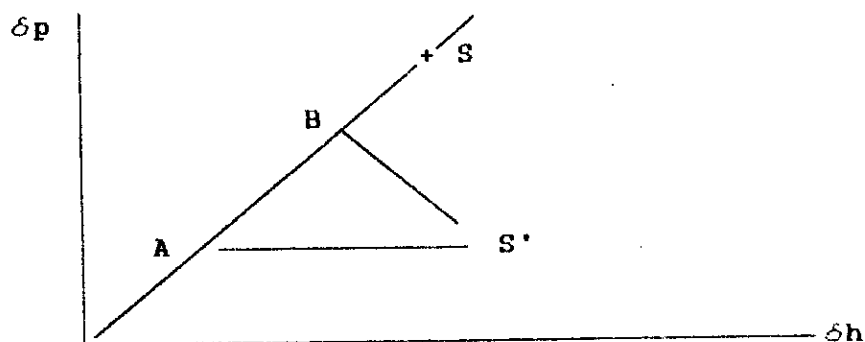


Fig II.23: Diagramme de solubilité δ_p , δ_h .

Celle ci montre qu'en présence de solutés miscibles A, B dont les paramètres de solubilité δ_p , δ_h sont par conséquent voisins. La sélectivité maximale du solvant S est obtenue lorsque la distance AS est maximale et BS est minimale.

Dans le plan δ_p , δ_h , S doit donc se situer sur la droite passant par A et B en un point plus proche de B que de A. Le solvant noté

S' est inadéquat car ses affinités vis à vis de A et B sont proches.

Toute fois il convient que S soit suffisamment éloigné de B pour qu'il y ait formation de deux phases non miscibles, toutefois sans influencer sur le coefficient de partage S/B dans A.

Donc il paraît difficile voir impossible d'obtenir un solvant simple répondant aux exigences citées. Une solution permettant l'obtention d'un solvant idéal est de considérer une combinaison de solvants tel que le barycentre dans le plan δ_p , δ_h se trouve sur la droite AB à une distance maximale de A et minimale de B (Fig II.24).

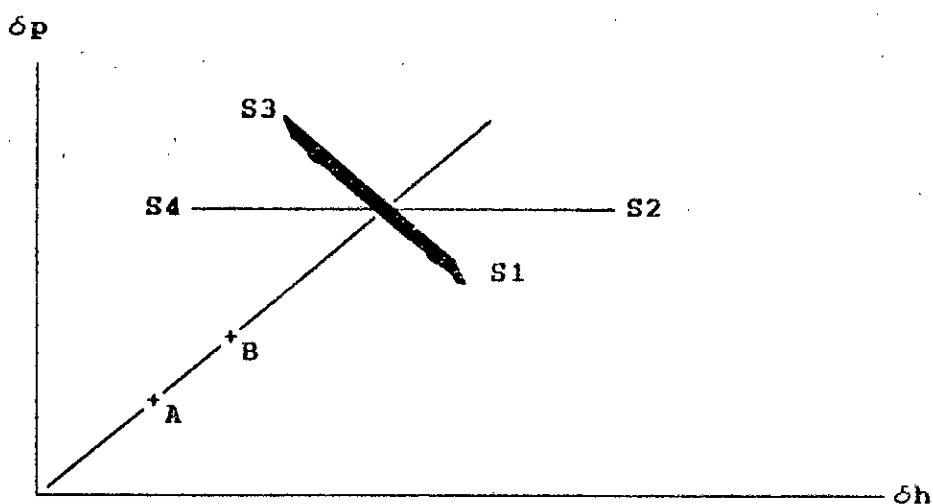


Fig II.24: Diagramme δ_p , δ_h pour un solvant idéal

Pratiquement, il est intéressant de se limiter à deux solvants, car il est assez difficile de contrôler les propriétés chimiques d'un assemblage complexe de solvants.

II.2.2.4.2 Discussions des résultats:

Sur la base de l'analyse théorique émise, l'interprétation de la T.C.E dans le cas des deux solvants fait intervenir deux paramètres:

- Miscibilité eau/solvant et inversement: Si celles-ci sont élevées, une coextraction eau/solvant a lieu et elle conduit à une sélectivité en produits volatils faibles, car on entraîne une forte quantité de produits hydrosolubles.

- Polarité du solvant: L'identité de polarité entre un soluté et un solvant conduit à une solubilisation maximale [55]. Il est vrai que parmi les molécules odorantes extraites, on rencontre des molécules très apolaires (hydrocarbures terpéniques), d'autres de polarité plus élevée (phtalides, alcools terpéniques), en contre partie, la charge organique tièrce représentée par les produits lourds est généralement constituée de lipides (huiles, cires) et parfois de glucides (sucres, polyols).

Le dichlorométhane a une solubilité dans l'eau des plus élevées (TAB II.9) et une polarité moyenne. Ces propriétés lui confèrent une bonne affinité pour les produits lourds, ceci traduit l'évolution constante de la T.C.E (Fig II.23b). Contrairement l'hexane apolaire et très faiblement soluble dans l'eau (7 ‰) possède une bonne sélectivité pour les produits volatils.

Pour estimer la vitesse d'extraction des produits volatils dans la concrète, la cinétique d'entraînement à la vapeur des produits entraînaibles a été modélisée par l'équation 50 (étant donné qu'on a appliqué la même équation pour les concrètes entraînées).

On a remarqué au cours de la modélisation de la cinétique d'extraction des concrètes que pour des temps supérieurs à une heure, l'équation 50 peut être réduite à un seul terme avec une bonne approximation.

Dans ce cas l'équation 50 s'écrit:

$$1 - \frac{Met}{Me\infty} = Ce.exp(-Ke.t) \quad \text{Eq. 72}$$

où Met, Me ∞ la masse de produits entraînaibles à t et t ∞ .
Ke étant un coefficient de vitesse corrélé au coefficient de diffusion par:

$$Ke = \frac{4 \mu_1^2 Dse}{e^2}$$

Où :

Ke : Constante de vitesse

Dse : coefficient de diffusion des produits entraînaibles.

La représentation de l'évolution de la masse de produits entraînés sous forme de $\ln(1 - \frac{Met}{Me\infty}) = f(t)$ donnée sur la figure II.25a,b permet de calculer à partir de la pente de la

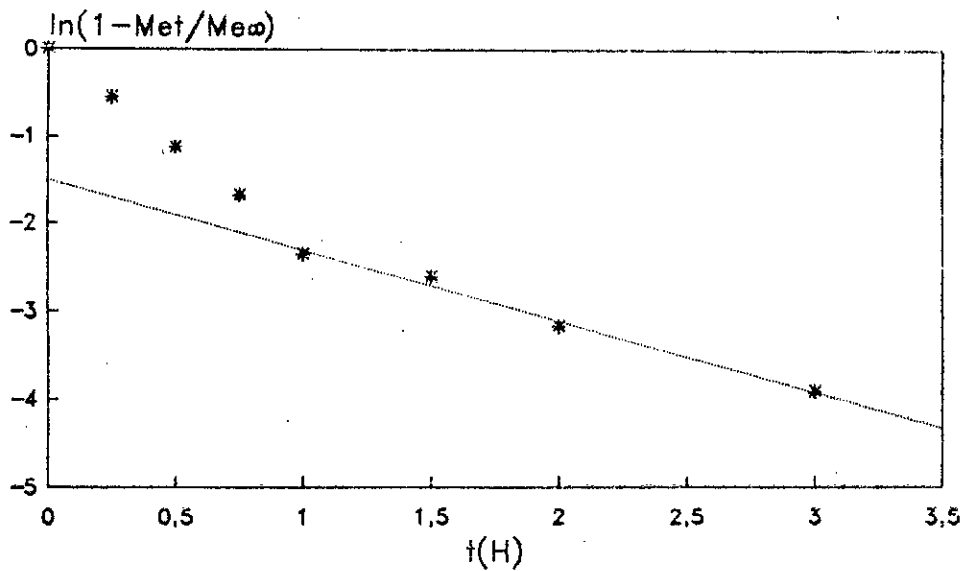


Fig II.25a: Variation de $\ln(1-Met/Me\omega) = f(t)$ des produits entrainés de la concrète d'hexane

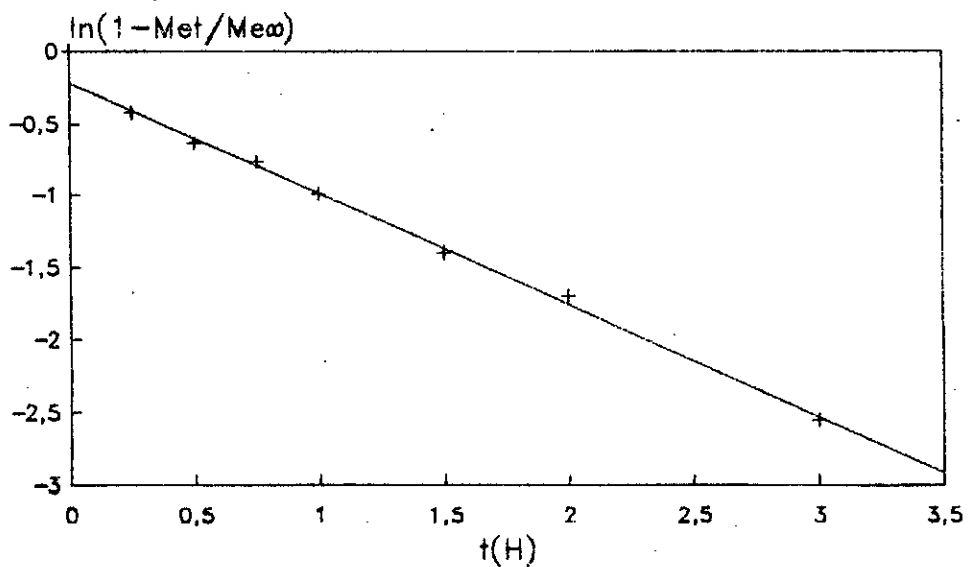


Fig II.25b: Variation de $\ln(1-Met/Me\omega) = f(t)$ des produits entrainés de la concrète de dichlorométhane

deuxième droite la valeur moyenne de D_{se} pour des temps supérieurs à une heure. Les valeurs obtenues sont:

Hexane	$D_{se} = 6.83 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$
Dichlorométhane	$D_{se} = 4.30 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$

Ces valeurs en comparaison avec celles obtenues pour les concrètes correspondantes sont plus faibles. Ceci est dû au fait que l'estimation de ces coefficients a été faite pour des temps où leur teneur commence à décroître au sein de la concrète.

Nous remarquons sur la figure II.25b concernant le dichlorométhane que la droite interrompue pour les temps supérieurs à une heure représente approximativement tous les points. Ceci peut être interprété par l'évolution constante de la T.C.E (Fig II.22b) en fonction du temps. En revanche pour l'hexane pour des temps inférieurs à une heure, la pente de la droite est plus importante, ce qui explique l'augmentation de la T.C.E (Fig II.22a) dans cet intervalle de temps.

Pour évaluer le coefficient de diffusion pour des temps faibles, il faut tenir compte des trois termes d'exponentiels des équations 66 et 68.

Pour compléter l'étude de la sélectivité des solvants envers les produits volatils totaux, on a tenté de suivre le comportement du solvant avec certaines classes chimiques constituant la fraction volatile. Pour cela, les fractions volatiles récupérées par entraînement à la vapeur d'eau de la concrète ont été analysées par C.P.G dans les conditions précitées (§ II.1.2.4.2). Deux classes chimiques formées des principaux constituants ont été sélectionnées. La première concerne les sesquiterpènes formée de l' α , β , γ himachalène, la seconde englobe les composés oxygénés à savoir l'époxyhimachalène, $C_{15}H_{22}O$ et la trans α atlantone.

La variation du pourcentage relatif des composés cités dans la fraction volatile d'hexane et du dichlorométhane est donnée par les figures II.26a;b;c et II.27a;b;c.

L'étude détaillée de la sélectivité du solvant pour chaque constituant peut se faire en traçant des diagrammes de types Ashton et Col. Ces derniers nécessitent la connaissance de

quelques propriétés intrinsèques de chaque constituant tels que le volume molaire et autre densité. En absence de corps purs (étalons), ce travail est difficilement réalisable. Néanmoins, on se limite à une analyse qualitative.

L'observation des figures II.27a,b,c et II.26a,b,c nous permet de faire les constatations suivantes:

- La plupart des constituants diffusent rapidement dans le solvant. Un calcul fait en parallèle où on a estimé le pourcentage en masse extrait en fonction du temps, nous révèle que plus de 60 % de chaque constituant est atteint à 45 mn. Ceci permet de conclure que la solubilité dans le solvant est une étape assez rapide et que la lenteur de la diffusion a pour origine principale le blocage mécanique de la texture du solide.

- La comparaison par un calcul similaire au précédent, montre qu'à 1 heure, 90 % des hydrocarbures sesquiterpéniques sont extraits par l'hexane, alors que pour le dichlorométhane, on n'atteint que 70 %. Ceci traduit la sélectivité de l'hexane pour ces produits. Les composés oxygénés diffusent régulièrement et avec des teneurs sensiblement similaires pour les deux solvants.

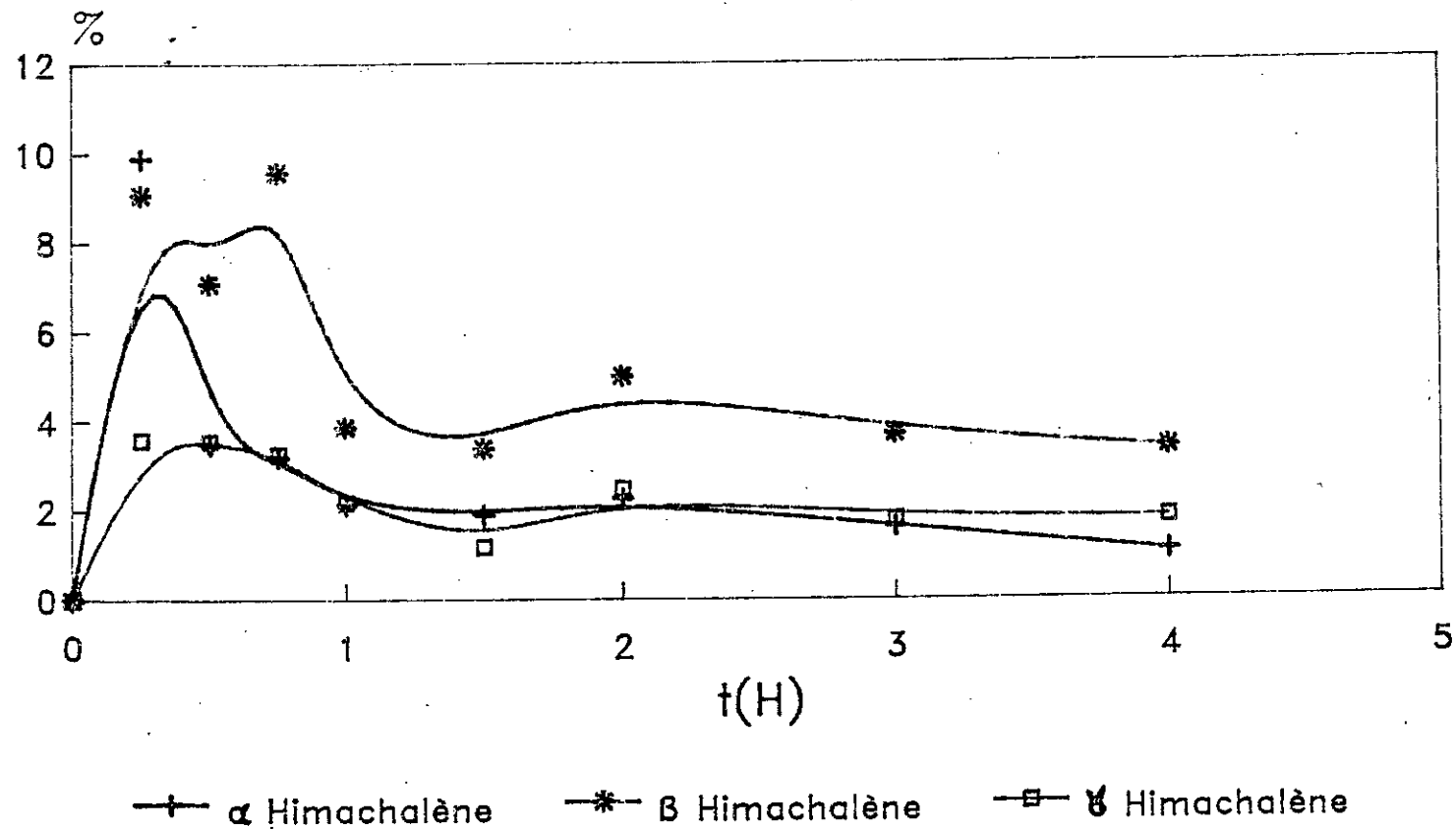


Fig II.26a: Variation de la teneur de quelques hydrocarbures de la fraction volatile issue de la concrète d'hexane

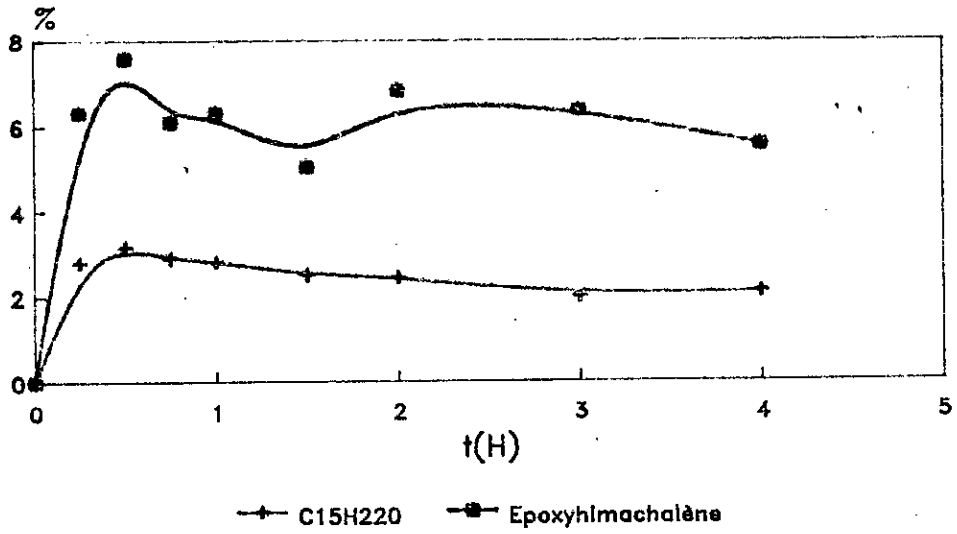


Fig II.26b: Variation de la teneur de quelques produits oxygénés de la fraction volatile de la concrète d'hexane

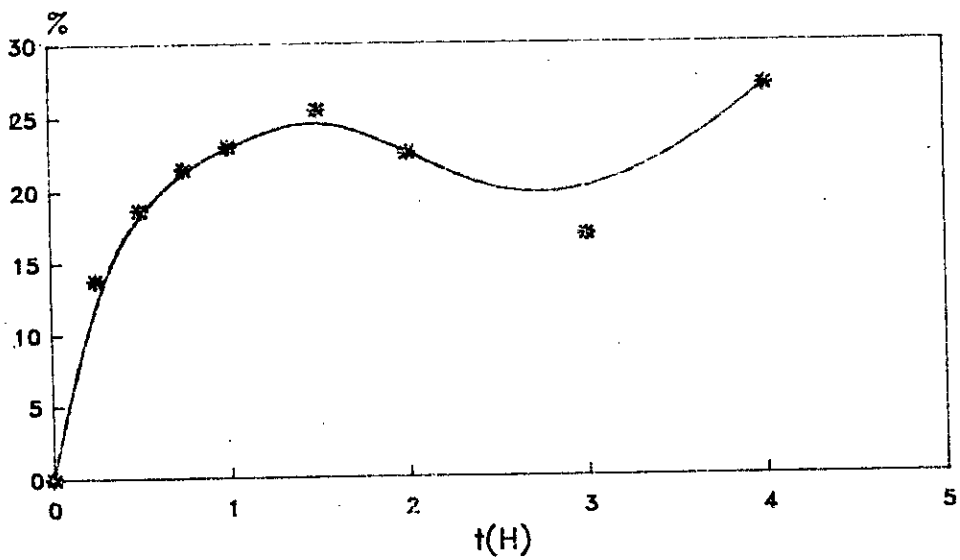
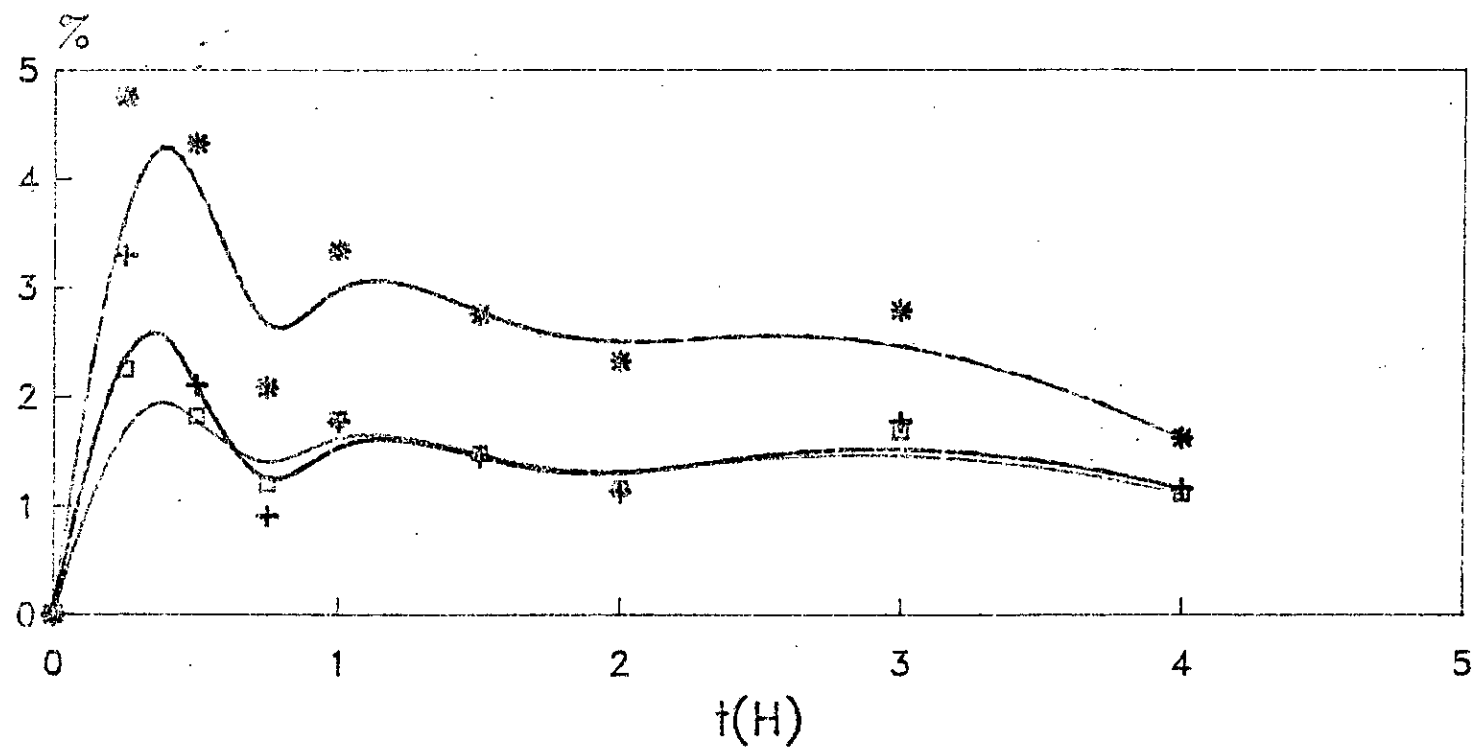


Fig II.26c: Variation de la teneur du trans-atlantone dans la fraction volatile de la concrète d'hexane



—+— α Himachalène —*— β Himachalène —□— γ Himachalène

Fig II.27a: Variation de la teneur de quelques hydrocarbures dans la fraction volatile de la concrète du dichlorométh.

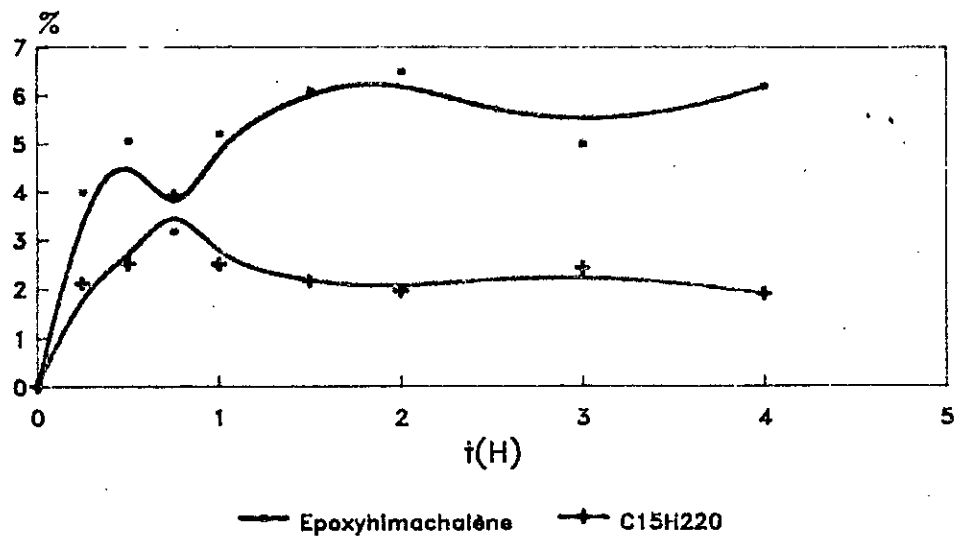


Fig II.27b: Variation de la teneur de deux produits oxygénés de la fraction volatile de la concrète du dichlorométh.

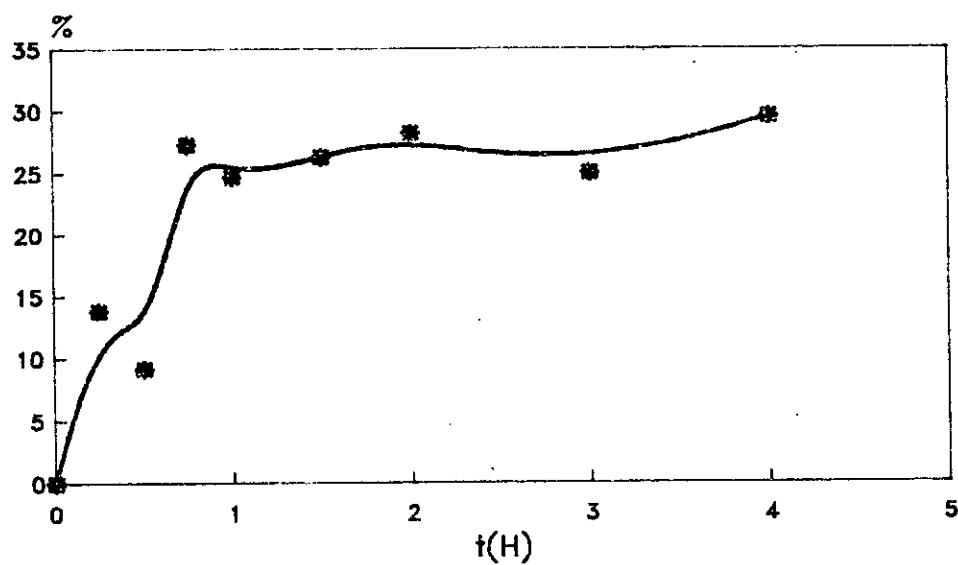


Fig II.27c: Variation de la teneur du trans atlantone dans la fraction volatile de la concrète du dichlorométhane.

Bibliographie du chapitre 2

- 1 - Christian. Reichardt, "Effets de solvants en chimie organique", Ed. Flammarion Sciences, 1971.
- 2 - G.Karnofsky, J.A.O.C.S., 26, 564, 1949.
- 3 - G.Karnofsky, Ibid, 26, 570, 1949.
- 4 - H.B.Coats; G.Karnofsky, Ibid, 51-52, 1954.
- 5 - R.D.Good, "Theory of solvent extraction" presented at tristate oil Mill superintended association, 1974.
- 6 - M.K.Schwitzer, Paint. manuf., 19, 225- 229, 1949.
- 7 - J.Laisney, l'huilerie moderne "Arts et techniques". Compagnie française pour le developpement des fibres textiles, 161-209, 1984.
- 8 - W.J.Van Den Brock; J.A.de Kraa; M.H.Van Mens, Ind. Chim. Belge, 32(11), 1197-1210, 1967.
- 9 - K.W.Becker, "Solvent extraction of oil seeds", presented to first convention of chemical engineers, Mexico city, 1965.
- 10 - K.W.Becker, "Advances in solvent extraction", Chemical engineering progress symposium, V.64, 1966.
- 11 - Journées de Digne les Bains, Parfums cosmet.arômes, 95, 101-108, 22, 1990.
- 12 - H.B.Coats; M.R.Wingard, "Solvent extraction: The effect of particle size on extraction rate", Journal of the American oil chemists society, 1950.
- 13 - Losungsmittel. Hoechst; Farbwerke.Hoecht, Frankfort-Hoecht, 4 ed. 1966.
- 14 - H.W.Keesom, Physik.Z, 22, 129, 1921.
- 15 - H.T.Culliman, Can.J.Chem.Eng.,49, 130, 1971.
- 16 - J.L.Gainer; A.B.Metzner, AIChE, 74, 1965.
- 17 - C.Peri, La revista Italiana delle sostanze, V.XI, Grasse Luglio 1972.
- 18 - J.M.Coulson; J.F.Richardson, "Chemical Engineering", V.II, 3 ed., Pergamon Press, 1978.
- 19 - A.W.Hixon; S.J.Baum, "Agitation: Mass transfer coeff in agitated systems", Ind.Eng.Chem., 33, 478, 1433, 1941.
- 20 - W.Nerst, Phsik.Z.Chem, 2, 613-631, 1888.
- 21 - R.Dousse, These de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Zurich, 1978.

- 22 - R.B.Bird; W.E.Stewart; E.N.Lightfoot, "Transport phenomena", Ed. Wiley international 1960.
- 23 - M.Lykov, "Theory of energy and mass transfer", Englewood Cliffs N.J 1961.
- 24 - R.C.Chorny; J.H.Krasuk, "Extraction for different geometries: Constant diffusivity", Ind.Eng.Chem.Process. Design and Development, 206-208, 5, 2, 1966.
- 25 - E.L.Piret; R.A.Ebel; C.T.Kiang et W.P.Armstrong, "Diffusion rates in extraction of porous solids", Chem.Eng.Prog., 405-414, 47, 1951.
- 26 - H.W.March; W.Weaver, Phys.Rev., 1072-1082, 31, 1928.
- 27 - E.L.Piret; R.A.Ebel; C.T.Kiang et W.P.Armstrong, Chem.Eng.Prog., 628-636, 47, 1951.
- 28 - T.K.Sherwood, Ind.Eng.Chem., 21, 12-16, 1929.
- 29 - S.Hatta, "On the extraction velocity of solids: Theory of extraction of a slab", J.Soc.Chem.Ind., Japan 39, 486, 1936.
- 30 - Friedman; Kraemer, J.Am.Chem.Soc., 52, 1295, 1930.
- 31 - L.C.Cady; J.W.Williams, "Molecular Diffusion into wood", J.Phys.Chem., 87-102, 39, 1935.
- 32 - G.Berthier, J.Chem.Phys., 49, 1952.
- 33 - J.C.Jaeger; M.Clarcke, Phil.Mag, 38, 1947.
- 34 - P.C.Carman; R.A.W.Haul, Proc. Royal. Society, 109-118, 222A, 109, 1954.
- 35 - J.Cranck, "The mathematics of diffusion", Clarendon Press. Oxford, 1975.
- 36 - H.S.Carslaw; J.C.Jaeger, "Conduction of heat in solids", Oxford University Press, 1952.
- 37 - Normes AFNOR, N F T 75 - 112, Aout 1977.
- 38 - E.H.Benyoussef, These de Magister, E.N.P. Alger , 1990.
- 39 - E.M.Kosower, J.Chim.Phys., 61, 230, 1964.
- 40 - E.M.Kosower, "An introduction to physical chemistry", Ed.Wiley, New York, Londres, Sydney, pp 293-333, 1968.
- 41 - D.F.Boucher; J.C.Brier; J.O.Obsurn, A.I.Chem.Eng., 38, 967, 1942.
- 42 - Peric, "La Riv.Ital.Sost.", 44, 7, 315-329, 1972.
- 43 - O.M.Angelidis, "Rev.des oléagineux", N°8,9, Aout-Sept. 1968.
- 44 - A.Ould Madi, P.E.F., E.N.P., 1991.
- 45 - G.B.Saracco, A.Gianetto, "La Riv.Ital.Sost.", 49, 497-510, 1965.

- 46 - J.H.Krazuk; J.L.Lombardi; C.D.Ostrovsky, "I & EC Process Design & Develop.", 2, 6, 56, 1967.
- 47 - K.Dibert; E.Cros; J.Andrieu, J.Food.Eng., 10, 3, 199, 1969.
- 48 - M.Siro; M.Kandiah, Inter.J.Food.Sci.Tech., 25, 157, 1990.
- 49 - Eidelman; H.P.Lysianski, Ti-vses-Nanchus- Issled, 16, 205 - 211, 1984.
- 50 - D.F.Boucher; J.C.Brier; J.O.Obsurn, "Extraction of oil from a porous solids", presented at the Massachusetts meeting, May 11-13, 1942.
- 51 - Jian Qin CU, Thèse de doctorat, Institut polytechnique de Toulouse 1990.
- 52 - C.M.Hansen; I et E C, Product Res Develop, 8(1), 2, 1969.
- 52 - C.M.Hansen; K.Skaarup, J.Paint.Technol., 39, 511, 1967.
- 54 - N.F.Ashton; C.Mc Dermott; A.Brench, "Chemistry of non reaction solutes in Hand book of solvents", Handson Londres 1972.
- 55 - L.R.Synder, Tech.Chem., 12, 25, 1978.
- 56 - P.Crete, "Précis de botanique", T 1 , Ed. Masson 1962

Chapitre 3

III Etude cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles de bois de cèdre de l'Atlas

III.1 Etude théorique:

La distillation est sans aucun doute la technique expérimentale de la chimie organique la plus connue du "profane", à cause de son utilisation par les alchimistes ou les bouilleurs de cru. Ses origines remontent peut être à plus de 3000 ans [1]. Dès le premier siècle après Jesus Christ, on savait obtenir du mercure en plaçant le cinabre dans un pot surmonté d'un chapiteau (l'ambix) où se condensait la vapeur. L'alambic était né. Au quatrième siècle; on le perfectionne avec la construction d'un déversoir permettant de mieux séparer le liquide issu de la condensation de la vapeur. Les techniques de l'ambix s'améliorent progressivement. Au douzième siècle, l'alambic a pratiquement la forme classique actuelle. La gorge du chapiteau a disparu, faisant place à un déversoir en forme de serpentín refroidi dans une cuve à circulation d'eau froide: c'est le condenseur.

Cette technique de séparation est basée sur quelques propriétés physiques telles que la température d'ébullition; la chaleur de vaporisation; la volatilité et la pression de vapeur saturante des constituants du mélange.

Cependant, on distingue deux types de mélanges à distiller:

III.1.1 Distillation de mélange miscibles:

Le mélange est chauffé jusqu'à atteindre la température d'ébullition du constituant à séparer permettant sa vaporisation.

III.2 Distillation de mélange immiscibles:

Souvent appelée entraînement à la vapeur. Le principe sur lequel est basée cette opération a été mis en évidence par Leibig en 1832 et n'est au fond qu'une conséquence de la loi de Dalton sur les mélanges des gaz et des vapeurs. Dans le domaine des huiles essentielles; la distillation signifie l'isolation des notes odorantes volatiles de la matière végétale.

Pour cela trois types de distillation ont été développés:

III.1.2.1 Distillation à l'eau ou hydrodistillation (& I.4.1.3)

III.1.2.2 Distillation mixte: Connue souvent aussi sous le nom de distillation combinée (eau + vapeur). La matière végétale à traiter est déposée sur un plateau perforé séparé de l'eau se trouvant au fond de la cucurbite. Cette eau peut être chauffée et vaporisée directement ou à l'aide d'un courant de vapeur provenant d'une génératrice de vapeur externe.

Cette technique présente les caractéristiques suivantes:

- La vapeur est toujours complètement saturée, fraîche et jamais surchauffée.
- La plante est en contact avec la vapeur seulement et non avec l'eau bouillante.

III.1.2.3 Entraînement à la vapeur d'eau:

C'est un procédé industriel d'extraction des huiles essentielles.

L'appareillage n'a pas subi beaucoup de modifications depuis sa mise en oeuvre par les industriels Grassois [2]. Il comprend principalement quatre parties:

- Une génératrice de vapeur (chaudière à eau)
- Un alambic (cucurbite)
- Un condenseur
- Un essencier Florentin (décantation).

Cependant, les détails techniques (distributeur de vapeur, forme de condenseur,...) dépendent directement de la capacité et la nature de la matière végétale distillée. L'inconvénient majeur de la méthode est la consommation excessive d'énergie. Pour réduire cette dépense énergétique, un dispositif breveté [3] utilisant un compresseur inséré entre le condenseur et l'alambic permet une économie d'énergie de 80 % .

III.1.3 Phénomènes de transport:

Au cours de l'entraînement à la vapeur d'eau; la séparation des huiles essentielles à partir de la matière végétale passe par deux étapes:

- Entraînement de l'huile de surface.
- Transfert de l'huile intérieure par diffusion et entraînement à la surface.

Cette dernière étape se trouve être la plus lente et par

conséquent, c'est d'elle que dépend la vitesse totale du processus.

D'après Rothenberg [4]; ce transfert se fait comme suit:

A la température d'ébullition de l'eau, une partie des huiles volatiles se dissolvent dans l'eau (vapeur humide) présente à l'intérieur des glandes. Cette solution eau-huile s'insinue ensuite par osmose à travers les membranes gonflées du tissu végétal et atteint enfin la surface externe de la matière végétale où l'huile est vaporisée au contact de la température élevée régnant dans la cucurbit. La vapeur d'eau pénètre les membranes ainsi perméables afin de remplacer l'huile vaporisée et va servir de solvant à une autre quantité d'huile contenue dans la cellule pour former alors de nouveau une solution eau-huile. Le processus continue de la même manière jusqu'à épuisement de toute l'huile contenue dans les cellules. Selon cette hypothèse, l'isolation des produits volatils est déterminée plus par leur solubilité dans l'eau que par leur point d'ébullition. Cela a été justifiée par la distillation à la vapeur d'eau des grains de carvi non divisés [4], 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. Et ce n'est que plus tard que le limonène (hydrocarbure monoterpénique de faible solubilité dans l'eau) commence à distiller malgré sa basse température d'ébullition. Ces constatations ont été confirmées dans beaucoup de travaux [5 - 8] menés sur différentes matières végétales.

Concernant la cinétique d'entraînement à la vapeur d'eau, peu de travaux ont été effectués dans ce sens. Ceci est dû à notre avis à la complexité du phénomène et l'absence d'une physico-chimie qui gère le phénomène. L'un des rares travaux a été réalisé sur des copeaux de bois de pin [9] et a permis de corréler l'évolution du rendement en huile en fonction de la température et du temps ainsi que l'étude des conditions hydrodynamiques optimales de transfert.

III.1.4 Modélisation de la cinétique par entraînement à la vapeur d'eau:

En se basant sur l'hypothèse de deux étapes (entraînement de l'huile de surface et hydrodiffusion), on a tenté d'approcher chaque étape par une équation mathématique similaire à celle simplifiée dans le cas de l'extraction par solvant (Eq.49).

Soit: ME_t : masse de l'huile entraînée à t .

ME_∞ : masse de l'huile entraînée à t_∞ .

$$1 - \frac{ME_t}{ME_\infty} = C \cdot \exp(-K \cdot t) \quad \text{Eq.73}$$

Par analogie à l'extraction par solvant, la constante C est reliée aux conditions opératoires (masse de bois, granulométrie et débit de vapeur solvant et autres coefficients d'équilibre solide-liquide). K est fonction des caractéristiques physiques du solide (épaisseur des copeaux et coefficient de diffusion), il est exprimé en seconde⁻¹ et peut être considéré comme une constante vitesse. Pour $c = 1$, l'équation 73 concorde avec celle utilisée dans l'étude cinétique d'une réaction chimique de 1^{er} ordre. Cette forme de l'équation a été utilisée par certains auteurs [8] pour décrire la cinétique de l'entraînement à la vapeur des huiles essentielles des fleurs de la lavande.

III.2 Partie expérimentale

Cette partie consacrée à l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles de bois de cèdre de l'Atlas a pour objectif une étude principalement qualitative. Toutes les expériences ont été effectuées dans un montage (figure III.1) à l'échelle semi pilote réalisé au niveau du département de génie chimique. A cause de l'épuisement de l'échantillon de bois dont on dispose, la suite des expériences ont été menées sur du bois de cèdre d'un tronc ramené de la même station forestière, coupé durant la même période que le premier échantillon et dont l'âge moyen est estimé à 60 ans. Pour le différencier nous l'appelons échantillon 2.

III.2.1 Etude du phénomène d'hydrodiffusion:

Pour obtenir plus d'informations sur le déroulement du processus de distillation à la vapeur des huiles essentielles, une étude cinétique a été menée sur 100 g de bois de l'échantillon 1, avec un débit de vapeur (distillat) de 03 l/h. Les extraits d'huiles essentielles récupérés instantanément ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et identifiés en utilisant le couplage CG-SM dans les mêmes conditions précitées. Cette analyse nous a permis de suivre l'évolution de la teneur de quelques principaux constituants (représentant deux classes chimiques: Hydrocarbures sesquiterpéniques et composés oxygénés).

L'évolution moyenne de la teneur (figure III.2a) des constituants de la classe des sesquiterpènes formée de l' α himachalène ($T_{eb} = 68^{\circ}\text{C}$ à 0.1 mmHg), β himachalène ($T_{eb} = 77^{\circ}\text{C}$ à 0.1 mmHg) et du γ himachalène montre une courbe grimpante passant des teneurs faibles dans les premiers temps à un maximum dans les derniers extraits. En revanche, les constituants de la deuxième classe formée des composés oxygénés regroupant l'époxyhimachalane ($T_{eb} = 120-125^{\circ}\text{C}$ à 2.5 mmHg), $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ et la trans α atlantone sont présents avec une forte proportion dans les premiers extraits suivi d'une chute de leurs teneurs dans les extraits récupérés par la suite (Fig II.2b,c).

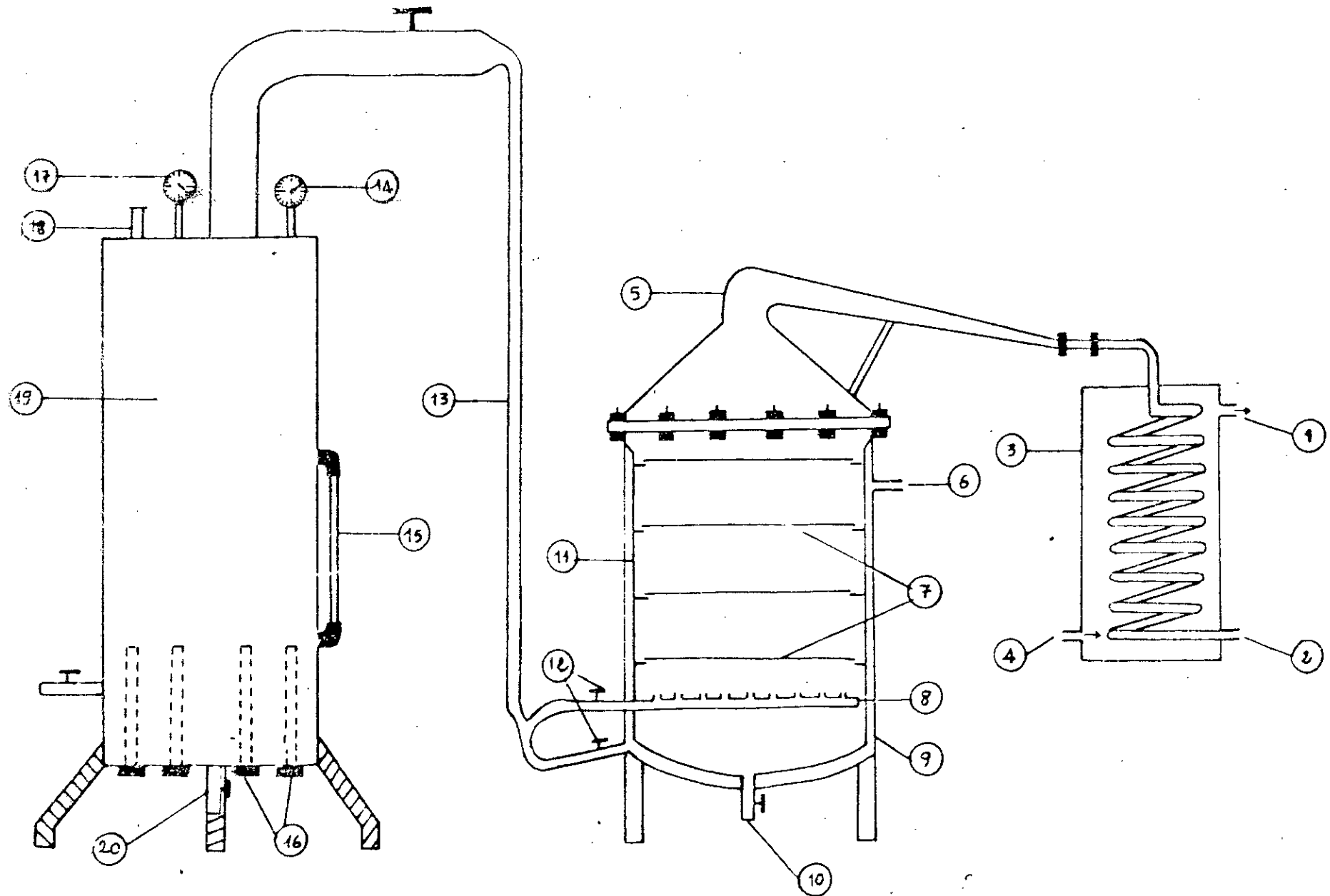


Figure III.1: Appareil d'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles

Légende de la figure III.1

- (1) - Sortie du réfrigérant
- (2) - Sortie du distillat
- (3) - Condenseur
- (4) - Entrée du réfrigérant
- (5) - Col de cygne
- (6) - Sortie de la double paroi
- (7) - Plateau perforé
- (8) - Distributeur de vapeur
- (9) - Paroi externe de la cucurbit
- (10) - Robinet de vidange
- (11) - Paroi interne de la cucurbit
- (12) - Vannes de régulation du débit de vapeur d'eau
- (13) - Conduite de vapeur d'eau
- (14) - Thermomètre
- (15) - Indicateur de niveau d'eau
- (16) - Résistances de chauffe
- (17) - Manomètre
- (18) - Soupape de sécurité
- (19) - Chaudière
- (20) - Robinet de vidange de la chaudière

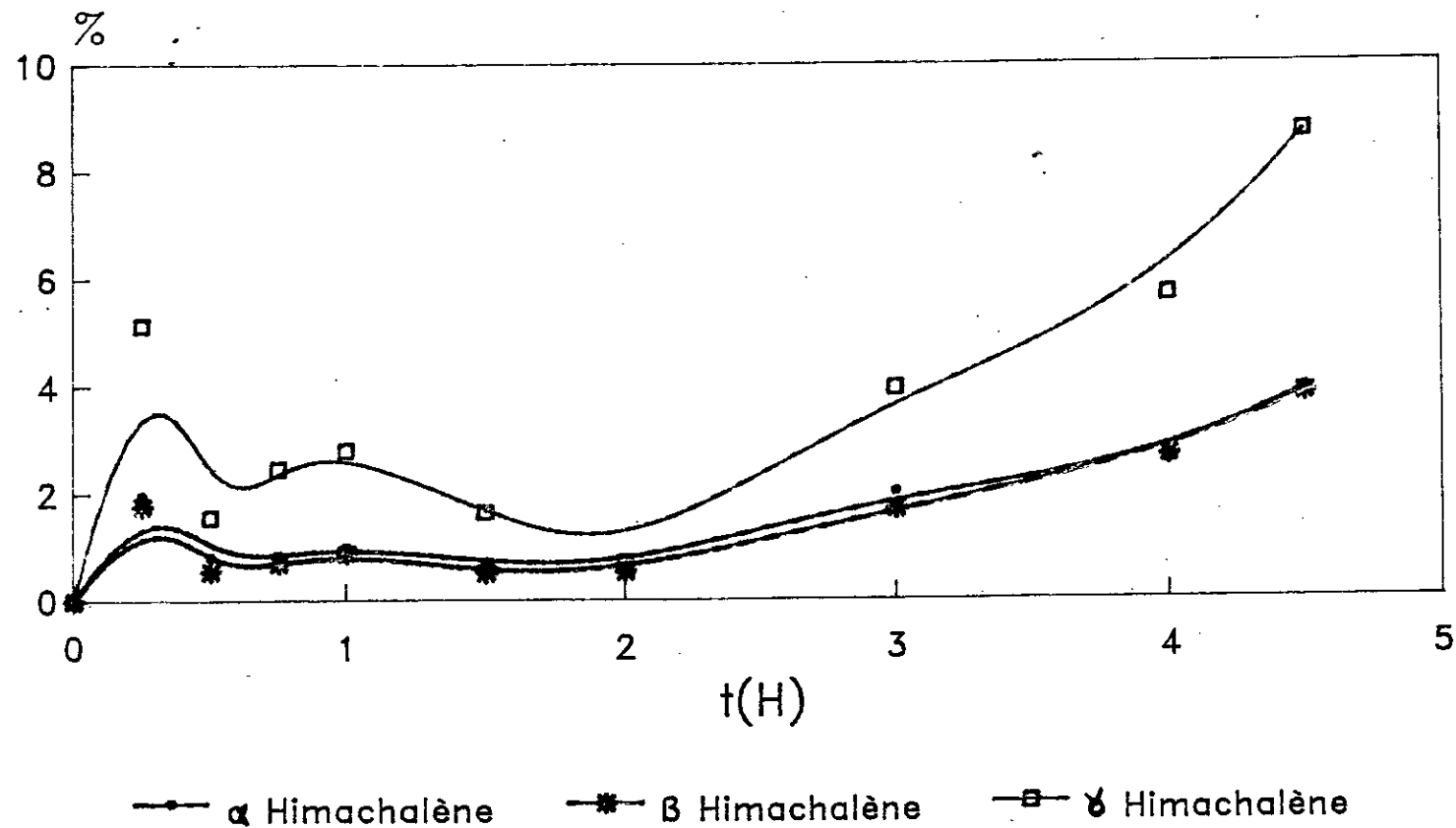


Fig III.2a: Variation de la teneur de quelques hydrocarbures sesquiterpéniques dans l'H.E de bois de cèdre de l'Atlas

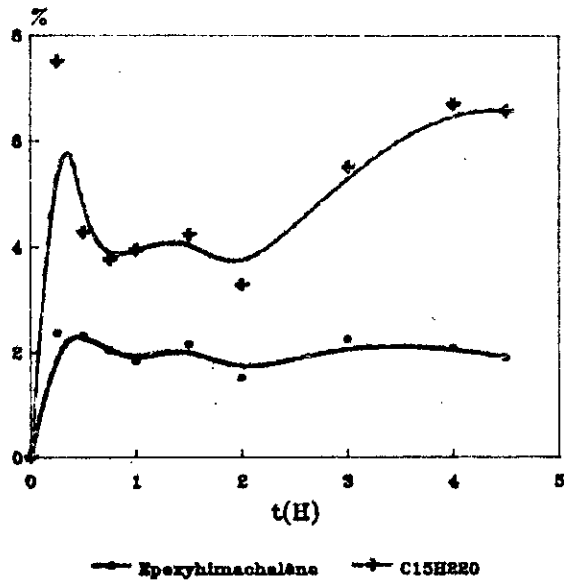


Fig III.2b: Variation de la teneur de deux composés oxygénés dans l'huile essentielle de bois de cèdre de l'Atlas

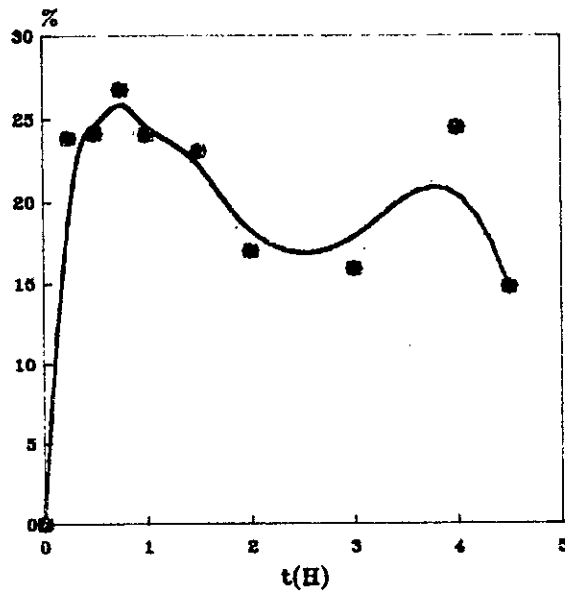


Fig III.2c: Variation de la teneur du trans atlantone dans l'H.E de bois de cèdre de l'Atlas

Ces résultats ont pour origine le fait que l'ordre de sortie est favorisé par la solubilité des constituants dans l'eau que par le point d'ébullition. Ceci a eu pour conséquence l'entraînement plus rapide de composés oxygénés susceptibles de présenter une solubilité plus grande dans l'eau malgré leurs point d'ébullition assez élevé, au contraire les hydrocarbures sesquiterpéniques présentant un point d'ébullition relativement bas n'ont vu leurs teneurs augmenter que dans les derniers extraits récupérés. Ces résultats sont favorables à l'hypothèse émise par Rothenberg et confirmée dans la série de travaux [5 - 8].

Pour bien illustrer ce concept, nous allons exploiter ces résultats d'une autre façon:

En utilisant les teneurs relatives et le rendement en huile essentielle, on a porté sur les figures III.3a;b l'évolution du pourcentage en masse de chaque constituant des deux classes en fonction du temps. L'examen de ces figures révèle qu'à 1,5 heure entre 81 et 91 % de composés oxygénés ont été entraînés contre un pourcentage de 63 - 67 % pour les hydrocarbures sesquiterpéniques.

III.2.2 Etude de quelques paramètres influençant l'entraînement à la vapeur d'eau:

Nous allons nous intéresser au cours de ce paragraphe, à l'étude de quelques paramètres importants influençant la conduite du processus d'entraînement à la vapeur d'eau à savoir le débit de vapeur (distillat), la masse de bois et la granulométrie du bois. Ces expériences ont été effectuées sur du bois de l'échantillon 2.

Les paramètres étudiés et fixés ainsi que les conditions opératoires pour chaque cas sont regroupés dans le tableau III.1.

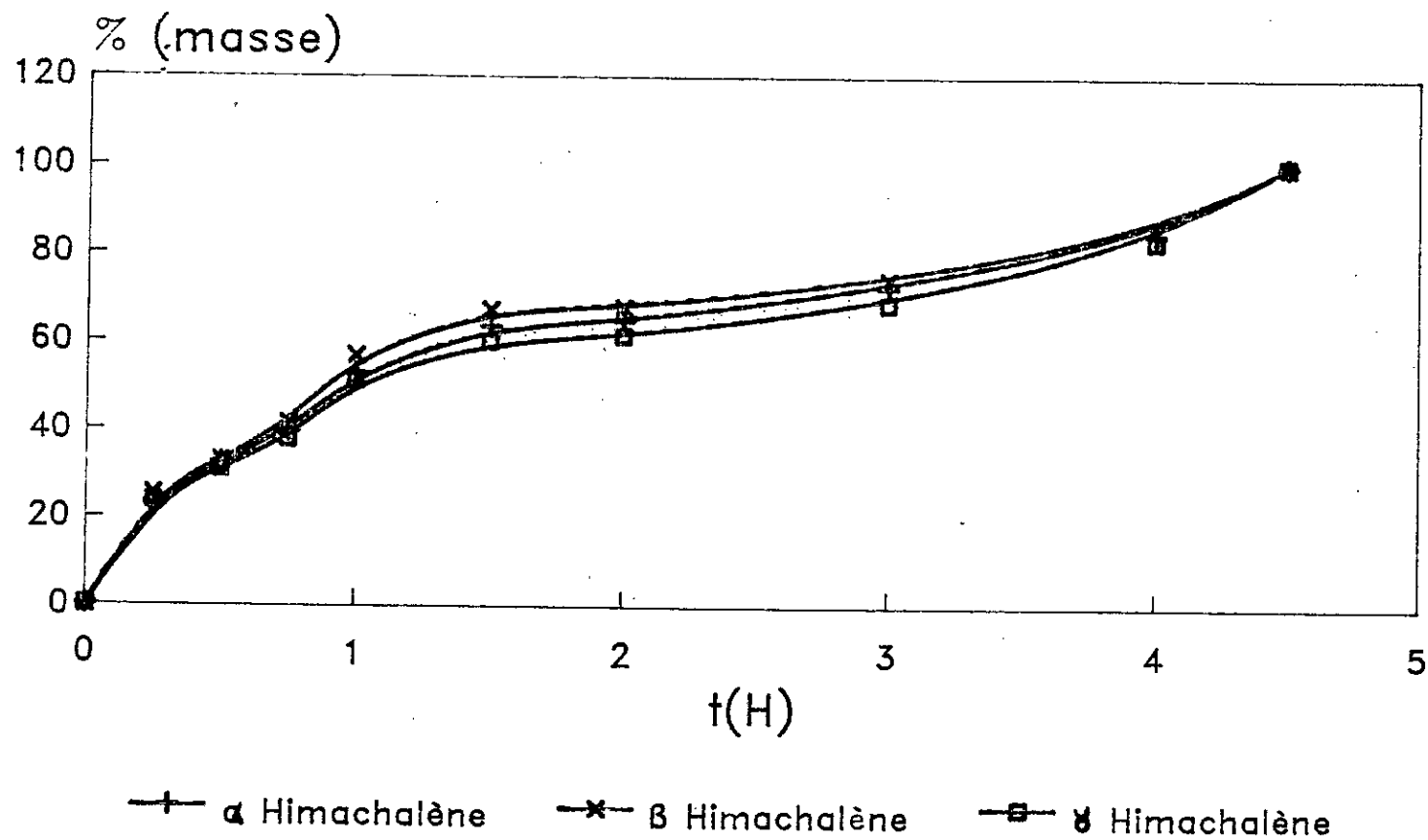


Fig III.3a: Evolution du pourcentage en masse de trois hydrocarbures sesquiterpéniques dans l'H.E de bois de cèdre

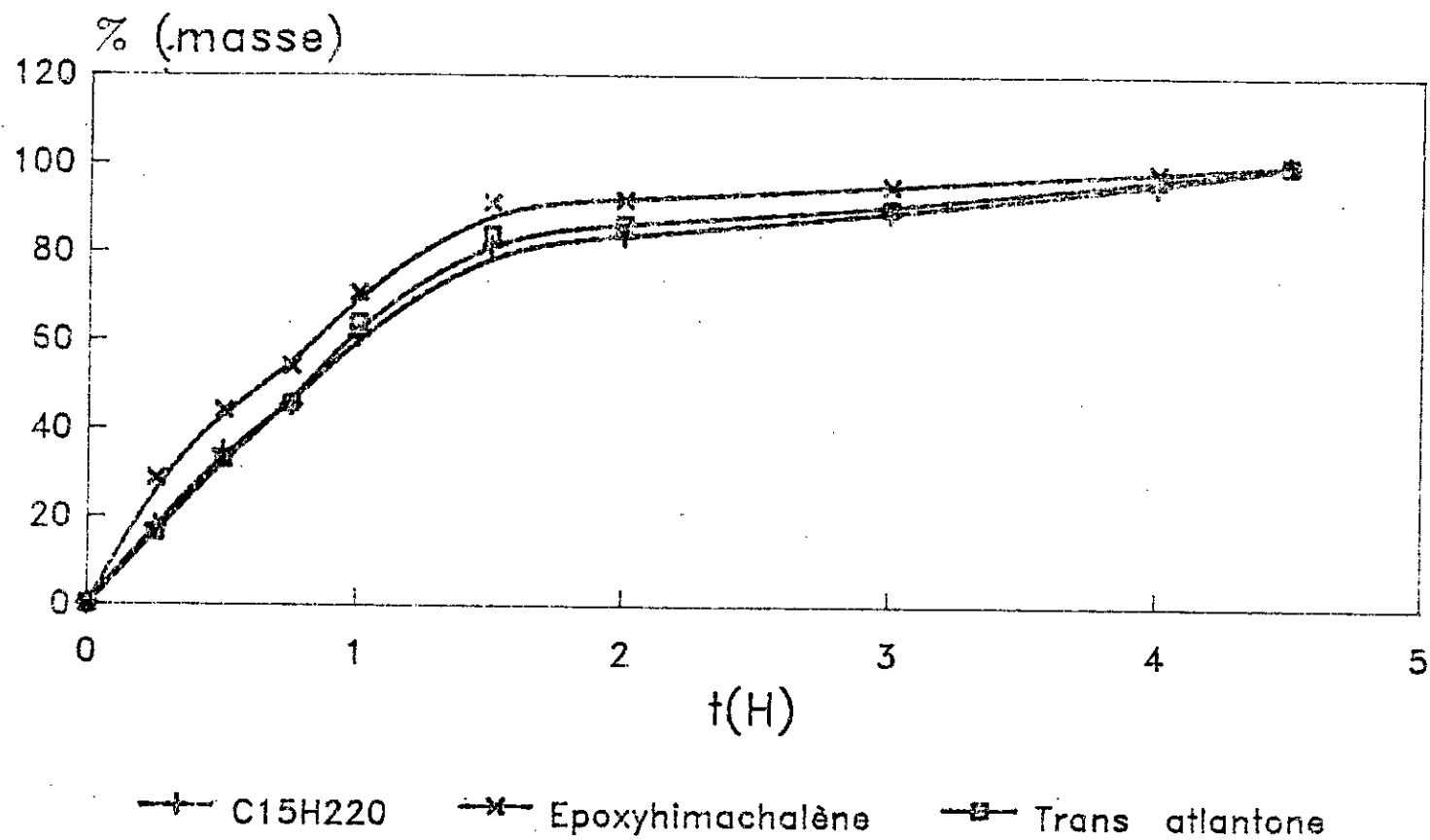


Fig III.3b: Evolution du pourcentage en masse de trois composés oxygénés dans l'H.E de bois de cèdre.

TAB III.1: Conditions opératoires de l'étude des paramètres influençant l'entraînement à la vapeur d'eau.

	Débit l/h	Masse de bois (g)	Granulométrie		
Paramètres fixés	- M bois = 100g - G.G	- Débit = 3 l/h - G.G	- Débit = 3 l/h - M bois = 100 g		
Paramètres variés	1.4 3 5.5	50 100 150	T.I (mm) 10 4.75 1.6	bois G.G M.G P.G	T.S (mm) 10 4.75

G.G : grande granulométrie ; M.G : moyenne granulométrie
P.G : petite granulométrie ; T.I : tamis inférieur
T.S : tamis supérieur.

Dans ces conditions opératoires, les différentes études cinétiques ont été réalisées. L'évolution du rendement en huile essentielle en fonction du temps pour les différents paramètres étudiés est donnée dans le tableau III.2.

TAB III.2: Evolution du rendement en huile essentielle en fonction du temps pour les différents paramètres.

temps (H)		0.25	0.50	0.75	1	1.5	2	3	4
Débit	1.4	0.42	0.48	0.65	0.69	0.78	0.87	0.95	0.99
	3	0.84	1.21	1.50	1.63	1.74	1.80	1.86	1.91
	5.5	0.35	0.53	0.64	0.69	0.73	0.74	0.75	0.80
Masse de bois	50	0.25	0.30	0.38	0.39	0.43	0.46	0.47	0.48
	100	0.84	1.21	1.50	1.63	1.74	1.80	1.86	1.91
	150	0.03	0.05	0.07	0.09	0.17	0.20	0.21	0.23
Granulo- -métrie	G.G	0.84	1.21	1.50	1.63	1.74	1.80	1.86	1.91
	M.G	0.62	0.67	0.95	1.02	1.27	1.42	1.52	1.57
	P.G	0.53	0.61	0.85	0.89	0.91	0.93	0.99	1.03

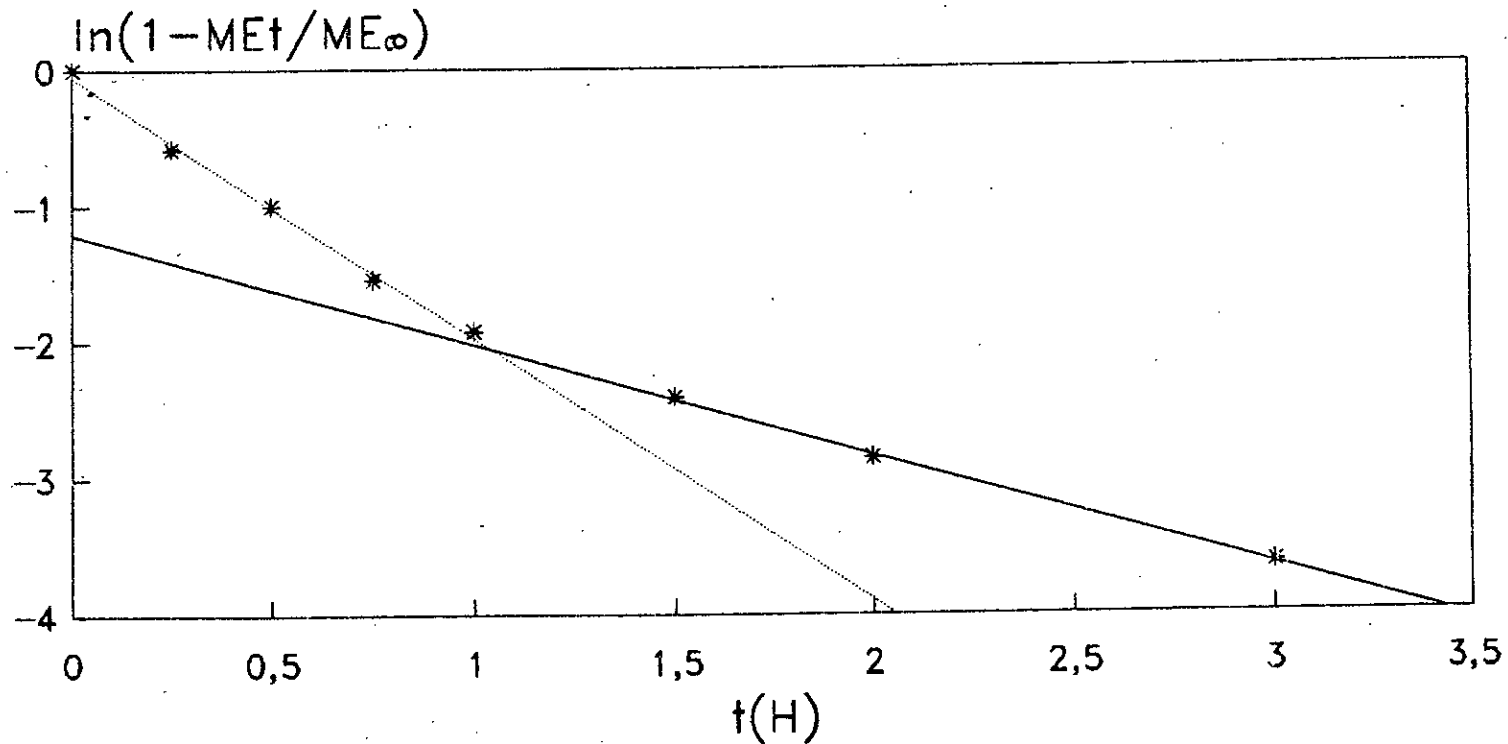
Pour expliquer l'optimum des paramètres d'une part et la modélisation de la cinétique de l'entraînement à la vapeur d'eau d'autre part, cette dernière a été approchée par l'équation 73. Pour cela les données cinétiques du tableau III.2 ont été représentées sous forme de $\ln(1 - \frac{MEt}{ME_{\infty}}) = f(t)$, où ME_{∞} correspond à la masse entraînée à $t = 4$ H. Les différents tracés correspondants sont donnés par la figure III.4a;b;c pour le débit, la figure III.5a;b; pour la masse de bois et la figure III.6a;b; pour la granulométrie. L'examen des différentes figures fait apparaître deux droites obtenues par interpolation linéaire. La première de courte durée, s'étalant sur l'intervalle inférieur à 60 mn, la seconde plus lente et régissant le reste du processus jusqu'à sa fin.

La présence de ces deux droites fait renaître l'hypothèse de deux étapes pour le processus d'entraînement à la vapeur. La première limitée dans le temps et correspondant à l'entraînement de l'huile de surface, la seconde plus lente et concerne l'établissement du régime stationnaire d'hydrodiffusion de l'huile.

Pour donner une interprétation à la valeur optimale enregistrée pour chacun des paramètres, on a été amené à évaluer la pente des différentes droites correspondant aux deux étapes. D'après l'équation 73, ces pentes ne sont d'autres que les constantes de vitesse de l'équation cinétique, dont les valeurs estimées sont regroupées dans le tableau III.3.

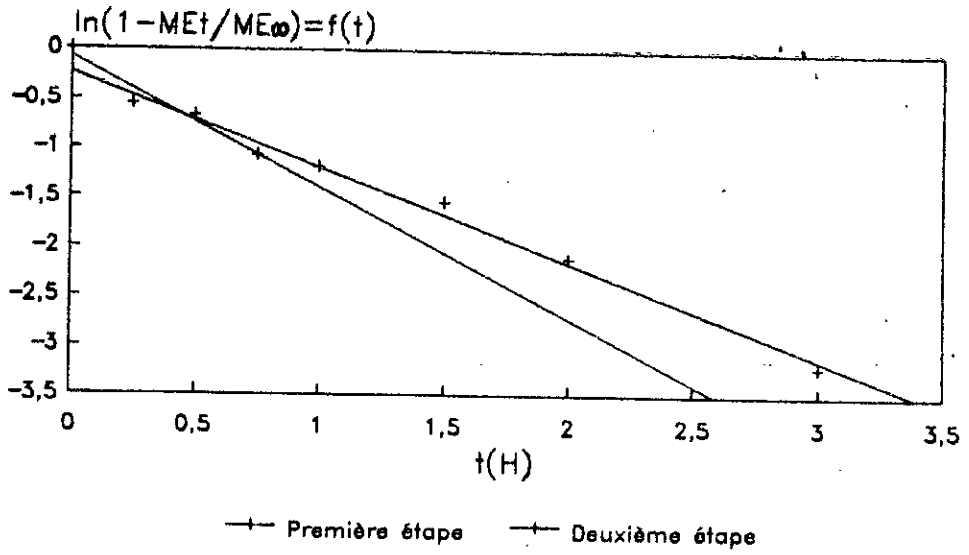
TAB III.3: Coefficients de vitesse correspondant aux deux étapes pour les différents paramètres.

coefficients de vitesse de chaque étape	Débit l/h			Masse de bois (g)			Granulométrie		
	1.4	3	5.5	50	100	150	G.G	M.G	P.G
$K_1 \cdot 10^2 \text{ mn}^{-1}$ (1 ^{ère} étape)	2.22	3.37	3.54	3.33	3.37	3.53	3.37	3.41	3.21
$K_2 \cdot 10^2 \text{ mn}^{-1}$ (2 ^{ème} étape)	1.82	1.38	0.61	1.37	1.38	1.07	1.38	1.54	1.84

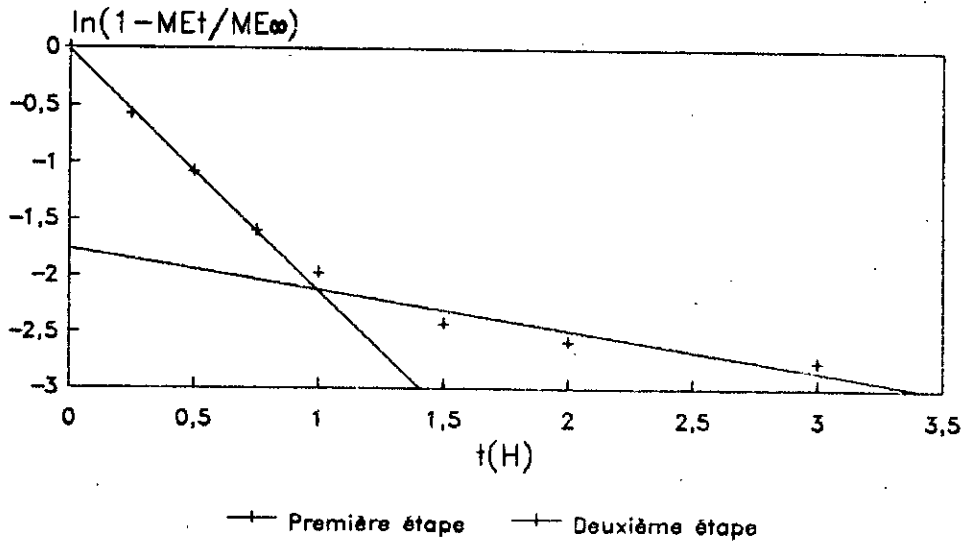


* Première étape * Deuxième étape

FigIII.4a: Variation de
 $\ln(1 - MEt/ME_{\infty}) = f(t)$.
 pour un débit $Q = 3 \text{ l/h}$



FigIII.4b: Variation de $\ln(1 - MEt/ME_\infty) = f(t)$ pour un débit $Q = 1.4$ l/h



FigIII.4c: Variation de $\ln(1 - MEt/ME_\infty) = f(t)$ pour un débit $Q = 5.5$ l/h

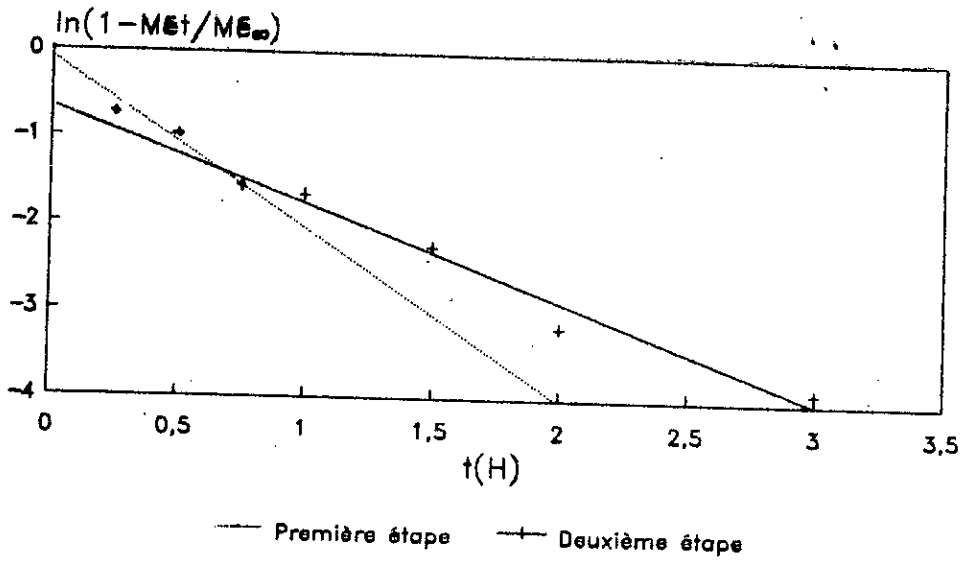


Fig III.5a: Variation de $\ln(1 - MEt/ME_{\infty}) = f(t)$.
pour la masse $M = 50 \text{ g}$

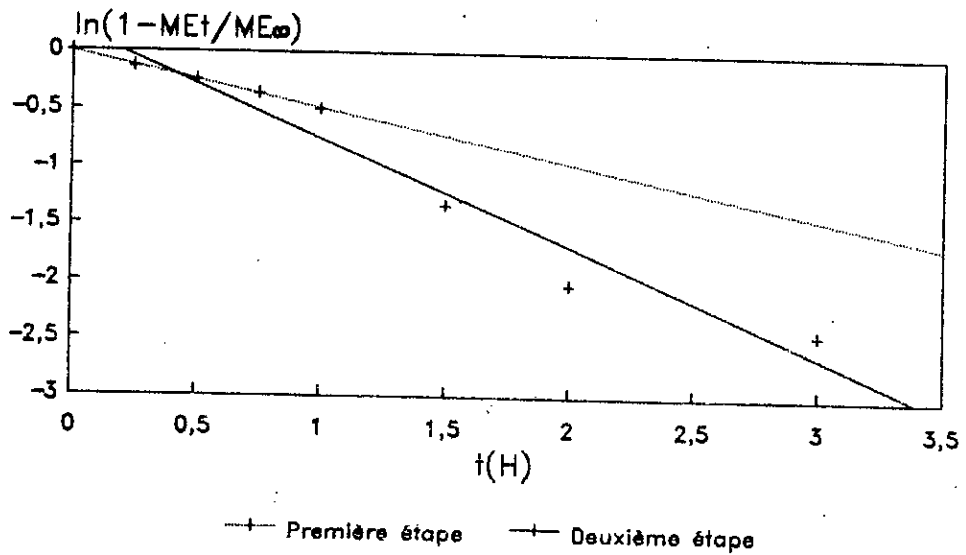
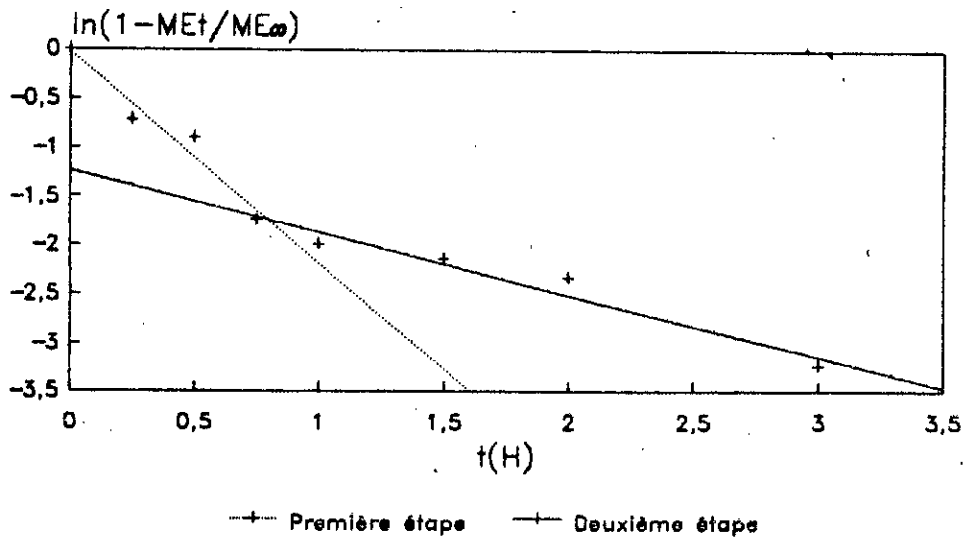
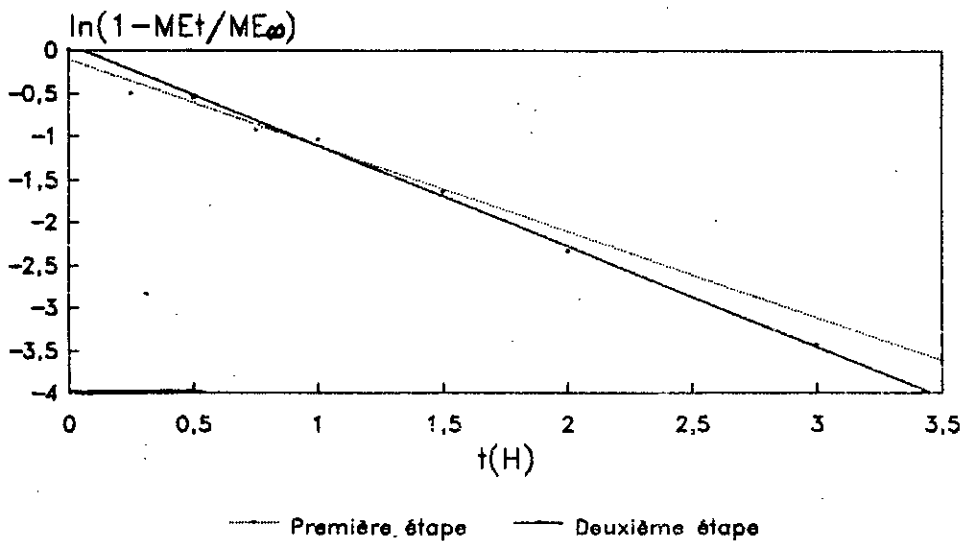


Fig III.5b: Variation de $\ln(1 - MEt/ME_{\infty}) = f(t)$.
pour la masse de bois $M = 150 \text{ g}$



FigIII.6a: Variation de
 $\ln(1-MEt/ME_{\infty}) = f(t)$.
 pour la Petite granulométrie



FigIII.6b: Variation de
 $\ln(1-MEt/ME_{\infty}) = f(t)$.
 pour la granulométrie Moyenne.

Sur la base des résultats réunis dans le tableau III.3, on constate pour chaque paramètre ce qui suit:

- Paramètre débit: L'examen des valeurs des constantes de vitesse correspondant à la première étape montre que leur augmentation est liée à celle du débit. Ceci a pour origine le fait qu'un grand débit de vapeur favorise un entraînement plus important de l'huile de surface. En revanche, les valeurs de K_2 correspondant à l'étape d'hydrodiffusion plus lente, varient en sens inverse au débit. Ceci peut être interprété par une diffusion plus importante à faible débit. La valeur de l'optimum enregistrée pour un débit de 3 l/h correspond au compromis entre les deux étapes.

- Paramètre granulométrie et masse de bois: L'examen des valeurs de la constante correspondant aux deux étapes pour les deux paramètres étudiés révèle un ordre de grandeur similaire. Ceci peut indiquer ^{que} le paramètre le plus important dans le processus d'entraînement à la vapeur d'eau est le débit de vapeur.

Etant donné que les expériences dans ce cas, ont été effectuées à un débit optimal (3 l/h), la constante de vitesse n'a pas été influencée par les paramètres, masse de bois et granulométrie.

Pour la masse de bois $M = 150$ g, la constante de vitesse de la deuxième étape étant faible, ceci peut être due au tassement plus important, d'où une résistance qui s'ajoute à celle de l'hydrodiffusion.

III.3 Extraction des huiles essentielles de bois de cèdre de l'Atlas par hydrodistillation

L'hydrodistillation est utilisée dans de nombreux pays souvent de façon artisanale. L'opération est menée sous pression et parfois à la pression atmosphérique. Le développement de cette technique revient aux grassois qui l'ont améliorée et appliquée à la distillation de plusieurs plantes telles l'iris et le clou de girofle [10]. Au cours de l'hydrodistillation, la matière végétale se trouve immergée dans l'eau bouillante. Les résultats de beaucoup de travaux révèlent que la nature de l'eau (acidité) a une influence majeure sur la composition de l'huile essentielle isolée. L'étude analytique montre la transformation chimique de certains constituants tels le linalol et l'acétate de linalyle dans la lavande, sauge sclarée et le bigaradier [11 - 14]. Cette dégradation permet d'obtenir le myrcène, limonène, nérol, géraniol et d'autres monoterpènes oxygénés et hydrocarbonés.

Pour visualiser l'influence de la nature de l'eau sur la cinétique d'hydrodistillation et la composition de l'huile essentielle obtenue, différentes expériences ont été réalisées en utilisant des solutions aqueuses tamponnées (PH = 4, 6, 7, 9). Ces expériences ont été menées sur du bois de cèdre de l'échantillon 2 à l'échelle laboratoire dans les conditions suivantes:

Masse de bois	= 50 g (sous forme de sciure)
Taux d'humidité	= 13.1 %
Volume de la solution aqueuse tamponnée	= 3 l
Temps de distillation	= 5 heures
Débit de distillat	= 0.42 l/h

L'évolution du rendement en huile essentielle au cours du temps pour les quatres solutions aqueuses tamponnées (PH = 4; 6; 7; 9) utilisées est donnée dans le tableau III.4.

TAB III.4: Evolution du rendement d'huile essentielle en fonction du temps pour PH = 4; 6; 7; 9.

Temps (H)	0.25	0.50	0.75	1	1.5	2	3	4	5
PH de la solution aqueuse									
4	0.04	0.26	0.46	0.54	0.76	0.91	1.18	1.23	1.30
6	0.05	0.23	0.41	0.52	0.77	0.90	1.15	1.26	1.41
7	0.06	0.26	0.36	0.56	0.76	0.92	1.08	1.26	1.46
9	0.09	0.20	0.39	0.59	0.77	0.92	1.15	1.28	1.56

L'examen du tableau III.4 permet de constater que l'acidité de l'eau influe peu sur le rendement final de l'hydrodistillation.

Concernant la modélisation de la cinétique d'hydrodistillation, on a tenté appliquer l'équation 73.

La représentation des données cinétiques du tableau III.4 sous forme de $\ln(1 - \frac{ME_t}{ME_\infty}) = f(t)$ (où ME_∞ est la masse d'huile entraînée à $t = 5$ H) illustrée par les figures III.7, 8, 9, 10 révèle l'existence de deux étapes conduisant le processus. Ceci indique que l'hypothèse émise par Rothenberg reste valable pour interpréter le phénomène d'hydrodistillation. On remarque cependant que la première étape est négligeable. Ceci a pour origine le fait que le bois est directement en contact de l'eau; l'étape de solubilisation et d'entraînement de l'huile de surface, c'est l'hydrodiffusion qui impose sa loi de vitesse dès

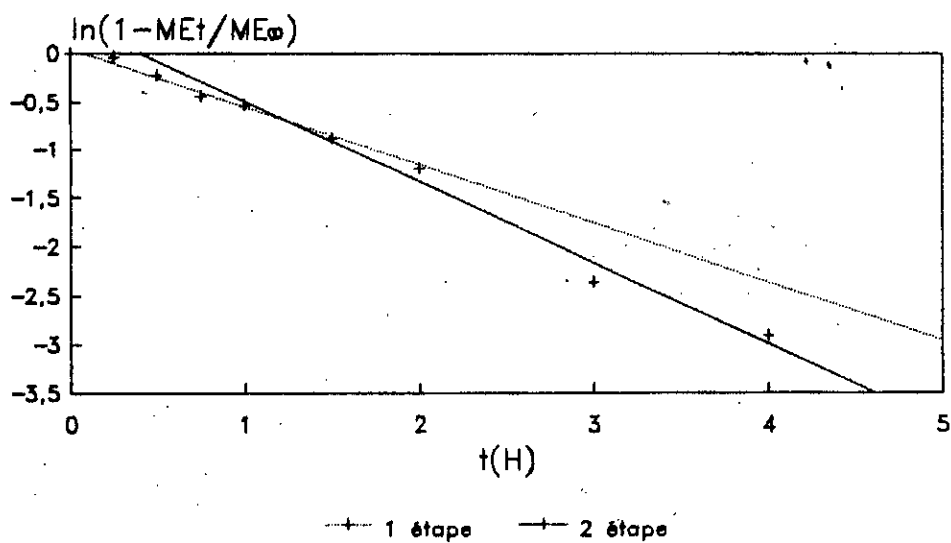


Fig III.7a: Variation de
 $\ln(1-MEt/ME_{\infty}) = f(t)$.
 PH = 4

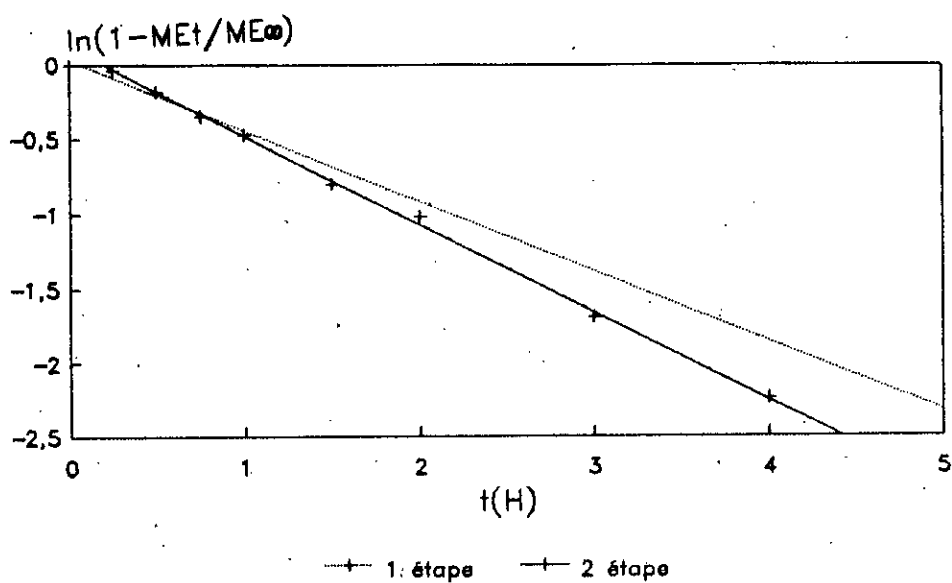


Fig III.7b: Variation de
 $\ln(1-MEt/ME_{\infty}) = f(t)$.
 PH = 6

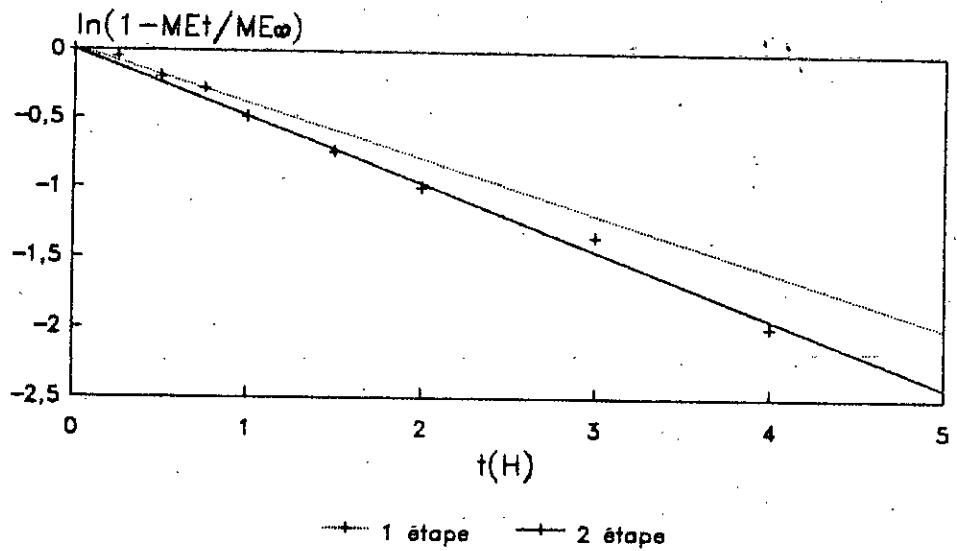


Fig III.7c: Variation de $\ln(1-MEt/ME_{\infty}) = f(t)$.
PH = 7

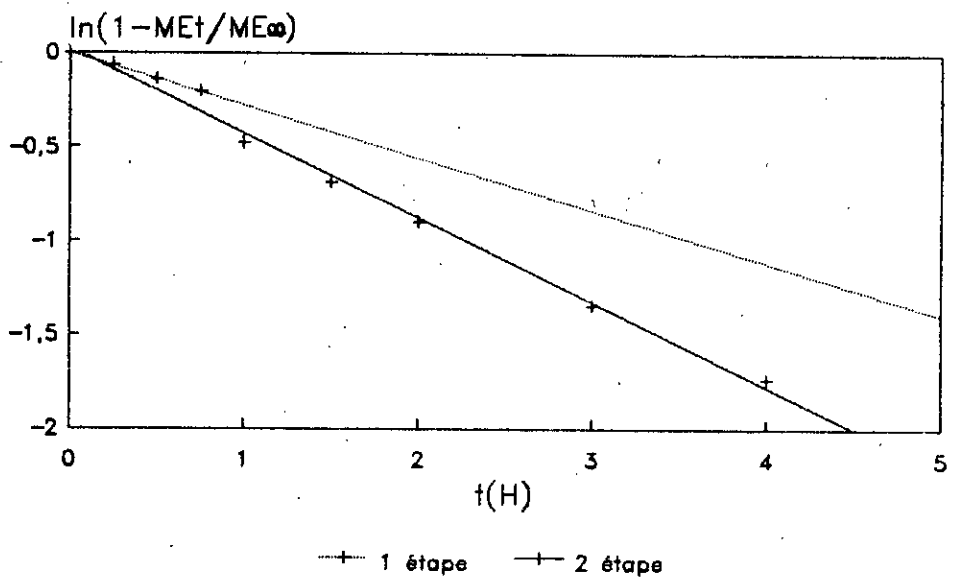


Fig III.7d: Variation de $\ln(1-MEt/ME_{\infty}) = f(t)$.
PH = 9

les premières minutes. C'est ce qui laisse apparaître sur les figures III.7,8,9,10 que la totalité des points expérimentaux peuvent être représentés en moyenne par la droite correspondant à l'hydrodiffusion dont la constante de vitesse est donnée dans le tableau III.5

TAB III.5: Constante de vitesse moyenne de l'hydrodistillation

PH de la solution	4	6	7	9
Const.Vitesse. 10^3	14.1	10	7.87	7.99

L'examen du tableau III.5 et 3 montre que le processus d'entraînement à la vapeur est plus rapide que le processus d'hydrodistillation, ce qui se manifeste par un rendement généralement plus élevé dans le cas de l'entraînement à la vapeur d'eau.

Afin d'examiner la variation subit par la composition de l'huile essentielle récupérée sous l'influence du PH, une étude analytique par chromatographie en phase gazeuse a été menée sur les extraits d'huiles des quatre solutions aqueuses utilisées, dans les conditions chromatographiques précitées.

Les différentes analyses effectuées nous ont permis de suivre l'évolution de la teneur des principaux constituants à savoir l' α , β , γ himachalène (classe des sesquiterpènes) et C₁₅H₂₂O, l'époxyhimachalène et la trans α atlantone (classe des composés oxygénés). Les résultats de cette analyse sont rassemblés dans le tableau III.5.(annexe 3).

TAB III.6: Teneurs instantanées des principaux constituants dans l'huile essentielle obtenue par les différentes solutions aqueuses

Temps (H) →		0.25	0.50	0.75	1	1.5	2	3	4	5
Constituants	PH									
α himachalène	4	1.53	0.59	0.39	1.08	1.14	0.63	0.73	0.47	0.75
	6	1.59	1.00	1.00	0.41	0.38	1.28	0.80	0.57	0.38
	7	1.57	0.34	0.32	0.65	0.38	1.21	0.95	0.32	0.79
	9	0.95	0.84	1.27	1.49	0.83	1.35	1.30	1.06	1.07
β himachalène	4	14.1	0.82	9.51	12.5	14.4	13.1	10.8	10.9	0.83
	6	1.21	6.57	5.80	6.48	6.83	6.48	6.31	7.97	2.50
	7	11.9	8.91	7.56	12	12.5	11.3	16.2	17	18
	9	7.27	6.57	6.80	6.48	6.83	6.48	6.31	7.97	2.50
γ himachalène	4	6.86	1.79	3.40	4.37	5.46	4.87	5.08	5.66	1.01
	6	1.23	0.98	1.08	0.50	0.60	1.70	1.86	2.03	1.52
	7	4.92	3.17	1.75	1.73	4.56	2.30	6.10	5.76	6.35
	9	3.10	2.94	3.40	3.48	3.72	4.07	4.63	5.80	1.95
C15H22O	4	3.15	4.19	2.98	3.46	3.12	2.22	2.03	1.87	2.26
	6	3.02	2.80	2.64	1.77	2.10	3.65	4.21	3.20	2.40
	7	3.67	5.61	6.06	4.61	3.53	3.06	2.38	1.82	2.08
	9	2.37	2.24	2.34	2.15	2.10	2.16	3.32	3.65	4.38
Epoxy- -himachalène	4	4.77	6.38	4.74	2.94	2.64	3.56	4.00	3.80	3.27
	6	20.7	19.8	14.5	9.64	7.92	7.80	6.34	6.34	5.78
	7	12.8	12.1	11.9	14.0	16.0	19.8	15.8	20.8	17.2
	9	13.4	16.0	15.0	13.8	11.8	8.67	8.20	5.72	5.69
Trans- -α atlantone	4	8.84	13.3	16.7	14.2	12.8	14.4	13.3	13.6	18.5
	6	12.1	10.7	12.1	11.1	13.8	11.9	12.0	13.0	18.6
	7	12.8	12.1	11.9	14.0	16.0	19.9	15.8	20.8	17.2
	9	12.1	10.6	12.1	11.1	13.7	11.9	12.0	13.0	18.6

L'examen du tableau III.5 montre que la teneur relative de l'α; β, γ himachalène, C15H22O et la trans α atlantone est légèrement affectée par la variation du PH de l'eau d'hydrodistillation. En revanche, la teneur de l'époxyhimachalène à PH = 4 est différente des teneurs enregistrées pour les autres valeurs du PH, ce qui laisse prévoir une transformation chimique de cet constituant.

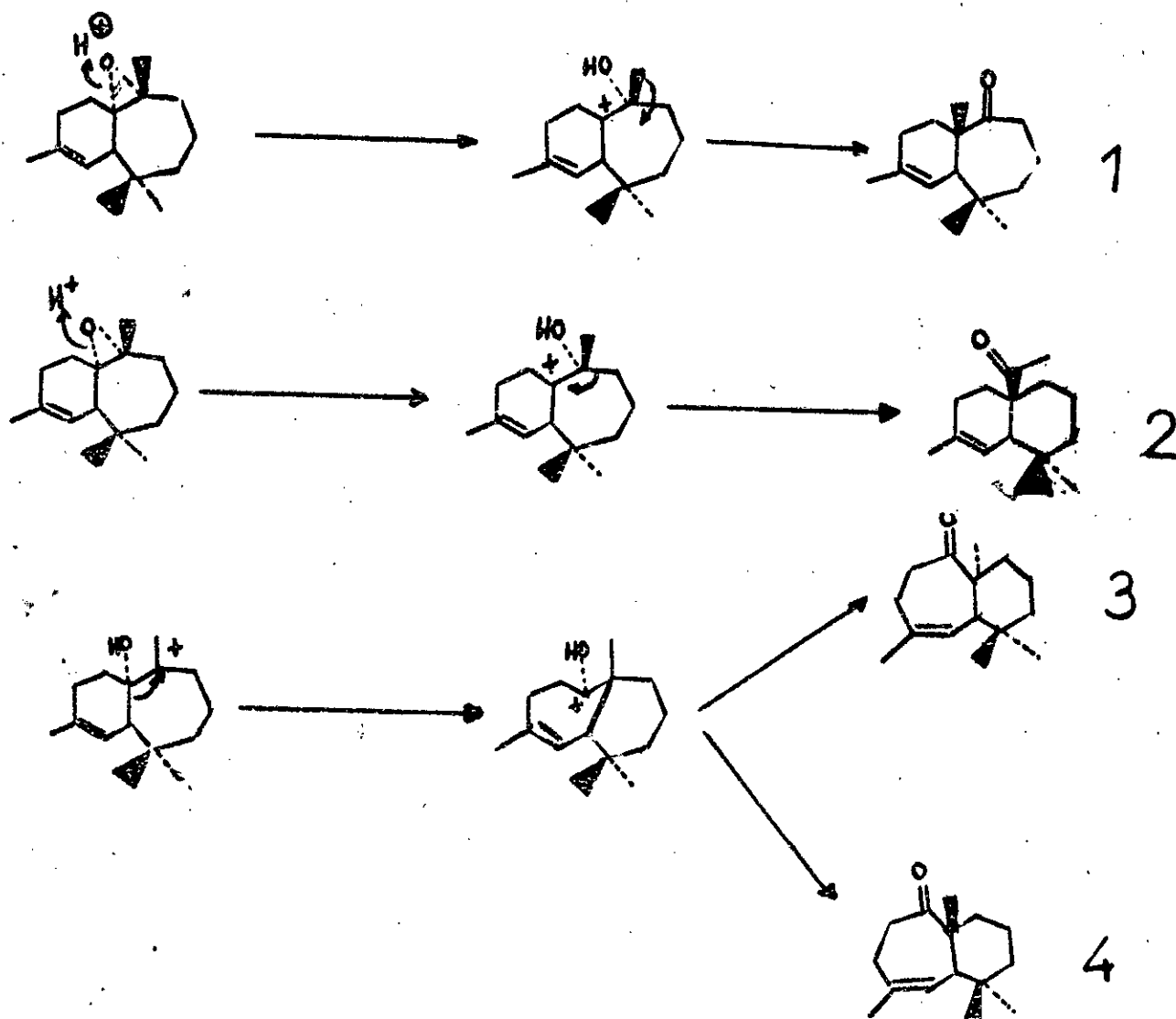
Les constatations faites ont à notre avis, pour origine deux raisons:

- La structure chimique des constituants, ayant gardés des teneurs approximativement constantes pour les différents PH est assez

résistante face à l'attaque du proton.

- Les valeurs de PH étudiés sont assez grandes. Les travaux menés dans ce sens [15] révèlent que l'apparition d'artéfacts est importante pour des PH faibles ($PH \leq 2$).

La transformation de l'époxyhimachalène par action du proton H^+ a été étudiée [16] et peut mener à quatre corps différents selon les mécanismes suivants:



Les propriétés physico-chimiques et spectrales sont publiés dans le même travail. Les quatre molécules formées ont la formule brute suivante: $C_{15}H_{24}O$. La présence de cette molécule dans les essences de bois de cèdre a été mentionnée dans le travail d'analyses [17] effectué sur le cèdre de l'Atlas marocain (c'est la structure 1 qui a été identifiée).

Une autre étude analytique sur le bois de cèdre de l'Atlas algérien fait état de la présence de cette molécule [18] sans pour autant donner sa structure réelle, pour notre part nous n'avons pu mettre en évidence son évolution avec les PH utilisés.

Bibliographie du chapitre 3

- 1 - D.Cabrol; R.Luft; S.Pastour; J.P.Rabine, "Principe de rectification", Université de Nice, Inst.Polyt.Méditerranéen.
- 2 - Y.R.Naves, Technologie des parfums naturels, Ed.Masson, Paris 1974.
- 3 - Brevet français, Société tounaire, N° 2 435 521, 1980.
- 4 - C.Von Rochenberg, "Theorie der Gewinnung und Trennung der aetherischen de durch destillation", Selbst-Verlag Von Schimmel, Leipzig 418 - 441, 1910.
- 5 - A.Koedam; JJC Scheffer and A.Baerheim Svendsen, "Comparaison of isolation procedures for essential oils. II. Aiowan, Eoraway, Coriander and Cumin", Z Lebensmittel Unters Forsch 166, 106, 1979.
- 6 - A.Koedam, JJC Scheffer and A Baerheim Svendsen, "Comparaison of isolation procedures for essential oils. IV. Leyland Cypress", Perf. and Flavorist 5(7), 56, 1981.
- 7 - Gh. Zeller, Jahrb.Prakt.Pharm. Verw.Facher, 22, 292, 1851.
- 8 - Ph.Morin; C.Gunther; L.Peyron; H.Richard, Bull.Soc.Chim.Fr., 5, 921 - 930, 1985.
- 9 - A.I.Galovine; E.I.Feygous; C.I.Tretiakov; A.I.Kiprianov, "Journal du bois", 3, 116, 1974.
- 10 - E.Bocchio, "Hydrodistillation des huiles essentielles", Parfums; cosmétiques; aromes, N°63, Juin - Juillet 1985.
- 11 - L.Crabalona, "la France et ses parfums", 2, 12, 1959.
- 12 - A.Pickett; J.Coates; F.R.Shape, Chem.Ind., 571, 1975.
- 13 - E.Gildeneisteir; Fr.Hoffmann, "Die aetherische oele", V.IIIa, Akademie - Verlag, Berlin 1960.
- 14 - S.Geyer; W.Zieger; R.Hayer, Z.Chem, 6, 134 - 146, 1961b.
- 15 - Ph.Morin; H.Richard, Symposium Weurmann, Dourdan, France 1984.
- 16 - P.Teisseire; M.Plattier, Publication orale, 5^{ème} congrès international des huiles essentielles, Sao-Paulo 1971.
- 17 - M.Plattier; P, Teisseire, Recherches, 19, 153, 1974.
- 18 - E.H.Benyoussef, These de Magister, E.N.F., Alger 1990.

Conclusion

CONCLUSION

Dans le cadre de la valorisation des produits naturels nationaux, nous nous sommes intéressés dans ce travail à la modélisation mathématique de l'extraction des essences de bois de cèdre de l'Atlas extraites par solvants et par entraînement à la vapeur d'eau.

Avant d'entamer le travail de modélisation et à cause de l'importance du solvant dans les opérations d'extraction, une étude de mise en oeuvre d'un solvant a été effectuée sur une essence légère (26 - 84 °C) provenant de la raffinerie d'Alger. Cette étude a permis de déceler les propriétés dissolvantes fort intéressantes des différentes fractions séparées. En revanche un travail de désodorisation et de la séparation des produits aromatiques susceptibles de présenter une toxicité certaine semble être nécessaire.

Concernant la modélisation mathématique, l'équation indicielle établie et simplifiée dans le cas de la percolation a été appliquée à deux formes géométriques du bois (copeaux et poudre de bois ayant respectivement une plane et sphérique).

Les résultats nous ont révélés la bonne approche du modèle (écart entre points expérimentaux et théoriques entre 0 et 30 %) et son amélioration en tenant compte de l'huile adsorbée.

L'étude cinétique des produits entraînaibles à la vapeur d'eau nous a permis d'expliquer l'évolution de leur teneur et leur composition avec le temps ainsi que certaines propriétés spécifiques au solvant telles la sélectivité et la capacité dissolvante.

La dernière partie réservée à l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydrodistillation a permis d'interpréter le phénomène d'hydrodiffusion des huiles essentielles et l'ordre de sortie de certaines classes chimiques. Les résultats de cette étude étaient favorables à l'hypothèse émise par Rochenberg et confirmée par beaucoup de travaux.

La modélisation de la cinétique d'entraînement à la vapeur des huiles essentielles par une équation similaire à celle approchée dans le cas de la percolation a permis d'interpréter la valeur optimale du rendement pour les paramètres étudiés.

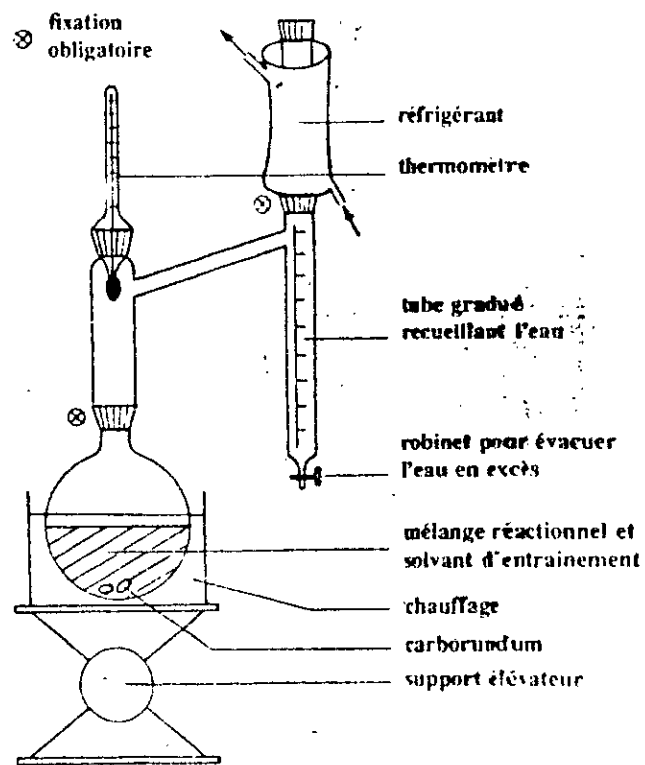
L'hydrodistillation menée par des solutions aqueuses de différents PH (= 4,6,7,9) nous a révélé que l'acidité de l'eau est sans influence sur le rendement final en huile ainsi que sur la cinétique elle même. L'action chimique n'était pas très apparente, ceci est dû à notre avis au fait que les solutions utilisées n'étaient pas très acides. Les travaux menés dans ce contexte montrent que les altérations par effet d'acidité apparaîtront pour des PH \leq 2.

Annexes

Annexe 1

Appareil de Dean - Starck

Mesure de l'humidité



ANNEXE 2

Solutions de l'équation: $f(x) = e \cdot \operatorname{erfc} x$		Solutions de l'équation: $\operatorname{tg} \mu_n - \lambda \mu_n = 0$						
		λ	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5	μ_6
x	$f(x)$	∞	1.5708	4.7124	7.8540	10.995	14.137	17.278
0	1.0	9.0000	1.6385	4.7359	7.8681	11.005	14.145	17.285
0.05	0.9460	4.0000	1.7155	4.7648	7.8857	11.018	14.155	17.293
0.1	0.8965	2.3333	1.8040	4.8014	7.9081	11.034	14.167	17.303
0.15	0.8509	1.5000	1.9071	4.8490	7.9378	11.055	14.184	17.317
0.2	0.8090	1.0000	2.0288	4.9132	7.9787	11.085	14.207	17.336
0.25	0.7703	0.6667	2.1746	5.0037	8.0385	11.129	14.242	17.364
0.3	0.7346	0.4286	2.3521	5.1386	8.1334	11.201	14.299	17.412
0.35	0.7015	0.2500	2.5704	5.3540	8.3029	11.335	14.408	17.503
0.4	0.6708	0.1111	2.8363	5.7172	8.6587	11.653	14.687	17.748
0.45	0.6423	0.0000	3.1416	6.2832	9.4248	12.566	15.708	18.850
0.5	0.6157	Solutions de l'équation: $\operatorname{tg} \mu_n = \frac{3 \mu_n}{(3 + \lambda \mu_n)^2}$						
0.55	0.5909	λ	μ_1	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5	μ_6
0.6	0.5678	∞	3.1416	6.2832	9.4248	12.566	15.708	18.849
0.65	0.5462	9.0000	3.2410	6.3353	9.4599	12.593	15.729	18.867
0.7	0.5259	4.0000	3.3485	6.3979	9.5029	12.625	15.755	18.889
0.75	0.5069	2.3333	3.4650	6.4736	9.5567	12.666	15.788	18.917
0.8	0.4891	1.5000	3.5909	6.5665	9.6255	12.720	15.832	18.954
0.85	0.4723	1.0000	3.7264	6.6814	9.7156	12.792	15.892	19.005
0.9	0.4565	0.6667	3.8711	6.8246	9.8369	12.894	15.978	19.078
0.95	0.4416	0.4286	4.0236	7.0019	10.004	13.042	16.108	19.193
1	0.4276	0.2500	4.1811	7.2169	10.235	13.268	16.321	19.390
		0.1111	4.3395	7.4645	10.543	13.613	16.683	19.756
		0.0000	4.4934	7.7253	10.904	14.066	17.220	20.371