

M0006/02B

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie-Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Existe

THESE DE MAGISTER

Présentée par : **Fadila Amokrane**  
Ingénieur d'Etat en Génie- Chimique

Pour l'obtention du grade de Magister en Génie Chimique

Thème:

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

Soutenu publiquement le **20 février 2002**, devant le jury composé par :

Mr. C. E. CHITOUR	Professeur à l' E.N.P	Président
Mme. R. DERRICHE	Maître de conférences à l' E.N.P	Examineur
Melle. C. BOUTEKEDJIRET	Maître de conférences à l' E.N.P	Examineur
Mr. T. AHMED- ZAID	Maître de conférences à l' E.N.P	Examineur
Mme. S. CHARCHARI	Maître de conférences à l' E.N.P	Rapporteur
Mr. E. H. BENYOUSSEF	Maître de conférences à l' E.N.P	Rapporteur

ENP - 10 Avenue Pasteur, Hacén Badi - ELHarrach - Alger.

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie- Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

THESE DE MAGISTER

Présentée par : **Fadila Amokrane**

Ingénieur d'Etat en Génie- Chimique

Pour l'obtention du grade de Magister en Génie Chimique

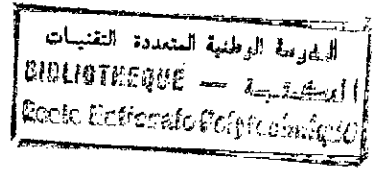
Thème:

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

Soutenu publiquement le **20 février 2002**, devant le jury composé par :

Mr. C. E. CHITOUR	Professeur à l' E.N.P	Président
Mme. R. DERRICHE	Maître de conférences à l' E.N.P	Examinatrice
Melle. C. BOUTEKEDJIRET	Maître de conférences à l' E.N.P	Examinatrice
Mr. T. AHMED- ZAID	Maître de conférences à l' E.N.P	Examineur
Mme. S. CHARCHARI	Maître de conférences à l' E.N.P	Rapporteuse
Mr. E. H. BENYOUSSEF	Maître de conférences à l' E.N.P	Rapporteur

ENP - 10 Avenue Pasteur, Hacem Badi - El Harrach - Alger.



### \*\*\*Dédicaces\*\*\*

A mes très chères parents,

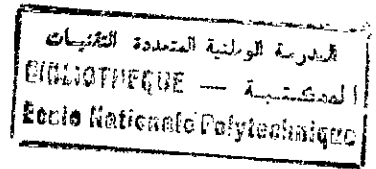
..... les êtres les plus chers à mes yeux,  
..... pour m'avoir donné tant d'amour et de courage,  
..... que dieu vous gardes pour nous.

A mon cher mari Réda,

..... pour son amour et sa patience.

A tous ceux qui m'aiment.....

*Fadila* ●●●



## REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger sous la direction de Madame S. CHARCHARI et de Monsieur E. H. BENYOUSSEF.

Je tiens à rendre un très grand hommage à Madame CHARCHARI pour tous les précieux conseils et le temps qu'elle m'ait consacré sans me priver de ses encouragements et de son expérience qui m'ont énormément aidé à mener à bien ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et tous mes respects.

J'exprime également ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Monsieur BENYOUSSEF pour m'avoir fait profiter de ses connaissances enrichissantes dans ce domaine et qui ont fait beaucoup avancer ce travail.

A Monsieur le professeur C.E. CHITOUR, j'exprime ma reconnaissance pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de soutenance.

Que Madame R. DERRICHE  
Monsieur T. AHMED ZAID  
Melle C. BOUTEKEDJIRRET

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

Je tiens également à remercier Monsieur le commandant MELLOUANI, de l'Ecole Militaire Polytechnique de Bordj El- Bahri, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir fait profiter de ces connaissances enrichissantes.

Aussi, je remercie Monsieur BOUSSENADJI, directeur au laboratoire C.A.C.Q d'Alger, et Madame ZERROUAL, pour m'avoir permis de réaliser une partie de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur M. LAMDJED, pour son aide précieuse dans l'accomplissement de ce travail. A mes collègues du département des Sciences Fondamentales de l'Ecole Nationale polytechnique et tous mes amis (es), pour leurs conseils et leurs encouragements.

## ملخص

### *تمطيط نقل المادة عند عملية استخراج زيت بذور الكسبرة بالميتانول.*

يتمثل هذا البحث في مجموعة النتائج المتحصل عليها عند عملية استخراج زيت بذور الكسبرة بالميتانول، باستعمال طريقتين للاستخراج هما :

استخراج في مهد متحرك و استخراج في مهد ثابت، و قد تمّ عند ذلك دراسة تأثير بعض العوامل المرتبطة بالاستخلاص و النبتة على مردود العملية.

من أجل تمطيط نقل المادة للنظام جسم صلب-سائل، أُستعمل لهذا الغرض دالتين : الدالة الحركة و الدالة المعيارية و من جهة أخرى تمّ استعمال الدالة المعيارية لإيجاد معامل الانتشار عند عملية استخراج زيت بذور الكسبرة بنسب مختلفة من الرطوبة بالميتانول.

أما أخيراً، فقمنا بدراسة تمهيدية للتحليل الكيميائي على المستخرج الميتانولي للكسبرة عن طريق الوسائل الكروماتوغرافية .

### الكلمات الأساسية :

الكسبرة، المستخرج الميتانولي، نقل المادة ، الدالة الحركية، الدالة المعيارية، معامل الانتشار، التحليل الكيميائي.

## Résumé

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

Ce travail présente les résultats d'une recherche menée sur l'extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol. L'extraction a été menée selon deux procédés d'extraction différents : extraction en charge dispersée et extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée. L'influence de certains paramètres opératoires sur le rendement en extrait de coriandre a été abordée. Afin de modéliser le transfert de matière du système solide- liquide étudié, deux fonctions ont été utilisées : la fonction cinétique et la fonction standard. Le coefficient de diffusion apparent a été déterminé sur la base des résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction de l'essence des graines de coriandre de différents taux d'humidité. Enfin une contribution à l'analyse de la partie volatile de l'extrait méthanolique de coriandre a été effectuée par C.P.G et C.P.G/S.M.

**Mots clés :** Coriandrum sativum L, extrait méthanolique, transfert de matière, fonction cinétique, fonction standard, coefficient de diffusion, Analyse chromatographique.

## Abstract

### *Modeling of the mass transfer during extraction of the essence of coriander seeds by methanol*

This work is the results of a research undertaken on extraction of the essence of coriander seeds by methanol according to two processes : extraction with dispersed load and extraction fixed- bed with continuous pure solvent circulation in closed loop. The influence on the output in extract of operational parameters was approached. In order to model the mass transfer of the solid- liquid system, two methods were used : kinetic function and the standard function. The diffusion coefficient was determined according the standard function during extraction by methanol of the essence of coriander seeds by various scale of dump. Lastly, a contribution to the analysis of the volatile part of methanolic extract of coriander was carried out by G.C and G.C./ M.S.

**Key words:** Coriandrum sativum L, methanolic extract, mass transfer, kinetic function, standard function, diffusion coefficient, chromatographic analysis.

Remerciements	
Résumés	
Sommaire	
Introduction	1

***CHAPITRE I : La matière végétale : la coriandre***

I.1. Classification botanique	2
I.2. Description botanique	3
I.3. Composition chimique de l'huile essentielle de coriandre et travaux antérieurs	4
I.4. Lieux de végétation	8
I.5. Utilisations traditionnelles et vertus	10
I.6. Matière végétale utilisée	11

***CHAPITRE II : Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol***

II.1. Extraction solide- liquide	12
II.1.1. Extraction par solvants volatils des solides d'origine végétale	14
II.1.2. Facteurs influençant l'extraction par solvants des solides d'origine végétale	14
II.2. Définition du système solide liquide étudié	16
II.2.1. La phase solide	16
II.2.1.1. Diamètre moyen et sphéricité des graines de coriandre	17
II.2.1.2. Taux d'humidité	18
II.2.2. La phase liquide	18
II.2.3. Le soluté	18

II.3. Extraction de l'essence des graines de coriandre en charge dispersée	18
II.3.1. Description de l'appareillage	19
II.3.2. Protocole expérimental	19
II.3.3. Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement en extrait	21
II.3.4. Influence de l'hydromodule sur le rendement en extrait	22
II.3.5. Influence de la température sur le rendement en extrait	23
II.3.6. Influence du taux d'humidité du solide sur le rendement en extrait	23
II.4. Extraction de l'essence des graines de coriandre en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée	24
II.4.1. Description de l'appareillage	25
II.4.2. Protocole expérimental	25
II.4.3. Influence de la température d'extraction sur le rendement en extrait	27
II.4.4. Influence du taux d'humidité du solide sur le rendement en extrait	28
II.4.5. Etude de la vitesse d'extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée	28
II.4.6. Comparaison de la cinétique d'extraction en charge dispersée et en lit fixe	31

### ***CHAPITRE III : Modélisation du transfert de matière solide- liquide***

Introduction	34
III.1. Notions théoriques sur la diffusion	35
III.1.1. Introduction	35
III.1.2. Loi de Fick	35
III.1.3. Définition du coefficient de diffusion	36
III.1.4. Mécanismes de diffusion	36
III.1.4.1. Mécanisme de type diffusionnel	37
III.1.4.2. Mécanisme de type capillaire	37
III.1.4.3. Diffusion dans les solides poreux	37
III.1.4.4. Diffusion ordinaire	37
III.1.4.5. Diffusion surfacique	37
III.1.5. Equation de continuité relative à un constituant	38
III.1.6. Diffusion dans une sphère	40
III.1.7. Solutions analytiques des équations de transfert de matière	41
III.1.7.1. Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante	41
III.1.7.2. Diffusion dans une sphère plongée dans une solution parfaitement agitée	42
III.1.7.3. Diffusion dans une sphère avec transfert de matière par convection à la surface	44
III.1.8. Méthodes de mesure du coefficient de diffusion	44

III.2. Modélisation à l'aide de la fonction cinétique	46
III.2.1. Aspects théoriques	46
III.2.2. Détermination expérimentale de la fonction cinétique	48
III.2.3. Application de la fonction cinétique	53
III.3. Modélisation à l'aide de la fonction standard	54
III.3.1. Présentation du modèle	55
III.3.2. Etablissement de la fonction standard	56
III.3.2.1. Aspect théoriques	56
III.3.2.2. Détermination de la fonction standard lors de l'extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol	64
III.3.3. Application de la fonction standard	68
III.3.3.1. Détermination de l'équations de la courbes cinétiques $C_t=f(t)$ à partir de la fonction standard	68
III.3.3.2. Détermination du coefficient de diffusion apparent lors de l'extraction par le méthanol de l'essence des graines de coriandre de différents taux d'humidité	69
III.3.3.2.1. Aspects théoriques	69
III.3.3.2.2. Détermination expérimentale	72

## ***Chapitre VI : Contribution à l'étude analytique***

IV.1. Contribution à l'étude analytique des extraits méthanoliques de coriandre	74
Conclusion	77



<b>Figure I.1</b> : Vue d'ensemble sur la plante de coriandre et sa graine.....	5
<b>Figure II.1</b> : Distribution du diamètre moyen de la graine de coriandre.....	17
<b>Figure II.2</b> : Dispositif expérimental de l'extraction à charge dispersée. ....	20
<b>Figure II.3</b> : Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en charge dispersée. Evolution, en fonction du temps $t$ , du rendement $R(t)$ en extrait pour différentes vitesses d'agitation $w$ de la phase liquide.....	21
<b>Figure II.4</b> : Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en charge dispersée. Evolution, en fonction du temps $t$ , du rendement $R(t)$ en extrait pour différentes valeurs de l'hydromodule $h$ .....	22
<b>Figure II.5</b> : Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en charge dispersée. Evolution, en fonction du temps $t$ , du rendement $R(t)$ en extrait pour deux températures d'extraction de $20^{\circ}\text{C}$ et $40^{\circ}\text{C}$ .....	23
<b>Figure II.6</b> : Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en charge dispersée à $20^{\circ}\text{C}$ . Evolution, en fonction du temps $t$ , du rendement $R(t)$ en extrait pour différentes valeurs du taux d'humidité $H$ du solide.....	24
<b>Figure II.7</b> : Dispositif expérimental relatif à l'extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée.....	26
<b>Figure II.8</b> : Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol, en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée. Evolution, en fonction du temps $t$ , du rendement $R(t)$ en extrait, pour deux températures d'extraction de $20^{\circ}\text{C}$ et $40^{\circ}\text{C}$ .....	27
<b>Figure II.9</b> : Dispositif expérimental relatif à l'étude de la vitesse d'extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée. ....	29

**Figure III.9 :** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en charge dispersée à  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $w=350 \text{ tr/mn}$  et  $H= 7.0\%$ . Evolution de la concentration  $C_l$  du soluté, dans la phase liquide, en fonction du temps  $t$ , pour les deux hydromodules de  $0.003\text{m}^3/\text{Kg}$  et  $0.005\text{m}^3/\text{Kg}$ ..... 65

**Figure III.10 :** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol, en charge dispersée à  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $w=350 \text{ tr/mn}$  et  $H= 7.0\%$ . Représentation graphique de la fonction standard  $\Phi$ , en fonction du temps  $t$ , pour deux valeurs de l'hydromodules de  $0.003\text{m}^3/\text{Kg}$  et  $0.005\text{m}^3/\text{Kg}$ . ..... 66

**Figure III.11 :** Etapes de calcul de la concentration  $C_l$  du soluté, à partir des données de base  $\varepsilon$  et  $\Phi$ . ..... 67

**Figure III.12:** Comparaison des courbes cinétiques de  $C_l(t)$  déterminée expérimentalement et celle calculée à partir de la fonction standard  $\Phi$ . ..... 69

<b>Figure II.10 :</b> Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol, en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée à 20°C. Comparaison des résultats des essais effectués avec les deux montages en continue.....	30
<b>Figure II.11 :</b> Comparaison des courbes rendement $R(t)$ en fonction du temps $t$ , pour les deux procédés d'extraction, en lit fixe et à charge dispersée.....	31
<b>Figure II.12 :</b> Comparaison des courbes vitesses instantanées en fonction du temps $t$ , pour les deux procédés d'extraction, en lit fixe et à charge dispersée.....	32
<b>Figure III.1 :</b> Volume $V$ .....	39
<b>Figure III.2 :</b> Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol, en charge dispersée à 20°C. Evolution en fonction du temps $t$ , du rendement $R(t)$ en extrait pour différents taux d'humidité $H$ des graines et un hydromodule de $0.003m^3/Kg$ . .....	49
<b>Figure III.3 :</b> Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol, en charge dispersée à 20°C et un hydromodule de $0.003m^3/Kg$ . Variation du temps d'équilibre $t_e$ en fonction du taux d'humidité $H$ des graines.....	50
<b>Figure III.4 :</b> Variation de la teneur initial $C_0$ du soluté dans la phase solide en fonction du taux d'humidité $H$ des graines ( $T=20^\circ C$ ).....	51
<b>Figure III.5 :</b> Evolution de la fonction cinétique $\gamma$ en fonction du temps relatif $\bar{t}$ pour deux températures d'extraction de 20°C et 40°C et différents taux d'humidité $H$ des graines...	52
<b>Figure III.6 :</b> Comparaison entre les courbes cinétiques du rendement $R(t)$ en extrait obtenu expérimentalement et celle calculée de la fonction cinétique $\gamma$ . .....	54
<b>Figure III.7 :</b> Représentation schématique du modèle. ....	55
<b>Figure III.8 :</b> Etapes de calcul de la fonction standard $\Phi$ . ....	64

<b>Tableau 1 :</b> Composition chimique de l'huile essentielle des graines de coriandre selon Karlsen et coll. ....	6
<b>Tableau 2 :</b> Phénols et acides carboxyliques identifiés dans l'huile essentielle de coriandre selon Heide et coll. ....	7
<b>Tableau 3 :</b> Composition chimique de l'huile essentielle des fruits de <i>Coriandrum sativum</i> L d'Algérie, obtenue par entraînement à la vapeur d'eau. ....	9
<b>Tableau 4 :</b> Valeurs des teneurs initiales $R_0$ en extrait relatifs à l'extraction des graines de coriandre de différents taux d'humidité: ....	28
<b>Tableau 5 :</b> Valeurs du coefficient de diffusion apparent calculés à partir de la fonction standard pour différents taux d'humidité des graines de coriandre. ....	73
<b>Tableau 6 :</b> Composés identifiés dans l'extrait méthanolique de coriandre.....	75

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# ***Introduction***

## INTRODUCTION

Pendant longtemps, les remèdes naturels et surtout les plantes médicinales furent le principal, voir l'unique recours du médecin. En effet, l'ART de guérir chez les Anciens, se basait en grande partie sur les plantes médicinales. Si l'intérêt pour les végétaux a quelque peu décliné avec le développement de la chimie et des médicaments de synthèse, il reste cependant de vastes domaines où leurs substances actives demeurent irremplaçables.

Actuellement, l'industrie pharmaceutique, les médecins et les équipes de chercheurs de nombreux pays se tournent à nouveau, vers les ressources naturelles et les plantes médicinales.

L'Algérie a connu ces dix dernières années, une progression considérable dans la recherche et le développement des ressources naturelles algériennes en vue de leur valorisation, comme par exemple dans le domaine pharmaceutique. C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposés d'étudier la cinétique d'extraction des graines de coriandre par un solvant volatil et modéliser le transfert de matière solide- liquide.

Ce travail est constitué de quatre chapitres, dont le premier a été consacré à une classification et une étude botanique de la coriandre et les travaux antérieurs l'ayant concerné. Dans un second chapitre, nous avons étudié l'influence sur le rendement en extrait de certains paramètres tels, la vitesse d'agitation de la phase liquide, l'hydromodule, la température d'extraction et le taux d'humidité du solide.

La modélisation du transfert de matière solide- liquide a fait l'objet d'un troisième chapitre, en utilisant deux fonctions, à savoir : la fonction cinétique et la fonction standard. Le coefficient de diffusion apparent du solide a été déterminé en utilisant la fonction standard établie lors des essais d'extraction de l'essence des graines de coriandre de différents taux d'humidité, par le méthanol.

Enfin, le dernier chapitre constitue une contribution à l'étude analytique des extraits méthanoliques de coriandre par C.P.G et C.G/S.M.

# **Chapitre I**

***La Matière végétale***

***" La coriandre "***

## I.1. Classification botanique de la coriandre : [1,2,3]

La classification botanique de 1994 [1] place, le *Coriandrum sativum* L dans :

**Règne** : Végétal

**Embranchement** : Spermaphytes ou phanérogames

**Sous-embranchement** : Magnoliophyta ou Angiospermes

**Classe** : Dicotylédones ou magnoliopsida

**Sous-classe** : Archichlamydé

**Série** : Dialypétales

**Subdivision** : Caliciflores

**Ordre** : Apiales

**Famille** : Umbelliferae ou Apiaceae

**Tribus** : Coriandrées

**Espèces** : *Coriandrum sativum* L  
*Bifora testiculata*

La coriandre est l'une des rares plantes suffisamment robustes pour supporter les climats tempérés. Au XVIIIème siècle, elle était cultivée aux environs de Paris, il en est d'ailleurs fait plusieurs fois mention dans les anciens écrits égyptiens que les Romains l'introduisirent en France et en Angleterre. [4]

La plante entière (feuilles et graines), dégage une odeur fétide et presque désagréable lorsqu'elle est verte, d'où l'origine de son nom, "**Koris**" en grec ou encore "**Koriandron**"[5]. En effet, elle fut l'ingrédient usuel dans l'ancienne médecine grecque et Hippocrate la recommandait pour soigner indigestion et maux d'estomac [5]. Dans la langue arabe, on l'appelle «**Debcha**» ou «**Kosbour**».



## I.2. Description botanique :

La coriandre est une plante herbacée annuelle qui peut atteindre 80cm de haut. Aujourd'hui on ne parle plus de famille d'Ombellifères mais d'Apiacea dans le langage botanique le plus récent [1,6]. La plante possède une tige dressée, cannelée, cylindrique et très rameuse avec des feuilles pointues et finement divisées surtout les feuilles supérieures. [7]

Les feuilles inférieures sont brillantes et divisées en larges segments renfermant des canaux sécréteurs contenant des gommes, des résines et très peu d'huile essentielle qui sèche rapidement après l'apparition du fruit de coriandre. [7]

Quant aux fleurs, celles-ci éclosent en été, de juin à septembre, en petites ombelles blanches, teintées de rose et groupées en ombelles composées, pour donner dans le mois qui suit leur éclosion, des fruits glabres présentant des diakènes [8]. Ces derniers sont globuleux et striés appelés, "**schizocarpes**", de couleur brun jaunâtre à brun clair à l'état sec. [9]

Lorsque le fruit est à sa maturité, une mince couche externe du péricarpe se détache. L'odeur de la drogue devient alors suave et la saveur piquante, aromatique et agréable se fait ressentir rappelant en plus doux celle de l'anis [10]. Cette odeur s'accroît lorsqu'on écrase la graine, qui laisse échapper l'huile de **coriandrol** ou **linalol**. Son accumulation est achevée quand le fruit est mûr. [11,12]

La partie de la plante, la plus sujette à l'extraction, étant le fruit de coriandre à l'état sec, son extraction donne un meilleur rendement en huile essentielle avec comme principal constituant le linalol (58 à 70%), par contre l'extraction des feuilles se fait rarement. Des feuilles, on extrait 0.1% d'huile essentielle, très différente de la précédente, qui contient principalement un mélange d'aldéhydes, dont le nonanal qui donne à l'huile une odeur caractéristique d'herbe [6]. La biosynthèse des constituants de l'huile essentielle du fruit se fait dans des sortes de canaux, selon Lukyanov et Mokhanova, cité par Guenter [13], qui prétendent qu'il existerait deux types dans le fruit : les uns sont périphériques et disparaissent lorsque le fruit est mûr, alors que les autres sont internes et apparaissent au cours de la maturation.

Selon Hotin, cité par Guenter [13], si les fruits mûrissent dans une atmosphère humide, les canaux périphériques persistent et la quantité d'huile essentielle augmente, mais au dépend de la qualité.

On note que les composés oxygénés de l'huile sont synthétisés dans les canaux périphériques alors que les alcools et terpènes se forment dans les canaux internes [13].

La figure I.1, présente une vue d'ensemble de la plante de coriandre et de sa graine.

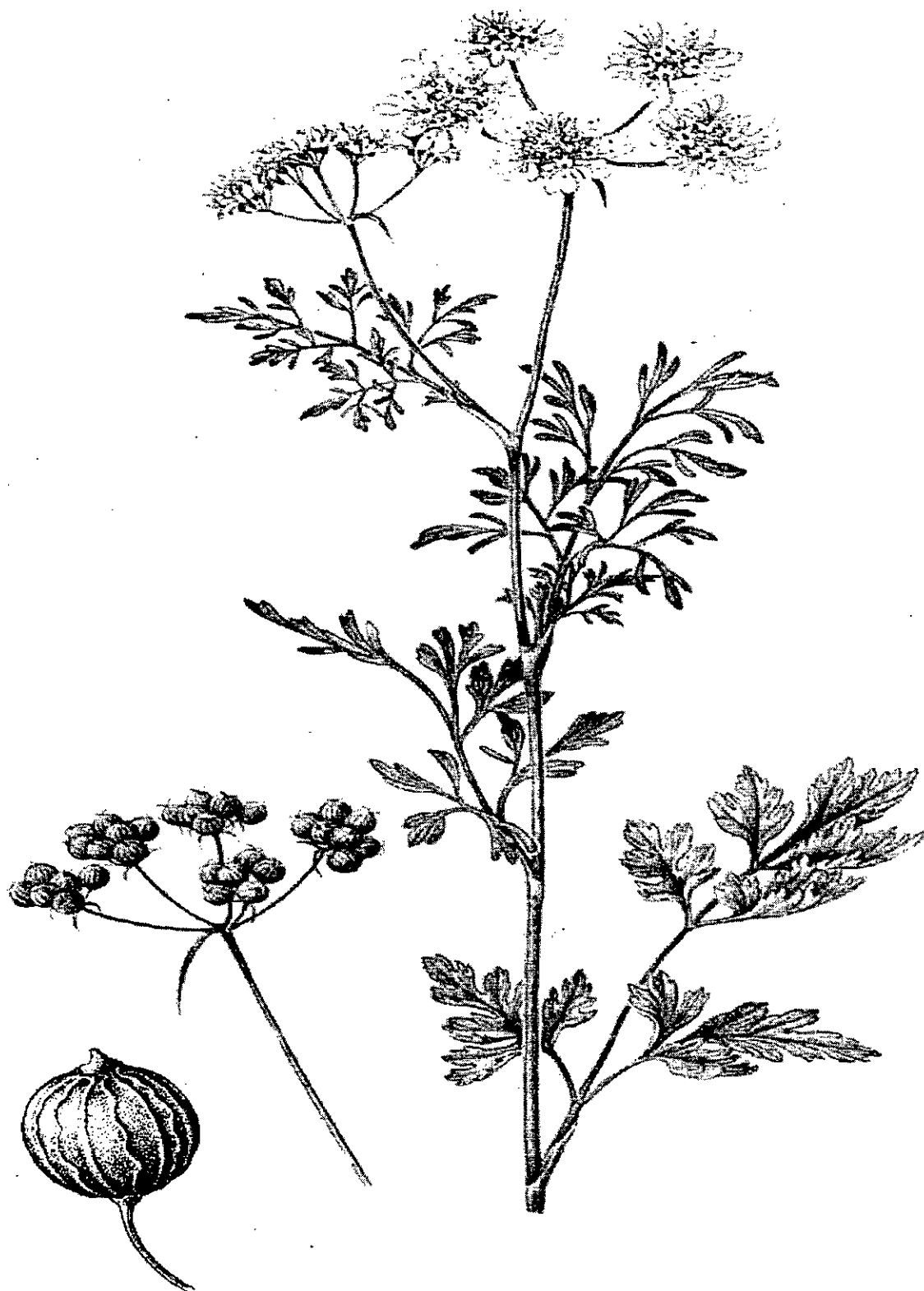
### **I.3. Composition chimique de l'huile essentielle de coriandre et travaux antérieurs**

La coriandre a certainement été l'une des matières végétales des plus utilisés dans les temps anciens, en particulier dans la médecine traditionnelle, ce qui a révélé la curiosité d'un bon nombre de chercheurs de l'époque.

D'après Guenter [13] dès 1853, Kawlier isole le principal constituant de l'huile essentielle du fruit de coriandre que Grosser identifia comme étant un alcool de formule chimique brute  $C_{10}H_{18}O$ . Semmler trouva que ce composé est constitué d'une chaîne oléfinique et la nomma «**coriandrol**». Barbier l'identifia au linalol avec des propriétés optiques différentes. Ce «**coriandrol**» n'est autre que le d- linalol.

Beaucoup plus tard, vers 1909, cité par Vernon et coll [14], les travaux de Walbaum et Muller, ont montré que cet alcool représentait 60-70 % de l'essence de coriandre et mettent ainsi en évidence d'autres constituants en teneurs plus faibles comme :  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, limonène, p-cimène,  $\alpha$  et  $\gamma$ -terpinène, terpinolène, phellandrène, décanal, géranol, bornéol, acide acétique et traces d'acide décylrique.

C'est seulement en 1958, cité par Vernon et coll [14], que Stenlake et Williams, arrivent à identifier trois composés carbonylés : citral, cinamaldehyde et carvone.



**Figure I.1.** Vue d'ensemble de la plante de coriandre et de sa graine.

Dix années après, cité par Vernon et coll [14], Akimov et Veronin identifient par chromatographie en phase gazeuse le camphre et le myrcène et notent que les acides gras tels que l'acide oléique existait en très grande quantité dans l'huile de ce fruit. En revanche, les teneurs en acides palmitique et linoléique sont plus faibles. Ils trouvent aussi du tymol, sabinène, ocimène, camphène, nérolidol, et trans tridécène.

En 1971, cité par Gaydou [15], Karlsen et coll analysant une huile essentielle produite avec des fruits de Bulgarie et estiment, comme le montre le tableau 1, que l'huile essentielle contient 30% d'hydrocarbures et 70% de composés oxygénés. Parmi les hydrocarbures,  $\alpha$ -pinène, le sabinène et le limonène sont prédominants. En revanche, dans la fraction oxygénée, le linalol est majoritaire, suivi du camphre et de l'acétate de géranyle.

**Tableau 1 :** Composition chimique de l'huile essentielle des graines de coriandre selon Karlsen et coll, cité par Gaydou [15].

<i>Hydrocarbures (30%)</i>	<i>Composés oxygénés (70%)</i>
$\alpha$ -pinène	Linalol
camphène	Bornéol
$\beta$ -pinène	$\alpha$ -terpinéol
sabinène	terpinène-4-ol
$\alpha$ -phéllandrène	géraniol
myrcène	acétate de linalyle
$\alpha$ -terpinène	acétate de géranyle
limonène	camphre
$\beta$ -phéllandrène	
$\gamma$ -terpinène	
terpinolène	
(Z) $\beta$ -ocimène	
(E) $\beta$ -ocimène	

En 1977, cité par Lawrance [16], Gupta et coll, travaillant sur des graines indiennes, trouvent que l'huile essentielle contient 41.5% de linalol et 21.0% d'acétate de linalyle. Les autres terpènes

fonctionnalisés significatifs sont : le tymol (7%), le bornéol (2.7%), le 1,8-cinéol, le citronellol, l'acétate de géranyl (1.5 à 2.0%), le géraniol, l'oxyde de  $\beta$ -cariophyllène, et l'élémol (inférieur à 1%). Parmi les principaux hydrocarbures terpeniques, ils citent le  $\beta$ -caryophyllène (5.5%), le limonène et le  $\beta$ -phéllandène (2%).

En 1986, cité par Vernin [17], Heide et coll ont utilisé plusieurs techniques analytiques et identifient les phénols et les acides, composants minoritaires de l'huile essentielle, que nous reportons dans la tableau 2.

**Tableau 2 :** Phénols et acides carboxyliques identifiés dans l'huile essentielle de coriandre, selon Heide et coll, cité par Vernin [17].

<i>Phénols</i>	<i>Acides carboxyliques</i>
Phénol	Acide nonanoïque
o-crésol	Acide décanoïque
m-crésol	Acide undécanoïque
p-crésol	Acide dodécanoïque
o-éthyl phénol	Acide méthyl-2 propionique
diméthyl-2,4 phénol	Acide méthyl-3 butyrique
carvacrol	Acide méthyl-4 valérique
thymol	Acide méthyl-7 otanoïque
guaïacol	Acide méthyl-8 nonanoïque

Nous avons noté, par ailleurs, un travail intéressant effectué par Pinot [18] en 1987 sur des échantillons de coriandre désaromatisés par l'alcool éthylique, où il met en évidence l'apport de l'essence de coriandre associé à la graine de cumin, en fibres alimentaires, calcium, potassium, fer, zinc et manganèse employés dans la production du pain. Le remplacement de 10 % de farine, par ces essences, n'influe pas sur la capacité d'absorption de l'eau de la pâte, réduit légèrement sa stabilité mais le volume, la flaveur et la structure du pain ne sont pas affectés. Comparé au pain normal, le pain obtenu avec l'arôme de ces épices contient, 100% de fibres alimentaires et 45 à 400% de minéraux en plus.

Parmi d'autres travaux sur les graines de coriandre, on cite une étude effectuée par Bondoni en 1998 [19], où l'on compare la composition et la qualité de l'huile essentielle de fruit de coriandre de six zones différentes d'Argentine, obtenue par hydrodistillation et entraînement à la vapeur d'eau. On compte le linalol parmi les constituants majoritaires de l'huile essentielle de la graine de coriandre. Une vingtaine de composés ont été identifiés représentant 96.6% à 99.7% de la composition totale des différentes huiles, parmi eux, on cite : linalol (68.9-83.7%) ;  $\gamma$  - terpinène (2.2-5.1%) ; camphre (3.2-4.8%) ;  $\alpha$  -pinène (1.0-6.5%) ; géraniol (1.4-3.2%) ; acétate de géranyle (0.8-3.8%) ; oxyde de cis-trans-linalol (0.1-0.4%).

En 2000, des recherches ont été menées sur l'extraction de l'essence des graines de coriandre d'Algérie obtenue par entraînement à la vapeur d'eau [20]. Comme le montre le tableau 3, l'huile essentielle est principalement constituée de terpènes. Sur le plan quantitatif, le composé majoritaire est le linalol (70%), accompagné de produits de faible quantité tels que le camphre, l'octanal, l'acétate de géranyle et l'acide myristique.

#### **I.4. Lieux de végétation**

Cette herbe culinaire se développe facilement dans un sol moyen à sec, nécessitant un emplacement chaud et ensoleillé, tout comme pour l'aneth ou le cerfeuil. [10]

Aujourd'hui la Russie est le plus grand producteur de coriandre dans le monde, plus de 100 tonnes en 1994, suivie de la Yougoslavie, l'Inde, l'Égypte, Maroc, Turquie, Roumanie, l'Afrique du sud et la Polynésie, [19]. En Algérie, on la retrouve essentiellement vers l'est du pays, dans les montagnes de Kabylie, Boumerdès, Béjaïa et Sétif. Néanmoins, sa production est régionale et reste très limitée à l'utilisation culinaire.

Il faut semer les graines en automne à exposition chaude ou au printemps, en lignes espacées de 25cm, si l'on veut que la plante résiste tout l'hiver. Les ombelles sont coupées en début de maturité. Les sommités pleines de graines sont récoltées au moment où elles passent du vert au brun clair. On les suspend alors, dans un endroit aéré pour que les graines mûrissent et on les conserve au sec dans des enveloppes hermétiquement fermées. [10]

**Tableau 3 :** Comparaison de l'huile essentielle des fruits de *Coriandrum sativum* L d'Algérie, obtenue par entraînement à la vapeur d'eau [20], avec des travaux concernant le même fruit.

Composés	Teneurs (%) Huile essentielle d'Algérie	Travaux de référence			
		[21]	[16]	[22]	[23]
$\alpha$ -pinène	0.1	7.3	3.9	3.46	3.60
Camphène	/	0.7	0.7	0.68	0.87
$\beta$ -pinène	/	0.5	0.4	0.72	0.28
Sabinène	/	0.4	0.4	0.10	0.17
Myrcène	0.2	0.7	0.9	0.41	1.35
p-cimène	0.2	Traces	2.1	3.89	1.70
Limonène	/	1.8	1.6	6.20	1.90
$\gamma$ -terpinène	0.6	8.5	6.9	2.72	4.70
1,8-cinéol	0.1	/	/	/	/
Tepinolène	/	Traces	/	0.25	/
Linalol	70.2	68.0	/	69.33	69.10
Camphre	1.8	3.7	70.0	4.12	5.20
terpinène-4-ol	0.5	2.3	7.7	/	0.28
$\alpha$ -terpinéol	0.3	0.5	0.5	0.33	0.59
Octanal	2.2	/	0.4	/	/
Dodécane	0.5	/	/	/	/
géraniol	/	1.4	0.8	1.06	0.90
acétate de géranyle	1.6	/	2.3	1.01	4.70
Dodécanal	0.5	/	/	/	/
$\beta$ -caryophyllène	0.2	/	/	/	/
$\alpha$ -humulène	0.8	/	/	/	/
Nérolidol	0.5	/	/	/	/
acide myristique	5.9	/	/	/	/
<i>Traces: teneur inférieure à 0.1%</i>					

### **1.5. Utilisation traditionnelle et vertus**

La popularité dont jouit cette herbe aromatique est très liée à ses propriétés organoléptiques et à ses vertus médicinales. Ce sont les fruits qui présentent un intérêt médicinal. Bien que leurs teneurs en huile essentielle reste très limité, environ 1%, les graines doivent leur effet antispasmodique au linalol [11]. Cet alcool monoterpénique est très utilisé en industrie du parfum, en particulier, dans les eaux de toilette pour hommes. A grande échelle celui-ci est utilisé pour produire de la vitamine E<sub>1</sub>. Les akènes contiennent aussi des lipides, des albumines, des tanins, de la pectine, des sucres et de la vitamine C. [24]

En pharmacie, par exemple, le linalol sert à masquer le goût désagréable de certains médicaments, ainsi que pour parfumer la pâte dentifrice et les crèmes hydratantes. Les graines sèches sont utilisés en confiserie pour la préparation de petits dragées. [12]

La coriandre peut, comme les fleurs de sureau, servir d'aromatisant des vins doux naturels et des mistelles auxquels elle communique un arôme de muscat. Les graines sont employées purs ou en mélange pour préparer des tisanes carminatives et digestives à effet sédatif sur le système nerveux. Les feuilles et les graines crues combattent l'indigestion et les douleurs d'estomac. On note que les effets de la coriandre sont analogues à ceux du carvi. [8,9]

Cette plante apporte une saveur originale à la préparation culinaire et toute ménagère douée en cuisine, connaît sans doute le secret du bon goût de ses plats aromatisés à cette herbe aromatique [8]. Les orientaux l'utilisent en cuisine aussi couramment que les occidentaux utilisent le persil [11]. Chez nous en Algérie, par exemple, que serait une "Chorba" sans une botte de coriandre bien fraîche. Il n'y a rien de tel pour parfumer aussi bien des plats sucrés que des plats épicés ou des ragoûts. [7]



## **I.6. Matière végétale utilisée**

L'ensemble de nos travaux ont été effectués sur un lot de graines de coriandre entières achetées sur le marché local et provenant de Sétif, situé dans le Nord- Est de l'Algérie. Cette région a été choisie par références à d'autres travaux effectués sur la coriandre d'Algérie provenant de la même région (même climat, même sol, même mode de culture) [25,26], dans un but de pouvoir nous référer et si besoin comparer, pour mener a bien ce travail.

On donne en Annexe1, un glossaire détaillé [1,9,27] de l'ensemble des termes botaniques employés le long du chapitre I.

# **Chapitre II**

***Extraction de l'essence des graines***

***de coriandre***

***par le méthanol***

**Principaux symboles et notations utilisés dans le chapitre II**

<b>Symbole</b>	<b>Unité</b>	<b>Définition de la grandeur</b>
$d_{20}^{20}$	—	densité
$h$	$m^3/Kg$	hydromodule
$h(t)$	$m^3/Kg$	hydromodule variable en fonction du temps
$t$	$mn$	temps
$w$	$tr/mn$	vitesse d'agitation de la phase liquide
$C_l(t)$	$Kg/m^3$	concentration du soluté dans la phase liquide
$D_{moy}$	$mm$	diamètre moyen de la particule solide
$H$	%	teneur en eau du solide
$M$	$Kg$	masse de solide
$R(t)$	$g/Kg$	rendement en extrait à l'instant $t$
$R_0$	$g/Kg$	teneur initiale en extrait dans la phase solide
$T$	$^{\circ}C$	température
$\eta_D^{20}$	—	indice de réfraction

## II.1. Extraction solide- liquide

L'extraction solide liquide est l'opération qui consiste à récupérer un constituant d'une phase solide en renfermant plusieurs, en le transférant sélectivement vers une phase liquide, soit par simple dissolution, soit par dissolution accompagnée d'une réaction chimique. [28]

L'aspect cinétique a beaucoup été étudié dans ce domaine, beaucoup moins quand le solide concerné est d'origine végétale. Toutefois, dans le cas des concrètes végétales, quelques travaux ont concerné, ces deux dernières décennies, le café, le thé et quelques autres végétaux [29]. Cette opération, très ancienne, est utilisée pour récupérer des plantes et de certains organes animaux, des dérivés alimentaires, médicinales, colorants ou odorifiants, pour y produire des breuvages, drogues, teintures ou parfums. [30]

La phase liquide, où le solvant d'extraction, dissout un ou plusieurs composants cristallisés ou liquides qu'on appelle "soluté", pour donner une solution ou encore un "extrait", en laissant en fin d'opération un solide épuisé appelé "résidu", contenant peu ou pas de soluté. Le produit recherché lors de l'extraction, peut être soit le soluté, soit le résidu. [30]

Quel que soit le soluté, celui-ci n'est jamais totalement insoluble dans un solvant donné et à coté du produit désiré, on entraîne souvent d'autres constituants du solide initial. Il est donc impossible d'obtenir la séparation d'un seul constituant et ceci quel que soit le solvant utilisé. [31]

L'extraction solide liquide est régi par des phénomènes très complexes, liés aussi bien au processus de transfert de matière lui-même qu'à la nature du solide à extraire. 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 ainsi que sa taille. [30]

L'étude de ces phénomènes avec des simplifications adéquates, aboutit à des processus opératoires généraux et à quelques méthodes pratiques qui permettent, par la suite, de concevoir correctement un appareillage d'extraction [31].

En pratique, la mise en œuvre de l'extraction solide- liquide se déroule en trois étapes :

1. Le passage du soluté dans le solvant qui comprend la dissolution et le transfert.
2. Le lavage du solide par le solvant.
3. La séparation mécanique du solide au contact de la solution.

La première étape traduit, en fait, l'extraction solide- liquide proprement dite, car le transfert de matière exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène, contrainte dictée par la nature de la phase solide, notamment dans l'extraction des végétaux où le soluté est occlus dans des cellules et son extraction nécessite une diffusion capillaire à travers les parois cellulaires. [30]

Cette vitesse résultante est régie par trois processus élémentaires de l'échange de matière, mis en évidence par Angelidis, [29] dans le cas de l'extraction solide- liquide des végétaux:

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

De plus, l'extraction solide- liquide est influencée, à la fois par des paramètres thermodynamiques (température, pression, débit...etc.) et par des paramètres cinétiques (durée de traitement, vitesse de cheminement du solvant à l'intérieur de la matrice du solide,...etc.). Dans de nombreux cas, le soluté n'est pas distribué de façon homogène dans les pores du solide. Alors qu'une fraction de l'extrait se trouve très accessible, elle est donc extraite en priorité, l'extraction du reste de l'extrait est à la fois limitée par la solubilité et la diffusion dans le solide. [31]

### **II.1.1. Extraction par solvants volatils des solides d'origine végétale**

L'extraction par solvants volatils des solides d'origine végétale est un cas particulier de l'extraction solide- liquide. Elle consiste en la mise en contact de la matière végétale avec le solvant, qui a pour principal rôle de dissoudre les constituants solubles et de les extraire, pour donner une solution appelée "miscella" ou solvant chargé, par épuisement de la matière végétale, souvent à température ambiante et le soluté est récupéré après élimination du solvant. [30]

Selon l'origine du végétal (espèce, variété), l'écologie du milieu, le mode de récolte, de séchage et de stockage, de la partie de la plante à extraire, des variations importantes sont observées dans la composition des extraits récupérés (AFNOR) [6]

Ce procédé d'extraction est de nos jours le moyen le plus efficace pour obtenir des huiles aussi bien végétales qu'animales. Obtenus dans des conditions moins agressives, les extraits récupérés par cette technique restituent plus fidèlement que les huiles essentielles l'odeur des plantes et la conservent plus longtemps, grâce aux antioxydants et aux fixateurs naturels d'odeurs qu'ils renferment. [32]

### **II.1.2. Facteurs influençant l'extraction par solvant des solides d'origine végétale**

Lorsqu'on met en oeuvre un procédé d'extraction ou de transfert de matière, on est souvent contraint de définir les facteurs physico-chimiques intervenant dans le processus lui-même. Choisir une méthode d'extraction c'est définir les hypothèses sur les concentrations en soluté des flux entrant et sortant et les débits de chaque phase sans oublier les caractéristiques de la phase solide (granulométrie, qualité, origine, hygrométrie,.....)[6]. Ces paramètres peuvent agir sur la qualité de l'extrait, comme sur son prix de revient à grande échelle et surtout doivent être pris en compte dans la conception d'un appareillage d'extraction. Dans ce cas précis, connaître par exemple le nombre d'étages d'extraction ou d'unités de transfert, ainsi que le temps de contact nécessaire à l'opération, permet de déterminer la taille requise

pour un extracteur [30]. La mise en oeuvre de l'extraction par solvant est affectée par plusieurs facteurs, parmi lesquels, on cite :

**\*L'état du solide et du soluté**

Les solides d'origine végétale sont poreux, de structure complexe et présentent une teneur relativement faible en soluté recherché. De plus, si ce soluté rencontre une résistance à son transfert dans le solvant, alors la vitesse de l'extraction s'en trouve affecté puisqu'elle devient de plus en plus lente. Certaines matières végétales nécessitent d'être divisées pour augmenter la surface d'échange soluté- solvant, mais ceci n'est pas une règle générale pour leur traitement. [31]

**La teneur en eau** du solide lors de l'extraction influe sur la diffusivité du soluté. L'emploi, par exemple de solvants hydrophobes donne une diffusivité du soluté qui est inversement proportionnelle à la teneur en eau du solide, dans des conditions opératoires bien déterminés. [30]

**\*Le solvant d'extraction**

Le choix du solvant d'extraction doit tenir compte des critères suivants : [32]

- avoir un grand pouvoir de dissolution, afin non seulement d'extraire quasi totalement le soluté, mais de pouvoir opérer dans un volume réduit, afin de réaliser une concentration d'une part, et minimiser le plus possible la quantité du solvant d'extraction d'autre part,
- volatile, pour être d'élimination facile après extraction,
- non toxique et chimiquement inerte vis-à-vis des produits à extraire et de l'appareillage,
- avoir une grande sélectivité par rapport aux produits à extraire,
- être disponible industriellement à un prix compétitif,
- fournir un extrait le plus proche possible du produit naturel,
- avoir une température d'ébullition peu élevée, pour éviter toute dégradation des constituants thermolabiles et permettre de travailler à basse température durant tout le cycle d'extraction.

Les principaux solvants utilisés sont l'eau, les alcools (méthanol, éthanol), les hydrocarbures (hexane) et les solvants halogénés. Les solvants chlorés qui sont moins sélectifs que les hydrocarbures ont tout de même des diffusivités plus élevées. [31]

Il faut souligner qu'une grande majorité des solvants utilisés actuellement dans le domaine extractif ne peuvent répondre idéalement à ces critères, mis à part le dioxyde de carbone qui présente, dans des conditions dites critiques ou supercritiques, un pouvoir de dissolution accru vis-à-vis des huiles essentielles. Il représente aujourd'hui, le numéro un, qui pourrait fournir dans le domaine des arômes un extrait dépourvu de solvant même à l'état de traces, à la joie de l'industrie alimentaire. [33]

#### **\*La température d'extraction**

Ce paramètre peut présenter des avantages sur l'extraction puisque son élévation augmente la solubilité et parfois la diffusivité du soluté et permet dans tous les cas la diminution de la viscosité du solvant. Toutefois, son utilisation dans le domaine de l'extraction des produits naturels reste limité à cause du risque de détérioration des constituants sensibles à la chaleur ou encore l'extraction de composés non désirés. [32]

#### **\*L'agitation du milieu**

L'agitation mécanique du milieu assure le maintien des particules solides en suspension dans le solvant, mais en aucun cas il n'a été prouvé qu'elle accélère la vitesse de diffusion. En revanche, elle contribue à réduire la couche liquide entourant le solide. [30]

**\*L'hydromodule** est le rapport entre le volume de solvant et la masse de solide à extraire, que l'on note par  $h$ , exprimé en  $m^3/Kg$ .

## **II.2. Définition du système solide liquide étudié**

### **II.2.1. La phase solide**

La phase solide est constituée de graines de coriandre entières. Le lot de graines a subi au préalable un échantillonnage selon la méthode d'usage [34], dans le but d'utiliser des



échantillons représentatifs de la population mère pour l'ensemble des essais d'extraction.

### II.2.1.1. Diamètre moyen et sphéricité des graines

Par souci de conforter l'hypothèse de la sphéricité des particules solide et l'uniformité de cette géométrie sur laquelle est basée l'une des méthodes de modélisation utilisée plus loin, nous avons procédé à l'estimation du diamètre moyen sur un échantillon de 100graines, ayant un taux d'humidité naturel de 7.0%.

La méthode est simple et consiste à mesurer le diamètre de la graine à l'aide d'un pied à coulisses digital dans deux directions orthogonales de celle-ci. Les résultats de ces mesures sont regroupés en Annexe2. On donne sur la figure II.1, la distribution du diamètre moyen des graines de coriandre.

Les résultats des mesures des diamètres effectuées montrent une faible variation. L'écart type moyen, dans les deux directions orthogonales de la graine et a été estimé à 0.27. Cette distribution des diamètres représente une variation moyenne sur une population de 100graines. Aussi, les valeurs moyennes des diamètres orthogonaux ainsi mesurés s'avérant très proches, nous ont permis d'assimiler la graine de coriandre à une sphère de diamètre moyen de 3.65mm.

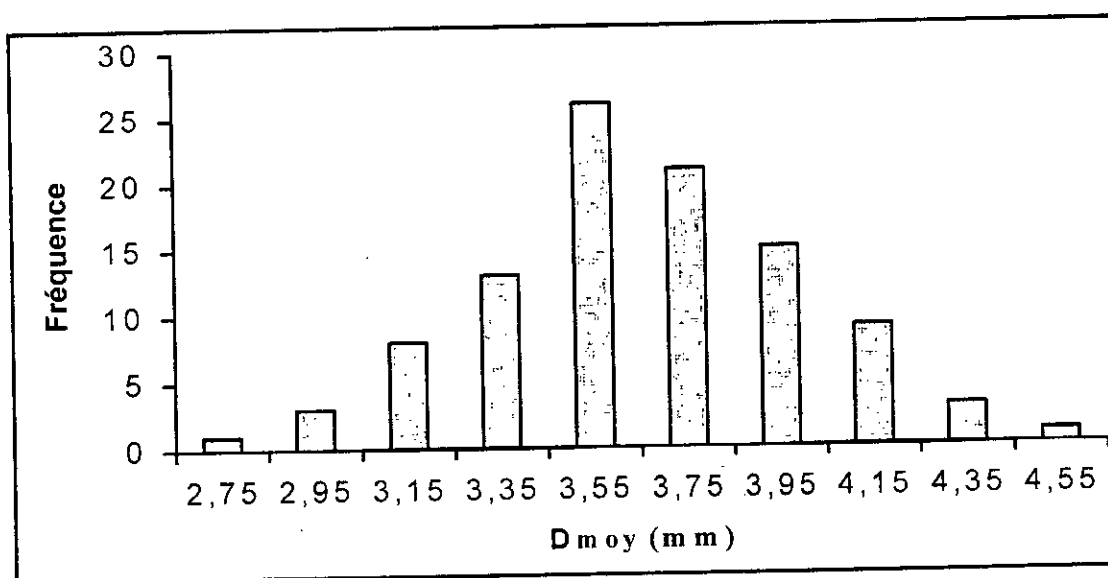


Figure II.1. Distribution du diamètre moyen des graines de coriandre.

### II.2.1.2. Le taux d'humidité

Le taux d'humidité du solide a été déterminé par la méthode de Dean et Stark et évalué à 7.0% (Annexe3).

### II.2.2. La phase liquide

La phase liquide est le méthanol de qualité Fluka à plus de 99% de pureté et dont les propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

Température d'ébullition = 63-65°C

Densité  $d_{20}^{20} = 0.791$

Indice de réfraction  $n_D^{20} = 1.329$

Teneur en eau < 0.5%

Le choix de ce solvant est basé sur sa capacité de dissolution des constituants de la phase solide et par référence à des travaux antérieurs, mettant en évidence la capacité des solvants hydroxylés à pénétrer à l'intérieur des cellules à parois celluloseuses et à caractère hydrophile. [35]

Le méthanol présente une faible température d'ébullition, paramètre dont il faut toujours tenir compte pour éviter une éventuelle dégradation des constituants fragiles de l'extrait, tels les volatils, lors de la récupération du solvant.

### II.2.3. Le soluté

Le soluté est l'extrait méthanolique des graines de coriandre renfermant les constituants de l'huile essentielle, ainsi que d'autres produits solubles dans ce solvant tels ; les colorants, résinoïdes, cires, acides..... etc. [25]

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

L'extraction en charge dispersée est la mise en mouvement du solide dans le liquide, par action mécanique ou dans des réacteurs agités.

Dans ce type d'extraction, l'agitation assure un contact intime entre les deux phases, une bonne homogénéisation du système et contribue à diminuer l'épaisseur de la couche liquide en écoulement laminaire entourant le solide. [31]

Dans le cadre de ce travail et en raison des utilisations ultérieures des résultats, nous avons suivi l'évolution du rendement en extrait de coriandre, en fonction du temps, en faisant varier certains paramètres opératoires, en l'occurrence, la vitesse d'agitation du milieu  $\omega$ , la température d'extraction  $T$ , le rapport entre le volume de la phase liquide et la masse du solide à extraire ou l'hydromodule  $h$  et le taux d'humidité du solide  $H$ .

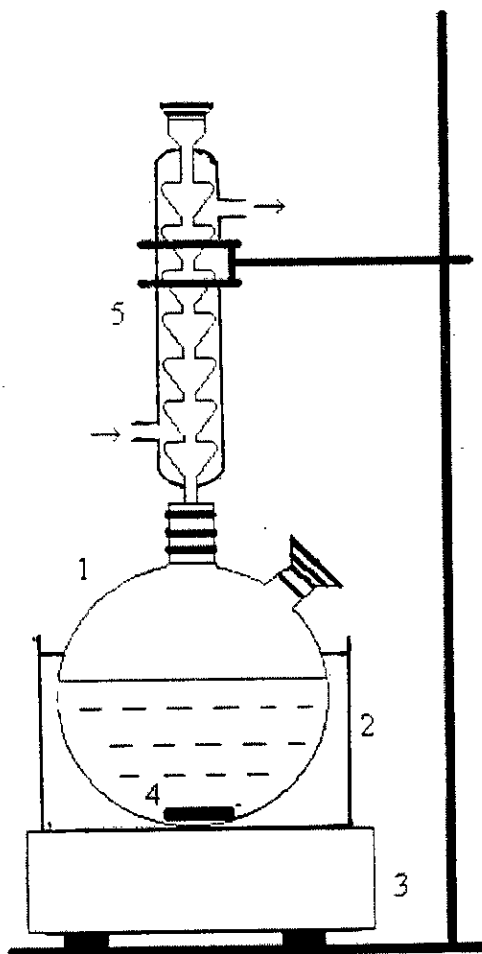
### II.3.1. Description de l'appareillage

Le dispositif expérimental utilisé pour l'ensemble des essais en charge dispersée est présenté sur la figure II.2. L'appareillage de laboratoire est constitué d'un ballon thermostaté à deux cols qui repose sur une plaque d'agitation magnétique et surmonté d'un réfrigérant à reflux. Un des cols est prévu pour le prélèvement des fractions de la phase liquide (miscella) au cours d'extraction, afin d'en étudier la cinétique.

### II.3.2. Protocole expérimental

L'ensemble des essais d'extraction en charge dispersée a été réalisé à l'échelle du laboratoire sur des échantillons de graines de coriandre de 100g chacun, avec un taux d'humidité de 7.0%, pendant 4 heures. Des prélèvements séquentiels de la phase liquide sont effectués à des intervalles réguliers du temps. Des volumes de 5ml sont prélevés durant les premiers 20mn d'extraction à des intervalles de 5mn chacun, puis des prélèvements de 2ml pour le reste du temps. Les volumes ainsi prélevés ont été pris suffisamment petits pour éviter une variation importante de l'hydromodule, évaluée à  $\pm 6\%$  pour l'ensemble de nos essais.

La miscella récupérée est débarrassée de solvant par évaporation à la température ambiante. La concentration  $C_l(t)$  du soluté dans la phase liquide a été déterminée à partir de sa masse dans chaque fraction prélevée, rapportée au volume de celle-ci et exprimée en  $g/m^3$ .



**Figure II.2:** Appareillage de l'extraction à charge dispersée.

1. **Ballon.**
2. **Bain thermostaté.**
3. **Plaque chauffante avec agitation magnétique.**
4. **Barreau magnétique.**
5. **Réfrigérant.**

Les résultats obtenus nous ont permis d'évaluer le rendement  $R(t)$  à un instant  $t$  en grammes d'extrait par Kg de matière végétale. Ce rendement est directement proportionnel à la concentration du soluté dans la phase liquide selon l'équation (II.1), donnée ci-dessous :

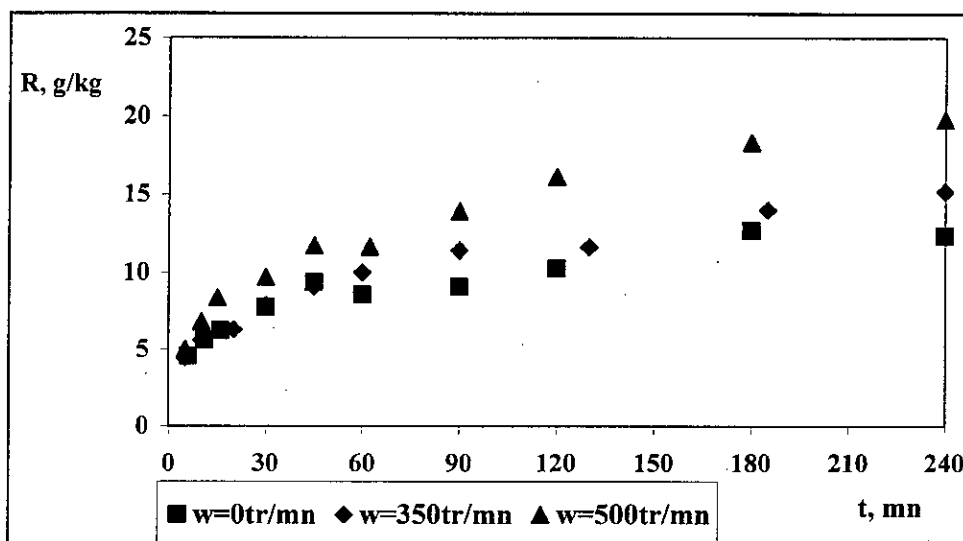
$$R(t) = h(t) \cdot C_l(t) \quad (\text{II.1})$$

$h(t)$  est le rapport du volume de la phase liquide à l'instant  $t$  (en tenant compte du volume de la fraction prélevée en cours d'extraction) et de la masse de la matière végétale, en  $m^3/Kg$ .

$C_l(t)$  : concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant  $t$ , en  $g/m^3$ .

### II.3.3. Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement en extrait

Les essais d'extraction ont été réalisés à une température de  $20^\circ C$  avec un hydromodule  $h=0.003m^3/Kg$ , avec différentes vitesses d'agitation : agitation nulle  $w=0$ , agitation moyenne  $w=350 \text{ tr/mn}$  et agitation forte faisant apparaître un tourbillon  $w=500 \text{ tr/mn}$ . L'évolution du rendement  $R(t)$  en extrait, en fonction du temps, pour différentes vitesses d'agitation est représentés sur la figure II.3.

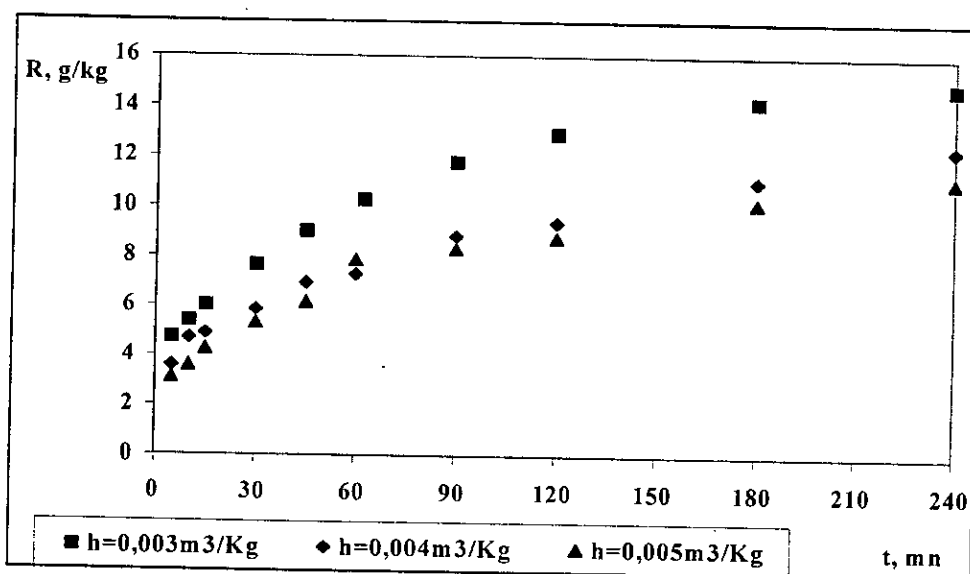


**Figure II.3.** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en charge dispersée. Evolution, en fonction du temps  $t$ , du rendement  $R(t)$  en extrait pour différentes vitesses d'agitations  $w$  de la phase liquide.

L'agitation du milieu a, de toute évidence, un effet favorable sur le rendement en extrait, qui pourrait être attribué à une bonne dispersion du milieu et à la réduction de l'épaisseur de la couche liquide entourant le solide.

### II.3.4. Influence de l'hydromodule sur le rendement en extrait

Les essais d'extraction ont été effectués avec trois hydromodules différents à savoir :  $0.003 \text{ m}^3/\text{Kg}$ ,  $0.004 \text{ m}^3/\text{Kg}$  et  $0.005 \text{ m}^3/\text{Kg}$ , à une température de  $20^\circ\text{C}$  et une agitation  $w=350 \text{ tr/mn}$ . L'évolution du rendement  $R(t)$  en extrait en fonction du temps  $t$  pour les trois hydromodules étudiés est présentée sur la figure II.4.

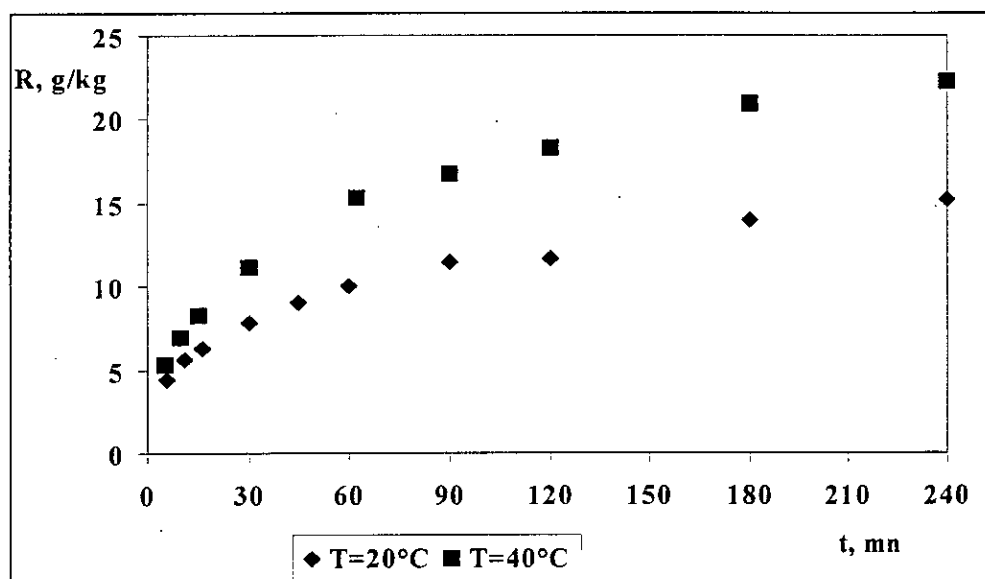


**Figure II.4.** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en charge dispersée. Evolution, en fonction du temps  $t$ , du rendement  $R(t)$  en extrait pour différentes valeurs de l'hydromodule  $h$ .

La variation de l'hydromodule dans l'intervalle  $0.003-0.005 \text{ m}^3/\text{Kg}$  affecte peu le rendement en extrait ; il semble, donc, que les valeurs d'hydromodule sont suffisamment élevées, de sorte qu'en aucun cas la diffusion du soluté n'est limitée par une saturation de la phase liquide.

### II.3.5. Influence de la température d'extraction sur le rendement en extrait

Deux essais d'extraction à  $20^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$ , ont été réalisés avec une vitesse d'agitation  $w=350 \text{ tr/mn}$  et un hydromodule  $h=0.003 \text{ m}^3/\text{Kg}$ . Les résultats expérimentaux relatifs à ces essais d'extraction sont représentés sur la figure II.5.



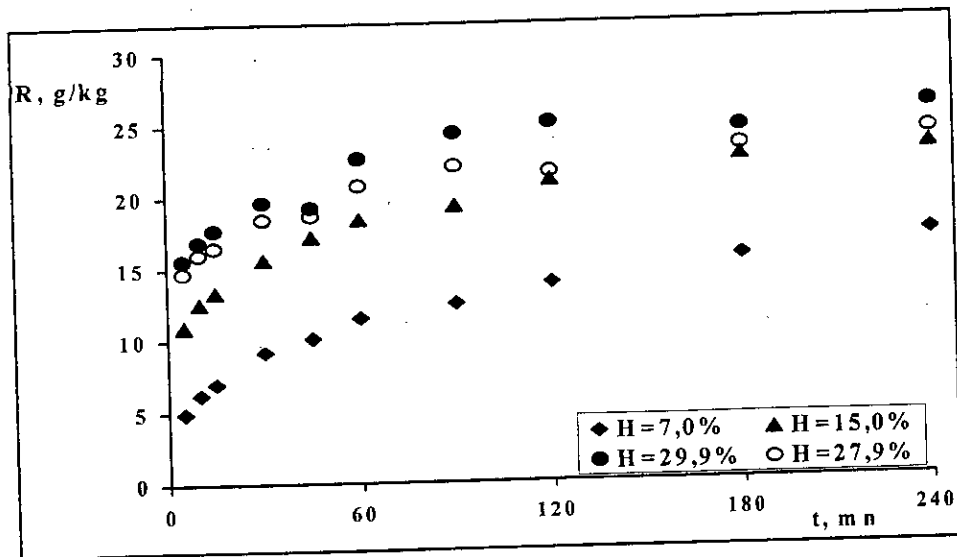
**Figure II.5.** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en charge dispersée. Evolution, en fonction du temps  $t$ , du rendement  $R(t)$  en extrait pour deux températures d'extraction de  $20^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$ .

L'augmentation de la température d'extraction a un effet favorable sur le rendement en extrait ce qui pourrait être dû à l'augmentation de la solubilité du soluté dans le solvant et l'augmentation des propriétés diffusionnelles du soluté et du solvant.

### II.3.6. Influence du taux d'humidité du solide sur le rendement en extrait

Pour étudier l'influence du taux d'humidité du solide sur le rendement en extrait, nous avons procédé à l'humidification des graines par ajout de l'eau. De cette manière, nous avons préparé quatre échantillons de graines et évalué par la méthode de Dean et Stark, leur taux d'humidité, respectivement à  $15.0\%$ ,  $27.9\%$  et  $29.9\%$ .

Ces échantillons et un échantillon de graines de taux d'humidité naturelle, évalué à 7.0% ont subi chacun l'extraction au méthanol à 20°C, en charge dispersée, avec une vitesse d'agitation  $w=350 \text{ tr/mn}$  et un hydromodule  $h=0.003 \text{ m}^3/\text{Kg}$ . Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.6.



**Figure II.6.** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en charge dispersée. Evolution, en fonction du temps  $t$ , du rendement  $R(t)$  pour différents taux d'humidité  $H$  du solide.

On constate que l'augmentation du taux d'humidité des graines influe positivement sur le rendement en extrait. Ceci peut être expliqué par le fait que l'ajout de l'eau faisant éclater les cellules intérieures du solide sans en modifier l'aspect extérieur, faciliterait le cheminement du soluté vers l'extérieur du solide.

#### II.4. Extraction de l'essence des graines de coriandre en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée

Cette technique d'extraction a été mise en œuvre dans le but de déterminer la teneur initiale en extrait de coriandre, car elle permet d'atteindre l'épuisement total de la matière végétale d'une part, et d'étudier l'évolution du rendement en extrait en fonction du temps, pour deux températures d'extraction en lit fixe, d'autre part.



L'extraction en lit fixe repose sur les mêmes principes de transfert de matière entre deux phases, l'une fixe, "**la matière végétale**" et l'autre mobile, "**le solvant d'extraction**".

Pour l'extraction des végétaux cette technique présente l'avantage que la matière végétale est en contact permanent avec le solvant, qui est distillé et recyclé dans l'installation même, sans perturbation du système. En effet, pour éviter d'utiliser des volumes trop importants de solvant, le plus souvent on opère en continu. [31]

#### **II.4.1. Description de l'appareillage**

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure II.7. Il est constitué d'une colonne à doubles parois qui joue le rôle de l'extracteur. La matière végétale forme un lit fixe et le méthanol la traverse de haut en bas. La partie inférieure de la colonne d'extraction est munie d'un système de réglage de débit de solvant et reliée à un ballon chauffé à 60-65°C, dans lequel est recueillie la miscella sortant de la colonne. Le ballon est surmonté d'une colonne à parois lisses et d'un réfrigérant permettant de condenser les vapeurs de solvant en haut de colonne (l'extracteur) lui permettant de circuler continuellement dans le système.

#### **II.4.2. Protocole expérimental**

Les graines de coriandre sont versées dans la colonne (préalablement thermostaté), le solvant est introduit par l'extrémité inférieure de la colonne pour éviter les bulles d'air dans l'extracteur. Dès l'arrivée du flux de solvant en haut de colonne, celui-ci en la traversant, devient chargé en soluté et il est réglé de façon à maintenir le niveau de solvant surnageant le lit de graines constant. L'origine des temps est choisie comme l'instant où la première goutte de solvant chargée est récupérée.

Afin d'évaluer la concentration en extrait et établir la cinétique d'extraction, des volumes de miscella sont récupérés en bas de colonne dans des éprouvettes graduées à des intervalles réguliers du temps. L'extraction est arrêtée lorsque l'indice de réfraction du solvant en bas de colonne devient égal à celui du solvant pur. La miscella contenue dans le ballon est récupérée, subit une distillation atmosphérique suivie d'une distillation sous vide.

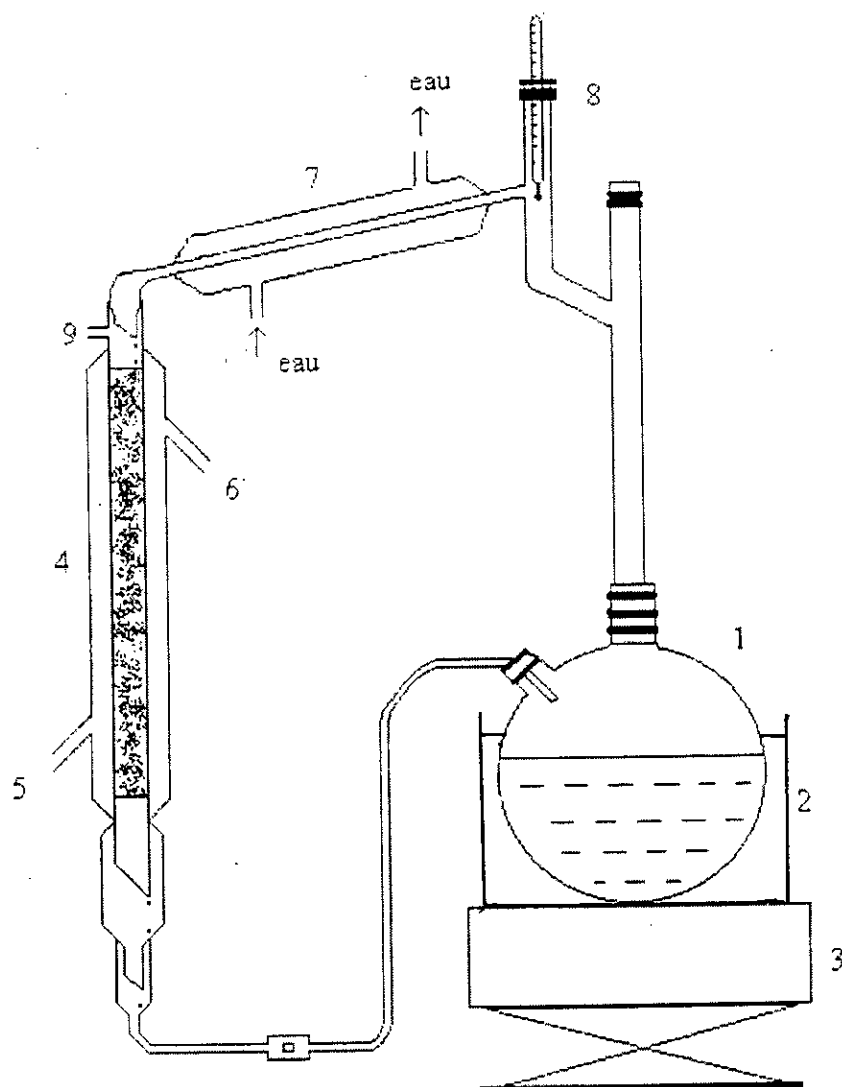


Figure II.7: Extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée.

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

L'extrait sec est pesé, le rendement, noté par  $R$  et exprimé en grammes d'extrait par kilogrammes de matière végétale sèche est calculé par la relation (II.2) :

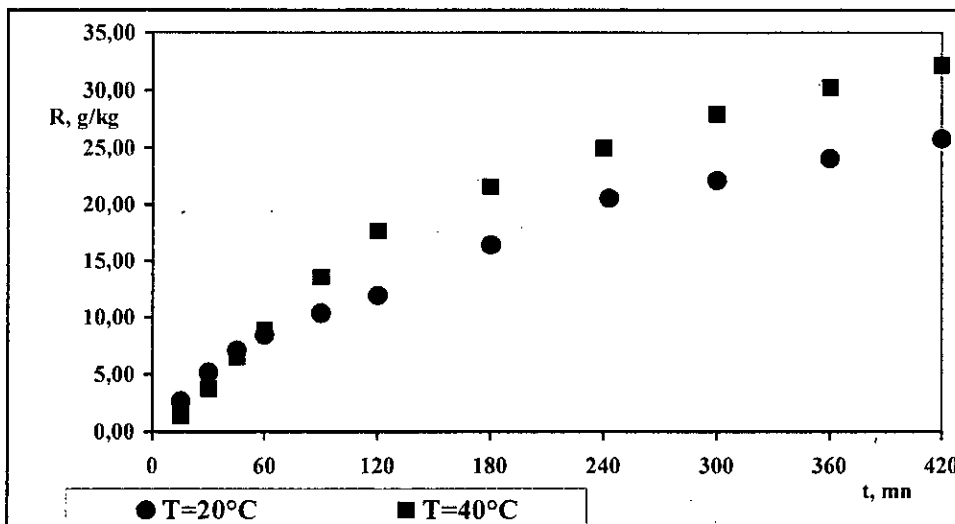
$$R (\%) = \frac{\text{Masse d'extrait récupéré}}{\text{Masse de solide sec}} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

### II.4.3. Influence de la température sur le rendement en extrait

Deux essais d'extraction en lit fixe à  $20^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$  ont été effectués sur des échantillons de 20g de graines ayant un taux d'humidité de 7.0% durant 7heures.

Les teneurs initiales en extrait de coriandre correspondant aux deux températures d'extraction de  $20^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$  ont été évaluées respectivement à 53.71g/Kg et 81.42g/Kg. Les résultats expérimentaux, relatifs aux deux cinétiques d'extraction, ont permis de tracer les courbes traduisant l'évolution du rendement  $R(t)$ , en fonction du temps, données sur la figure II.8.

Ces résultats montrent que durant la première heure d'extraction, les deux courbes cinétiques se recouvrent, ce qui laisse croire que la température n'a pas d'effet sur l'évolution du rendement en début d'extraction, ceci pourrait être dû au fait que l'étape limitante du processus n'est pas le transfert de matière mais l'écoulement du fluide le long de l'extracteur.



**Figure II.8.** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée. Evolution, en fonction du temps  $t$ , du rendement  $R(t)$  en extrait pour deux températures d'extraction de  $20^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$ .

Au-delà de la première heure d'extraction, les deux courbes s'écartent et illustrent l'effet positif de la température sur le rendement en extrait, résultat prévisible du moment que l'élévation de la température favorise la solubilité du soluté dans le solvant et améliore les propriétés diffusionnelles du soluté et du solvant.

#### **II.4.4. Influence du taux d'humidité du solide sur le rendement en extrait**

Pour étudier l'influence du taux d'humidité du solide sur la teneur initiale en extrait de coriandre, exprimé par  $R_0$ , nous avons procédé à l'humidification des graines de coriandre entières sélectionnées à partir du lot brut acheté sur le marché local, par ajout de l'eau. Nous avons ainsi préparé trois échantillons de graines et évalué, par la méthode de Dean et Stark leur taux d'humidité, respectivement à 15.0%, 27.9% et 29.9%.

Ces échantillons et un échantillon de graines de taux d'humidité naturel, évalué à 7.0%, de 20g chacun, ont subi l'extraction au méthanol, en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermé, à une température de 20°C, afin d'évaluer leurs teneurs initiales à l'épuisement total du solide. On donne sur le tableau 4, les valeurs des teneurs initiales, en extrait de coriandre, pour les différents taux d'humidité des graines.

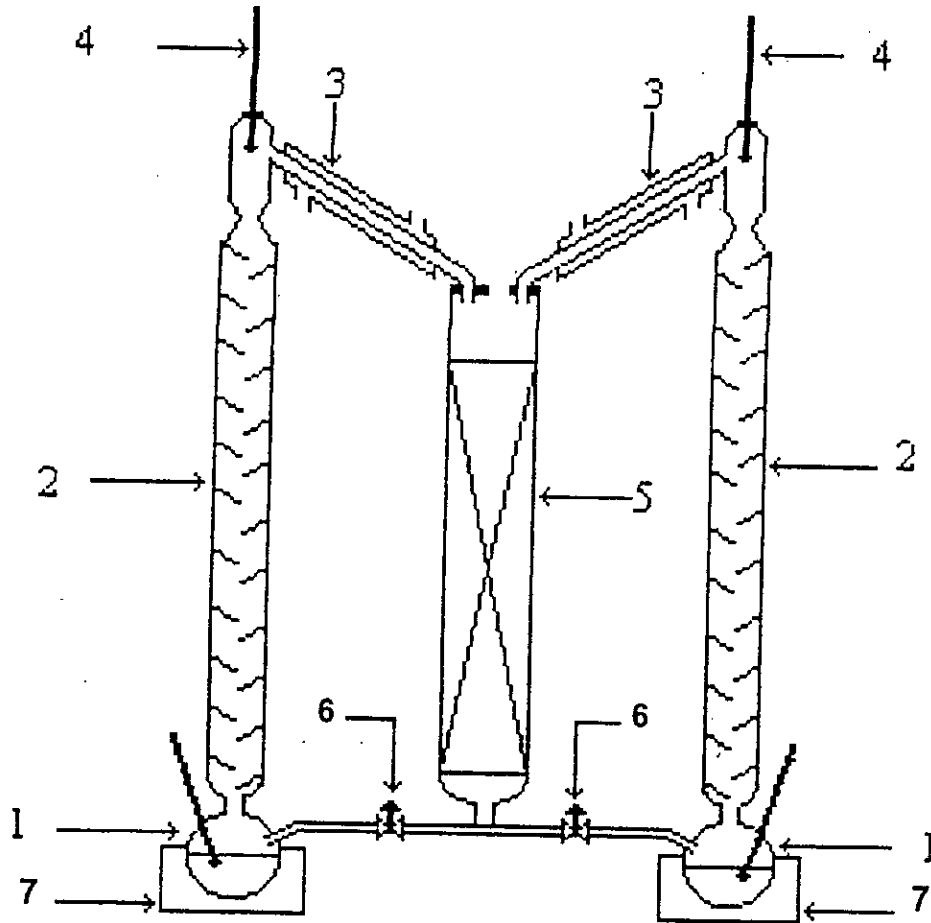
**Tableau 4 :** Valeurs des teneurs initiales  $R_0$  en extrait relatifs à l'extraction des graines de coriandre de différents taux d'humidité  $H$ .

$H, \%$	7.0	15.0	27.9	29.9
$R_0, g/Kg$	53.71	55.31	57.94	58.50

Les résultats du tableau ci-dessus, montrent que l'ajout de l'eau provoque une légère augmentation de la teneur initiale en extrait.

#### **II.4.5. Etude la vitesse d'extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée**

Nous avons adopté pour l'étude de la vitesse d'extraction en lit fixe, un second appareillage, qui est représenté sur la figure II.9. Celui-ci, comprend une colonne à doubles parois thermostaté en guise d'extracteur et sa partie inférieure est reliée

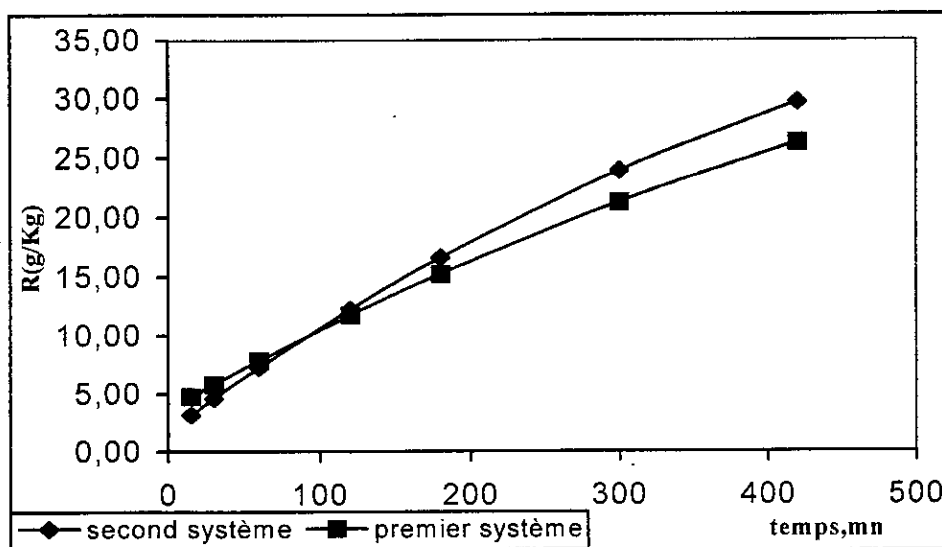


1- ballon de distillation 2- colonne de distillation 3- condenseur 4- thermomètre  
5- colonne à lit fixe 6- robinet de réglage du débit 7- chauffe-ballon

**Figure II-9 : Schéma de l'installation d'extraction des concrètes avec circulation continue de solvant pur.**

à droite et à gauche, à un ballon chauffé à 60-65°C, dans lesquels est recueilli périodiquement la miscella. Les graines de coriandre y forment un lit fixe et le méthanol la traversant de haut en bas. La partie inférieure de l'extracteur est munie de deux systèmes de réglage du débit de solvant. Les deux ballons sont surmontés chacun, d'une colonne à parois lisses et un réfrigérant permettant de condenser le solvant en haut de l'extracteur. L'origine des temps est choisie comme l'instant où la première goutte de solvant chargée est récupérée dans l'un des deux ballons.

Nous avons ainsi étudié l'extraction en lit fixe à une température de 20°C d'un échantillon de graines de taux d'humidité de 7,0% durant 7heures, afin de comparer les cinétiques d'extraction, par le biais des deux types d'appareillages. Les résultats expérimentaux relatifs aux deux cinétiques d'extraction à 20°C ont permis de tracer les courbes donnant l'évolution du rendement  $R(t)$  en fonction du temps, donnée sur la figure II.10.



**Figure II.10.** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en lit fixe avec circulation de solvant pur en boucle fermée à 20°C. Comparaison des résultats des essais effectués avec les deux montages utilisés.

Les évolutions du rendement en extrait, en fonction du temps obtenus avec les deux montages expérimentaux sont comparables.

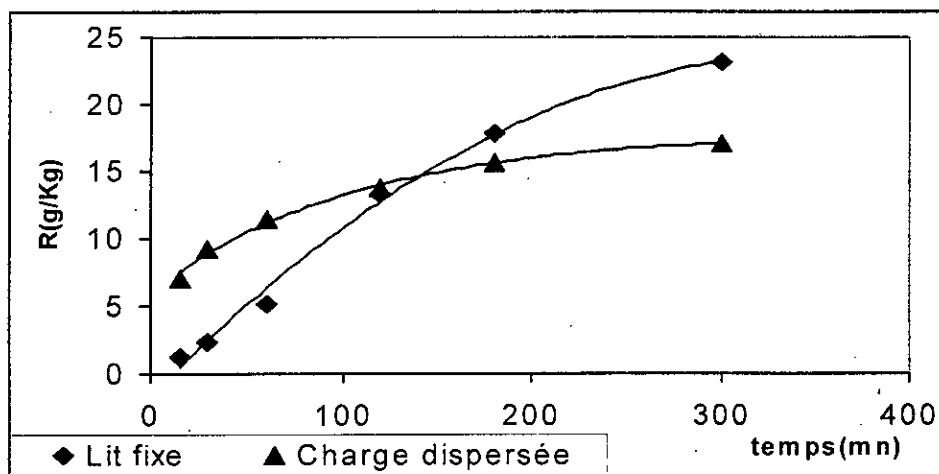
Ce résultat nous permet de conclure que les erreurs commises lors de la détermination du rendement instantané en prélevant un petit volume de la phase liquide peuvent être négligées, pour l'un ou l'autre des deux montages. Enfin, pour l'étude cinétique, on peut retenir le premier montage qui présente l'avantage d'être simple à réaliser et à manipuler.

#### II.4.6. Comparaison de la cinétique d'extraction en charge dispersée et en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée

Ayant mené l'extraction des graines de coriandre par le méthanol, par deux procédés différents, nous avons tenté de comparer les deux cinétiques, dans les conditions suivantes :

1. Extraction en charge dispersée à  $20^{\circ}\text{C}$  d'un échantillon de graines de taux d'humidité de 7.0%, avec une agitation moyenne  $w=350 \text{ tr/mn}$ .
2. Extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée à  $20^{\circ}\text{C}$ , d'un échantillon de graines de taux d'humidité 7.0%.

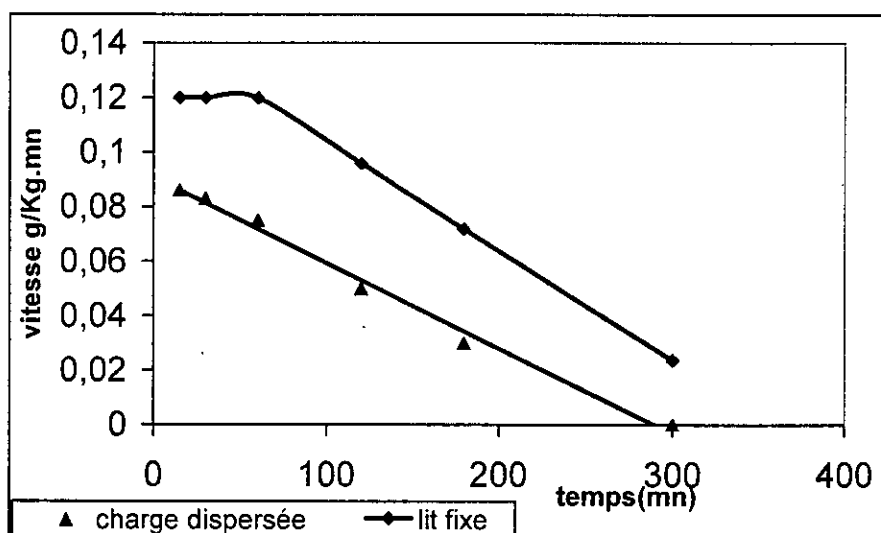
Les résultats expérimentaux ont permis de tracer et comparer les courbes cinétiques donnant l'évolution du rendement  $R(t)$  en fonction du temps  $t$ , pour les deux procédés, donnés sur la figure II.11.



**Figure II.11.** Comparaison des courbes rendement  $R(t)$  en extrait, en fonction du temps  $t$ , pour les deux procédés d'extraction, en charge dispersée et en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée.

Les résultats montrent que durant les trois premières heures d'extraction, c'est le procédé en charge dispersée qui donne de meilleurs rendements par rapport à l'opération menée en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée. L'extraction en charge dispersée semble tendre vers une limite après 4 heures d'extraction, ce qui n'est pas le cas du procédé en lit fixe, car le rendement progresse au-delà de cette durée.

Quant aux courbes vitesses d'extraction, en fonction du temps, celles-ci ont été déterminées, en traçant les tangentes aux courbes moyennes  $R=f(t)$ , données par la figure II.11. Ceci a permis la détermination des pentes et de tracer les courbes vitesses instantanées, données sur la figure II.12.



**Figure II.12.** Comparaison des courbes vitesses en fonction du temps, pour les deux procédés d'extraction, en lit fixe et en charge dispersée.

Ces résultats montrent que la vitesse d'extraction en charge dispersée est représentée par une droite linéaire décroissante, ce qui laisse supposer que le phénomène est régi durant toute la durée de l'opération par une seule loi cinétique.

Pour le procédé d'extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée, nous constatons durant la première heure d'extraction une vitesse constante qui décroît de manière globalement linéaire par la suite.



Ce comportement peut être expliqué par le fait que l'extraction proprement dite est assez rapide au début de l'opération et l'étape limitante serait l'écoulement du fluide à travers le lit de particules et nous mesurons en réalité la cinétique d'écoulement du solvant chargé.

Par la suite, il y a contribution des deux phénomènes, ce qui ne donne pas une linéarité comme dans le système en charge dispersée.

# **Chapitre III**

## **Modélisation du transfert de matière solide- liquide**

## Principaux symboles et notations utilisés dans le chapitre III

### III.1. Aspects théoriques

<b>Symbole</b>	<b>Unité</b>	<b>Définition de la grandeur</b>
$C$	$\text{mol/m}^3$	concentration de la substance diffusante
$C_l$	$\text{mol/m}^3$ ou $\text{Kg/m}^3$	concentration du soluté dans la phase liquide
$C_s$	$\text{mol/m}^3$ ou $\text{Kg/m}^3$	concentration du soluté dans le solide
$D$	$\text{m}^2/\text{s}$	coefficient de diffusion
$D_a$	$\text{m}^2/\text{s}$	coefficient de diffusion apparent
$F$	$\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$	densité de flux de transfert
$K$	_____	coefficient de partage $K = \frac{C_l(t_\infty)}{C_s(t_\infty)}$
$k$	$\text{m/s}$	coefficient de transfert de matière par convection
$m_l(t)$	$\text{Kg}$	masse du soluté ayant diffusé vers l'extérieur de la particule
$m_s(t)$	$\text{Kg}$	masse du soluté présente dans le solide à l'instant $t$
$r$	$\text{m}$	distance radiale
$R$	$\text{m}$	rayon de la sphère
$t$	$\text{s}$	temps
$t_\infty$	$\text{s}$	temps infini
$V_l$	$\text{m}^3$	volume de la phase liquide
$x$	$\text{m}$	variable spatiale
$\beta$	_____	rapport $\beta = \frac{m_s(0) - m_l(t_\infty)}{m_l(t_\infty)}$

### III.2. Modélisation par la détermination de la fonction cinétique

<i>Symbole</i>	<i>Unité</i>	<i>Définition de la grandeur</i>
<i>A, B, a, b</i>		<i>constantes</i>
$\overline{C_s}$	<i>Kg/Kg</i>	<i>concentration moyenne de soluté dans la phase solide</i>
$C_l$	<i>Kg/m<sup>3</sup></i>	<i>concentration du soluté dans la phase liquide</i>
$C_0$	<i>Kg/Kg</i>	<i>teneur initiale en soluté dans la phase solide</i>
$h$	<i>m<sup>3</sup>/Kg</i>	<i>hydromodule</i>
$H$	<i>%</i>	<i>teneur en eau du solide</i>
$m_s(t)$	<i>Kg</i>	<i>masse du soluté dans la phase solide à l'instant t</i>
$m_0$	<i>Kg</i>	<i>masse initiale du soluté dans la phase solide</i>
$M$	<i>Kg</i>	<i>masse du solide</i>
$R(t)$	<i>g/Kg</i>	<i>rendement en extrait à l'instant t</i>
$R_e$	<i>g/Kg</i>	<i>rendement en extrait à l'équilibre</i>
$T$	<i>°C</i>	<i>température</i>
$t$	<i>mn</i>	<i>temps</i>
$t_e$	<i>mn</i>	<i>temps d'équilibre</i>
$\frac{t}{t_e}$	—	<i>temps relatif</i>
$V_l$	<i>m<sup>3</sup></i>	<i>volume de la phase liquide</i>
$\gamma$	—	<i>fonction cinétique</i>
$\gamma_e$	—	<i>fonction cinétique à t=t<sub>e</sub></i>

### III.3. Modélisation par la détermination de la fonction standard

<b>Symbole</b>	<b>Unité</b>	<b>Définition de la grandeur</b>
$Bi$		nombre de Biot, $Bi = \frac{k_l \cdot R}{D_a \cdot \alpha}$
$C_l$	$Kg/m^3$	concentration du soluté dans la phase liquide
$C_l(t)$	$Kg/m^3$	concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant $t$
$C_p$	$Kg/Kg$	concentration du soluté dans le liquide emplissant les pores
$C_e$	$Kg/m^3$	concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre
$C_0$	$Kg/Kg$	teneur initiale du soluté présent dans la phase solide
$D_a$	$m^2/s$	coefficient de diffusion apparent du solide
$G(t)$	—	$G(t) = \frac{C_p(0) - C_l(t)}{C_p(0)}$
$h$	$m^3/Kg$	Hydromodule
$H$	%	teneur en eau du solide
$L$		transformée de Laplace
$M$	$Kg$	masse du solide
$m_l(t)$	$Kg$	masse du soluté ayant diffusé vers l'extérieur de la particule
$m_s(t)$	$Kg$	masse du soluté présente dans le solide à l'instant $t$
$R$	$mm$	rayon de la particule
$V_l$	$m^3$	volume de la phase liquide
$\Phi^*$	—	fonction standard $\Phi^* = \frac{C_p(0) - C_p(t)}{C_p(0)}$
$\epsilon$	$m^3/Kg$	volume des pores contenant le soluté/ masse du solide
$\beta$	—	rapport $\beta = \frac{C_0 - C_e \cdot h}{C_e \cdot h} = \frac{m_s(0) - m_l(t_\infty)}{m_l(t_\infty)}$

### **Introduction**

Pour résoudre un problème de Génie- Chimique, on est souvent contraints d'écrire un grand nombre d'équations mathématiques et il est parfois difficile d'être certains que ces équations sont toutes indépendantes les unes des autres. On n'est, d'autre part, jamais sûr d'avoir tenu compte de toutes les contraintes du système, c'est-à-dire, de toutes les relations qui sont imposées par les principes, les lois et les règles de la physique, de la chimie, de l'économie.....etc. C'est pourquoi, la tâche d'un ingénieur de Génie- Chimique va plus loin que toutes ces connaissances fondamentales, il doit en plus maîtriser tous les phénomènes physiques et chimiques qui interviennent dans tout appareil industriel dont la qualité première est d'être le plus économique possible, au sens le plus large, dans le but d'atteindre des performances requises. [36]

D'ailleurs, l'étude du transfert de matière et plus particulièrement celle du transfert à l'interface de deux phases est resté pour l'essentiel au sein du Génie- Chimique. [36]

C'est pour cela, que la mise en modèle des processus dont l'importance relative dépend du phénomène étudié, en fait partie. Un modèle est la représentation plus ou moins approchée d'un processus. Il est dit mathématique lorsque l'ensemble est décrit de manière simplifié au moyen d'un ensemble d'équations mathématiques. L'établissement d'un modèle, aussi simple soit- il, requiert des résultats expérimentaux et le problème est d'en connaître le nombre, la précision et la localisation des paramètres nécessaires à son établissement. Une fois établi, le modèle peut rendre compte du comportement du système et permet, alors, de faire des prévisions, de formuler des recommandations ; il ouvre donc la voie aux problèmes de l'optimisation. [37]

Dans l'étude qui va suivre, le transfert de matière solide- liquide est modélisé en établissant des équations mathématiques simples et qui décrivent correctement l'évolution du rendement en extrait, en fonction du temps, dans des conditions opératoires bien déterminées. Pour cela, nous avons fait appel à deux fonctions accessibles expérimentalement, il s'agit des fonctions cinétique et standard. Cette dernière a été utilisée pour la détermination expérimentale du coefficient de diffusion apparent du solide.

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

#### III.1.1. Introduction

La diffusion est le processus au cours duquel de la matière est transférée d'une région de l'espace vers une autre région, du fait du mouvement aléatoire des molécules[38]. On peut l'observer à l'échelle macroscopique chaque fois qu'il existe une hétérogénéité de concentration non compensée par une action extérieure, telle qu'une force de gravitation, une force centrifuge, où s'il s'agit de particules chargées, tels que des ions, un champ électrique. [39]

Elle apparaît comme un transport de matière ayant pour effet de supprimer tout gradient de concentration. [39]

#### III.1.2. Loi de Fick [38]

Appelons  $F$  la densité de flux de particules, c'est-à-dire la quantité de particules qui traverse par unité de temps une surface unité placée perpendiculairement à la direction de la diffusion. Si la substance est homogène, c'est-à-dire si sa concentration est constante, la densité  $F$  est nulle, car il passe autant de particules dans un sens que dans l'autre et il n'y a aucun transfert de matière. Si la substance est non homogène, c'est-à-dire que la concentration varie d'un point à un autre, un transfert de matière se produit.

L'intuition physique confirmée par l'expérience, suggère que la densité de courant est d'autant plus grande que la variation de concentration  $C(x)$  par unité de longueur, ou gradient de concentration, est grande. L'expérience montre également qu'il existe une relation de proportionnalité entre la densité de flux de transfert  $F$  et le gradient de concentration, soit

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

où la constante de proportionnalité  $D$  est une grandeur appelée coefficient de diffusion. Le signe (-) indique que le flux global est dans la direction des concentrations décroissantes.

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

#### III.1.1. Introduction

La diffusion est le processus au cours duquel de la matière est transférée d'une région de l'espace vers une autre région, du fait du mouvement aléatoire des molécules[38]. On peut l'observer à l'échelle macroscopique chaque fois qu'il existe une hétérogénéité de concentration non compensée par une action extérieure, telle qu'une force de gravitation, une force centrifuge, où s'il s'agit de particules chargées, tels que des ions, un champ électrique. [39]

Elle apparaît comme un transport de matière ayant pour effet de supprimer tout gradient de concentration. [39]

#### III.1.2. Loi de Fick [38]

Appelons  $F$  la densité de flux de particules, c'est-à-dire la quantité de particules qui traverse par unité de temps une surface unité placée perpendiculairement à la direction de la diffusion. Si la substance est homogène, c'est-à-dire si sa concentration est constante, la densité  $F$  est nulle, car il passe autant de particules dans un sens que dans l'autre et il n'y a aucun transfert de matière. Si la substance est non homogène, c'est-à-dire que la concentration varie d'un point à un autre, un transfert de matière se produit.

L'intuition physique confirmée par l'expérience, suggère que la densité de courant est d'autant plus grande que la variation de concentration  $C(x)$  par unité de longueur, ou gradient de concentration, est grande. L'expérience montre également qu'il existe une relation de proportionnalité entre la densité de flux de transfert  $F$  et le gradient de concentration, soit

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

où la constante de proportionnalité  $D$  est une grandeur appelée coefficient de diffusion. Le signe (-) indique que le flux global est dans la direction des concentrations décroissantes.



L'équation (III.1) qui est appelée loi de Fick , a été proposée en 1855 par le physiologiste allemand Adolf Fick. Les idées de base pour la diffusion ont été émises en ce qui concerne les liquides, mais se généralise au cas des gaz et des solides. Cette loi est analogue à celle de Fourier concernant le transfert de chaleur. [39]

Si  $F$  est exprimé en  $g.m^{-2}.s^{-1}$ , ou en  $mol.m^{-2}.s^{-1}$ , et  $C$  en  $g.m^{-3}$ , ou en  $mol.m^{-3}$ , alors,  $D$  s'exprime en  $m^2.s^{-1}$ . L'unité de  $D$  est, donc, indépendante de celle de la quantité de matière diffusante et s'exprime toujours en longueur au carré par unité de temps.

Dans le cas général  $F$  s'écrit :

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

### III.1.3. Définition du coefficient de diffusion [25]

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

Si  $F$  désigne le flux de transfert,  $C$  la concentration de la substance diffusante et  $x$  la coordonnée spatiale, alors :

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Lors de l'utilisation de cette dernière équation, il est nécessaire de définir la section utilisée ainsi que la concentration. Il faut également spécifier les unités de  $F$ ,  $C$  et  $x$ .

### III.1.4 Mécanismes de diffusion [30]

Selon la nature du solide et du soluté, plusieurs mécanismes peuvent être envisagés.

#### **III.1.4.1. Mécanisme de type diffusionnel**

La diffusion à travers une membrane ou dialyse, est un phénomène important pour bon nombre de procédés d'extraction solide- liquide. Par définition, c'est le transfert d'un soluté à travers une membrane par diffusion à partir d'une solution concentrée vers une solution diluée. Simultanément, on observe une diffusion du solvant à travers la membrane en sens inverse. C'est le cas typique de l'extraction des graines oléagineuses, où le soluté est localisé dans des cellules végétales très peu perméables.

#### **III.1.4.2. Mécanisme de type capillaire**

Certains processus d'extraction solide- liquide sont apparentés à l'hydrodynamique des phénomènes capillaires. Comme l'extraction de l'huile des flocons de soja.

#### **III.1.4.3. Diffusion dans les solides poreux**

De nombreux cas d'extraction solide – liquide sont associés à ce mécanisme. La diffusion poreuse peut s'effectuer par l'un des trois processus suivant :

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

Si les pores sont de grande taille ou si le liquide diffuse par les orifices, alors la diffusion est ordinaire.

Dans certains cas particuliers, la diffusion surfacique peut se produire.

La diffusion de Knudsen n'est prépondérante que dans le cas d'un soluté gazeux.

#### **III.1.4.4. Diffusion ordinaire**

C'est la diffusion moléculaire qui résulte du mouvement aléatoire des molécules.

#### **III.1.4.5. Diffusion surfacique**

Des molécules adsorbées sur une surface solide présentent une très grande mobilité. Le

transfert de matière par mouvement moléculaire sur la surface est appelé diffusion surfacique. La diffusion se produit dans le sens des concentrations décroissantes sur la surface.

### III.1.5. Equation de continuité relative à un constituant [40]

Considérons un système quelconque comportant  $J$  espèces et soit  $j$  l'espèce à laquelle nous nous intéresserons et  $v_j$  sa vitesse de déplacement.

La densité de flux de transfert du constituant  $j$  s'obtient en faisant la somme de la densité de flux de diffusion et la densité de flux de transport comme le montre l'équation (III.3)

$$N_j = F_j + T_j$$

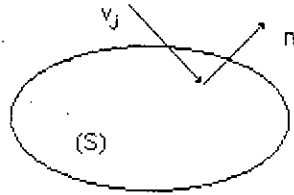
$$N_j = -D \text{grad}(C_j) + C_j v \quad (\text{III.3})$$

où  $v$  représente la vitesse moyenne locale de l'écoulement.

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

$C_i$  étant la concentration du constituant  $i$ , et  $v_i$  sa vitesse de déplacement.

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



**Figure III.1.** Volume  $V$ .

Ecrivons le bilan du constituant  $j$  dans  $V$ .

Pour cela, nous introduisons les grandeurs  $e$ ,  $s$ ,  $r$ , et  $a$  qui sont définies comme suit

- $e$  quantité de  $j$  entrant dans  $V$ .
- $s$  quantité de  $j$  sortant de  $V$ .
- $r$  quantité de  $j$  générée ou disparue dans  $V$ .
- $a$  quantité de  $j$  accumulée dans  $V$ .

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

or,

$$e - s = - \int_S n C_j v_j dS \quad (\text{III.5})$$

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

où  $r_j$  représente la vitesse de réaction du constituant  $j$ .

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

compte tenu de ces expressions l'équation (III.4) devient :

$$\int_S n C_j v_j dS \pm \int_V r_j dV = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{III.8})$$

En remplaçant l'intégrale de surface par l'intégrale de volume (théorème de Green – Ostrogradsky), l'équation (III.8) s'écrit :

$$-\int_V \operatorname{div}(C_j v_j) dV \pm \int_V r_j dV = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{III.9})$$

ou encore

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

Dans le cas où le déplacement de  $j$  est dû à la diffusion seule, l'équation (III.10) devient :

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

### III.1.6. Diffusion dans une sphère [38]

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

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

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

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

En posant  $u = Cr$ , (III.14)

L'équation (III.13) devient :

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

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

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

### III.1.7. Solutions analytiques des équations de transfert de matière [38]

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

#### III.1.7.1. Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante

Si la sphère est initialement à une concentration uniforme  $C_s(0)$  et la surface est maintenue à une concentration constante  $C_i$ , la solution s'écrit

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

Il est commode d'exprimer la solution du problème en introduisant la grandeur  $m_i(t)$  qui correspond à la quantité totale de matière qui a diffusé ou qui a migré vers l'extérieur de la

sphère, cette grandeur est obtenue en intégrant la différence  $C_s(0) - C(r,t)$  sur le volume total de la sphère :

$$m_i(t) = \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (C_s(0) - C(r,t)) r^2 \sin \theta \, dr d\theta d\varphi \quad (\text{III.17})$$

La quantité de matière ayant diffusé à l'instant  $t$ , exprimée par rapport à la quantité de matière qui diffuse après un temps  $t = \infty$ , est donnée par :

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

### III.1.7.2. Diffusion dans une sphère plongée dans une solution parfaitement agitée

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

Le problème consiste à résoudre le système d'équations suivant

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

où.

$K$  représente le coefficient de partage entre la phase solide et la phase liquide.

$$K = \frac{C_l(t_\infty)}{C_s(t_\infty)} \quad (\text{III.20})$$

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

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

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

où les  $\mu_n$  sont solutions de l'équation caractéristique.

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

et  $\beta$  est donné par la relation suivante :

$$\beta = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{KV_l} \quad (\text{III.23})$$

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

$$\frac{m_l(t_\infty)}{m_s(0)} = \frac{1}{1+\beta} \quad (\text{III.24})$$

avec

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

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



La solution présentée ci-dessus converge d'autant plus rapidement que la valeur de  $t$  est grande. Pour les faibles instants, il existe des solutions mieux adaptées [38].

### III.1.7.3. Diffusion dans une sphère avec transfert de matière par convection à la surface.

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

$$-D \frac{\partial C_s}{\partial r} = k(C_s - C_l) \quad (\text{III.26})$$

où  $C_s$  est la concentration en substance diffusante à la surface de la sphère et  $C_l$  la concentration de la même substance dans la phase entourant la sphère, la solution s'écrit

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

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

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

avec

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

### III.1.8. Méthodes de mesure du coefficient de diffusion [38]

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

Nous pouvons distinguer deux catégories de méthodes de mesure du coefficient de diffusion selon que le régime étudié est permanent ou transitoire.

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

Dans le cas où le régime ne serait pas permanent, une étude cinétique de la diffusion est alors nécessaire. La comparaison des courbes expérimentales et des courbes théoriques, établies pour des conditions aux limites appropriées, nous permet d'en déduire le coefficient de diffusion. C'est justement cette deuxième méthode que nous utiliserons dans notre travail, puisque l'extraction solide – liquide fait intervenir des phénomènes transitoires.

## III.2. Modélisation à l'aide de la fonction cinétique

### III.2.1. Aspects théoriques

L'étude cinétique d'un système tendant vers un état d'équilibre, consiste à déterminer son évolution en fonction du temps. Lorsqu'il s'agit d'étudier la cinétique d'un système solide-liquide, il est admis de suivre l'évolution, en fonction du temps, de la concentration moyenne du soluté dans la phase solide  $\bar{C}_s$ : [41]

$$\bar{C}_s = f(t) \quad (\text{III.30})$$

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

$$C_l = f(t) \quad (\text{III.31})$$

Ces deux relations présentent l'inconvénient de dépendre en plus du facteur "temps", des conditions opératoires tels : la concentration initiale du soluté dans la phase liquide, la température, l'hydrodynamique et donc ne peuvent être généralisées. Ceci, a suscité la recherche de relations mathématiques générales permettant d'approcher la cinétique d'extraction dans les systèmes solide-liquide. C'est dans ce contexte que nous avons voulu modéliser la cinétique d'extraction, exprimant l'évolution du rendement en extrait, en fonction du temps, à l'aide de la fonction cinétique  $\gamma$ , accessible expérimentalement.

Les relations (III.30) et (III.31) peuvent être décrites par une même fonction  $\gamma = f(\bar{t})$ , définie comme la variation de la proportion du soluté non extrait, de la phase solide, en fonction du temps relatif,  $\bar{t}$ : [41]

$$\gamma(t) = m_s(t)/m_0 \quad (\text{III.32})$$

$$\bar{t} = t/t_e \quad (\text{III.33})$$

Dans ces expressions :

$\gamma$  désigne la proportion de soluté non extrait,  $m_s(t)$  la masse du soluté dans la phase solide à l'instant  $t$  et  $m_0$  la masse du soluté initialement contenue dans le solide, toutes deux exprimées en Kg,

$t$  représente le temps d'extraction et  $t_e$  le temps au bout duquel un équilibre des concentrations du soluté dans les deux phases s'établit, exprimés en mn.

La détermination expérimentale de la fonction cinétique a recours à une autre grandeur exprimée par la concentration du soluté dans la phase liquide  $C_l(t)$  à l'instant  $t$ , en Kg/m<sup>3</sup>, et par sa teneur initiale dans la phase solide  $C_0$  en Kg/Kg, toutes deux accessibles expérimentalement :

$$\gamma(t) = \frac{m_s(t)}{m_0} = \frac{M.C_0 - V_l . C_l(t)}{M.C_0} = 1 - \frac{V_l . C_l(t)}{M.C_0}$$

ou encore :

$$\gamma(t) = 1 - \frac{h . C_l(t)}{C_0} = 1 - \frac{R(t)}{C_0} \quad (\text{III.34})$$

où

$h$  désigne l'hydromodule ou le rapport entre le volume  $V_l$  de la phase liquide et la masse  $M$  de la matière végétale, en m<sup>3</sup>/Kg,

$R(t)$  est le rendement en extrait à l'instant  $t$ , en g/Kg. Avec les conditions aux limites suivantes :

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

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

L'extraction des solides étant régie par des processus élémentaires limitants, on peut considérer qu'à un temps fini  $t_e$  un équilibre entre les deux phases s'établit et la concentration du soluté dans la phase liquide ne varie plus. Ce temps d'équilibre peut être déterminé à partir des courbes expérimentales qui, dans l'intervalle de temps étudié (5 à 240mn), sont représentées par des équations du type (III.35) :

$$C_l(t) = A - B e^{-b.t} \quad (\text{III.35})$$

$A$ ,  $B$  et  $b$  sont des constantes déterminées expérimentalement et qui tiennent compte des paramètres intervenant dans l'extraction tels : la température, le taux d'humidité, l'hydromodule,.....etc.

Dans l'équation (III.35), lorsque  $t = t_e$  alors la concentration du soluté dans la phase liquide tend vers une valeur constante  $C_l(t_e) = C_e$ , où  $C_e$  désigne la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre, en  $\text{Kg}/\text{m}^3$ .

Pour évaluer  $t_e$ , il suffit de trouver une valeur du terme  $B e^{-b.t_e}$  de cette équation, qui soit négligeable par rapport à  $A$ .

$$\text{On écrira : à } t = t_e \quad B e^{-b.t_e} = a . A \quad (\text{III.36})$$

$a$  est un nombre nettement inférieur à 1 de sorte que  $a . C_e \ll C_e$ .

$$\text{d'où} \quad t_e = \frac{1}{b} \ln \frac{B}{a . A} \quad (\text{III.37})$$

Ayant  $t_e$ , on peut déterminer facilement  $\bar{t}$ , par la relation (III.33).

### III.2.2. Détermination expérimentale de la fonction cinétique

Les résultats des essais d'extraction en charge dispersée des graines de coriandre entières sélectionnées à partir du lot brut acheté sur le marché local, de taux d'humidité respectivement 7.0%, 15.0%, 27.9% et 29.9%, réalisées à 20°C avec un hydromodule de 0.003m<sup>3</sup>/Kg, une agitation de 350tr/mn de la phase liquide, ont permis de tracer les courbes cinétiques donnant l'évolution du rendement  $R(t)$  en extrait, en fonction du temps  $t$ , et d'établir leurs équations du type (III.35) :

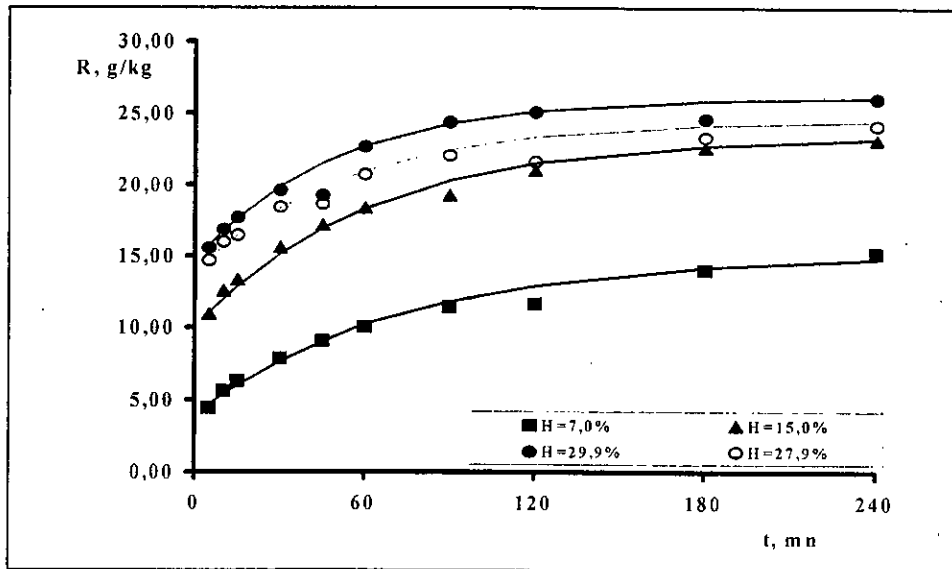
$$R(t) = 15.3 - 11.3 e^{-0.013 \cdot t} \quad , \quad T=20^{\circ}\text{C} \quad , \quad H=7.0\% \quad (\text{III.38})$$

$$R(t) = 23.5 - 13.6 e^{-0.016 \cdot t} \quad , \quad T=20^{\circ}\text{C} \quad , \quad H=15.0\% \quad (\text{III.39})$$

$$R(t) = 24.5 - 10.7 e^{-0.018 \cdot t} \quad , \quad T=20^{\circ}\text{C} \quad , \quad H=27.9\% \quad (\text{III.40})$$

$$R(t) = 26.2 - 11.5 e^{-0.020 \cdot t} \quad , \quad T=20^{\circ}\text{C} \quad , \quad H=29.9\% \quad (\text{III.41})$$

Ces équations représentées par les courbes de la figure III.2, décrivent assez bien l'évolution du rendement en extrait en fonction du temps, déterminée expérimentalement et illustrée par des points.



**Figure III.2.** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol, en charge dispersée à 20°C,  $h=0.003\text{m}^3/\text{Kg}$  et  $w=350\text{tr}/\text{mn}$ . Evolution en fonction du temps  $t$ , du rendement  $R(t)$  en extrait pour différents taux d'humidité  $H$  des graines.

Par ailleurs, l'équation (III.42) suivante, a été établie pour exprimer l'évolution du rendement en extrait, en fonction du temps, lors de l'extraction à 40°C des graines de coriandre de taux d'humidité de 7.0% avec un hydromodule de  $0.003\text{m}^3/\text{Kg}$ .

$$R(t) = 22.7 - 17.0 e^{-0.013 \cdot t} \quad , \quad H=7.0\% \quad , \quad T=40^{\circ}\text{C} \quad (\text{III.42})$$

Le temps d'équilibre  $t_e$  correspondant aux différents essais, a été déterminé en estimant, en premier lieu, la valeur de la constante  $a$ , comme le montre l'exemple suivant :

$$\text{Soit } R(t) = 15.3 - 11.3 e^{-0.013 \cdot t} = A - B e^{-b \cdot t}$$

$$\text{à } t = t_e \quad \text{on pose :} \quad 11.3 e^{-0.013 \cdot t_e} = 15.3 \cdot a$$

$$\text{alors} \quad t_e = \frac{1}{b} \operatorname{Ln} \frac{B}{a \cdot A} = \frac{1}{0.013} \operatorname{Ln} \frac{11.3}{a \cdot 15.3}$$

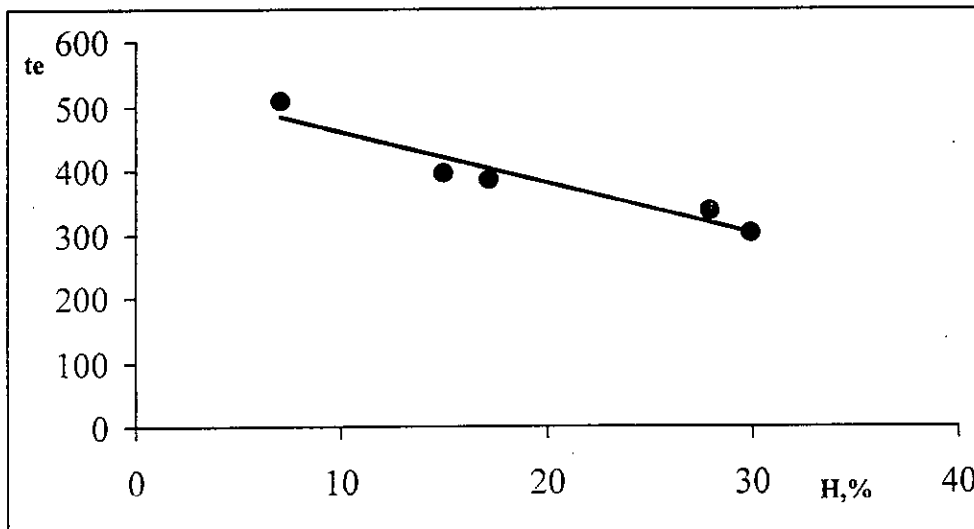
$$\text{Pour } a=0.1 \quad t_e \approx 154 \text{mn} \quad \text{et} \quad R(t_e) = 13.77 \text{g/Kg}$$

$$\text{Pour } a=0.01 \quad t_e \approx 331 \text{mn} \quad \text{et} \quad R(t_e) = 15.15 \text{g/Kg}$$

$$\text{Pour } a=0.001 \quad t_e \approx 508 \text{mn} \quad \text{et} \quad R(t_e) = 15.28 \approx 15.3 \text{g/Kg}$$

On remarque que pour la valeur de  $a=0.001$ , le temps d'équilibre  $t_e$  correspondant permet d'approcher au mieux la valeur de  $A=15.3 \text{g/Kg}$ . Nous avons procédé de la même manière, pour l'ensemble des équations des courbes expérimentales (III.38) à (III.42).

Le temps d'équilibre  $t_e$  évalué à partir de ces équations, varie en fonction du taux d'humidité des graines. Cette variation est illustrée par la figure III.3.



**Figure III.3.** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol, en charge dispersée à  $20^\circ\text{C}$  et un hydromodule de  $0.003 \text{m}^3/\text{Kg}$  et  $w=350 \text{tr/mn}$ . Variation du temps d'équilibre  $t_e$  en fonction du taux d'humidité  $H$  des graines.

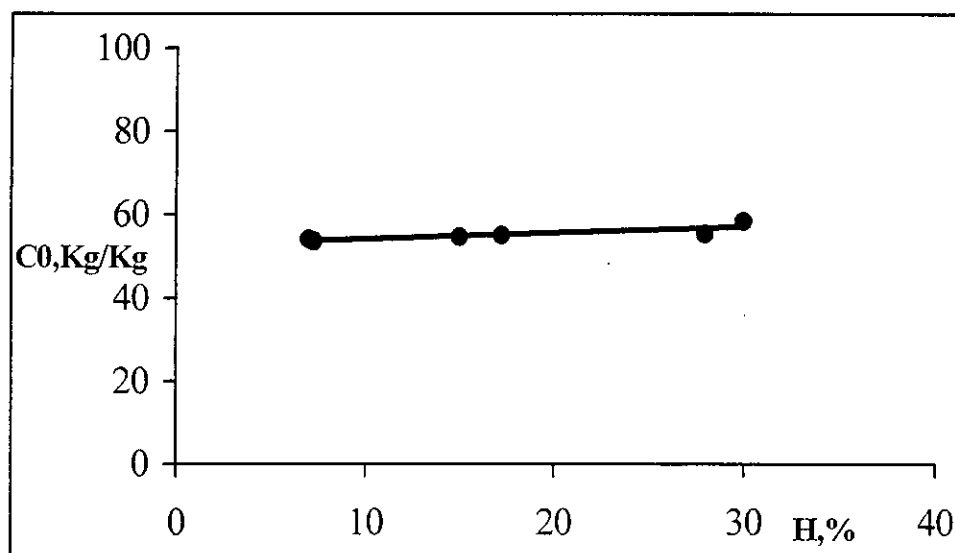
Nous constatons une diminution du temps d'équilibre avec l'augmentation du taux d'humidité des graines. On peut déduire, alors, que l'eau contenue dans les graines accélère l'établissement de l'équilibre dans le système solide- liquide. Ceci pourrait être attribué au fait que la présence de l'eau contribuerait à une modification de la structure du solide et faciliterait ainsi, l'accès du solvant.

Cette évolution est exprimée, avec un coefficient de corrélation de 0.98, par la relation (III.43) suivante :

$$t_e = - 7.8982 H + 539.23 \quad (\text{III.43})$$

Par ailleurs, il s'est avéré que le temps d'équilibre est indépendant de la température d'extraction. En effet, il a été estimé respectivement à 508 et 509mn pour les essais d'extraction en charge dispersée réalisés à 20 et 40°C pour des graines de taux d'humidité naturel de 7.0%.

Sur la figure III.4, nous avons représenté la variation de la teneur initiale  $C_0$  du soluté dans la phase solide, en fonction du taux d'humidité  $H$  des graines.



**Figure III.4.** Variation de la teneur initiale  $C_0$  en soluté dans la phase solide, en fonction du taux d'humidité  $H$  des graines ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ).



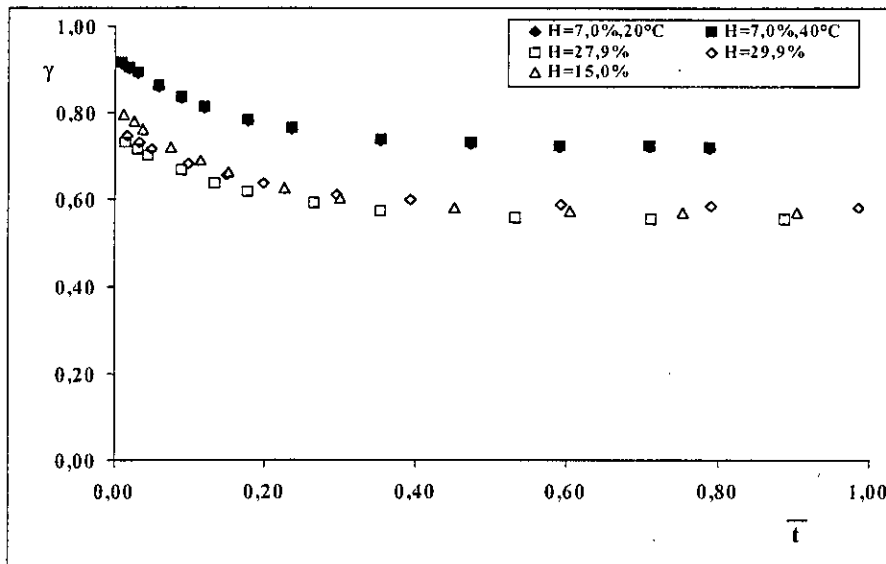
Cette variation peut être représentée avec un coefficient de corrélation de 0.99, par l'équation (III.44) suivante :

$$C_0 = 0.1972 H + 52.493 \quad (\text{III.44})$$

Aussi, disposant de toutes ces données, en l'occurrence, les équations (III.38) à (III.42) des courbes expérimentales, les valeurs de  $t_e$  et de  $C_0$ , nous avons estimé les valeurs de  $\gamma$  et du temps relatif  $\bar{t}$  à tout instant  $t$ , pour chacun des essais et représenté  $\gamma=f(\bar{t})$  sur la figure III.5.

La représentation graphique de  $\gamma=f(\bar{t})$  montre que les points décrivent une même courbe pour les deux cas considérés :

- La température varie, le taux d'humidité étant constant,
- Le taux d'humidité " artificielle " varie, la température d'extraction étant constante.



**Figure III.5 :** Evolution de la fonction cinétique  $\gamma$  en fonction du temps relatif  $\bar{t}$  pour deux températures d'extraction de  $20^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$  et différents taux d'humidité  $H$  des graines de coriandre.

On déduit, alors, que  $\gamma$  est indépendante de la température d'extraction, puisqu'elle évolue de la même manière lors de l'extraction de l'essence des graines de coriandre de taux d'humidité naturelle de 7.0% à deux températures différentes de 20°C et 40°C. Dans ce cas  $\gamma$  vérifie l'équation (III.45) suivante :

$$\gamma = 0.72 + 0.21e^{-6.62.T} \quad (\text{III.45})$$

Au-delà du taux d'humidité naturelle des graines, le système solide- liquide est décrit par une autre équation de la fonction cinétique :

$$\gamma = 0.56 + 0.21 e^{-6.18.t} \quad (\text{III.46})$$

Ce résultat vient conforter l'hypothèse, émise précédemment, faisant état d'une modification de la structure interne du solide par ajout d'eau.

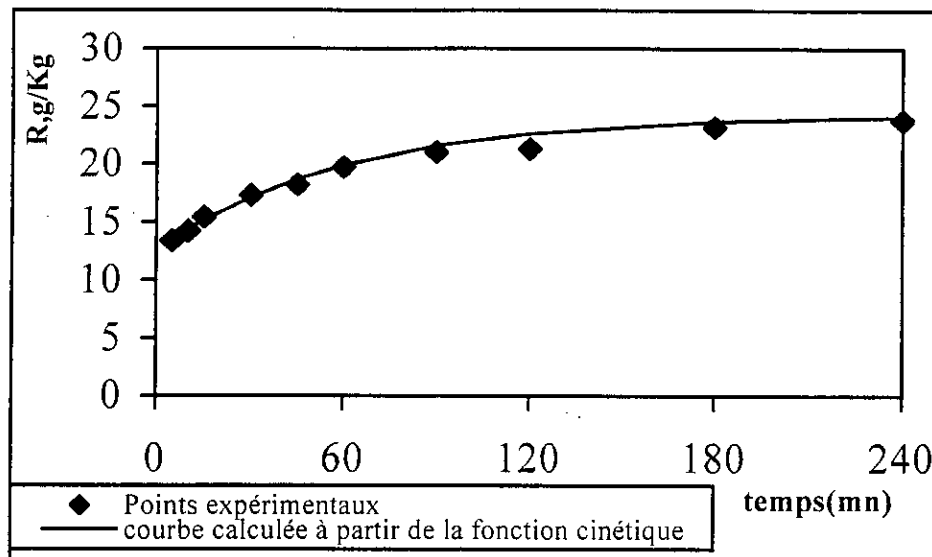
### III.2.3. Application de la fonction cinétique

Indépendante du taux d'humidité du solide et de la température d'extraction, la fonction cinétique permet d'accéder à l'expression de  $R(t)$  pour une même valeur de l'hydromodule à condition d'établir au préalable les relations de  $t_e=f(H)$  et  $C_0=f(H)$ . A titre d'exemple, nous avons procédé à l'extraction en charge dispersée à 20°C avec un hydromodule de  $0.003m^3/Kg$  d'un échantillon de graines de taux d'humidité de 17.2% et déterminé l'évolution du rendement en extrait en fonction du temps.

D'autre part en utilisant l'équation (III.46) de la fonction cinétique et après avoir déduit le temps d'équilibre  $t_e$  et le  $C_0$ , correspondants à ce taux d'humidité, nous avons calculé l'équation donnant l'évolution du rendement  $R$ , en fonction du temps  $t$ , qui s'écrit :

$$R(t) = 24.29 - 11.62 e^{-0.016.t} \quad (\text{III.47})$$

Sur la figure III.6 sont représentés, par trait continu, la courbe cinétique donnée par l'équation (III.47) et par les points, les résultats expérimentaux.



**Figure III.6.** Evolution du rendement  $R(t)$  en extrait obtenue expérimentalement et calculé à partir de la fonction cinétique  $\gamma$ .

La comparaison entre la courbe calculée à partir de la fonction cinétique et l'évolution du rendement en extrait, en fonction du temps, déterminée expérimentalement, nous permet de conclure que, une fois établie pour un système solide- liquide, la fonction cinétique peut être utilisée avec succès pour décrire la cinétique de l'extraction, sans avoir recours à l'expérience. Le coefficient de corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales est de 0.99.

### III.3. Modélisation à l'aide de la fonction standard

La théorie de la fonction standard a vu le jour dans les années 50 [42]. Elle a été établie dans le but de décrire le phénomène de transfert de matière lors de l'extraction solide- liquide, en ne tenant compte que des particularités de la phase solide.

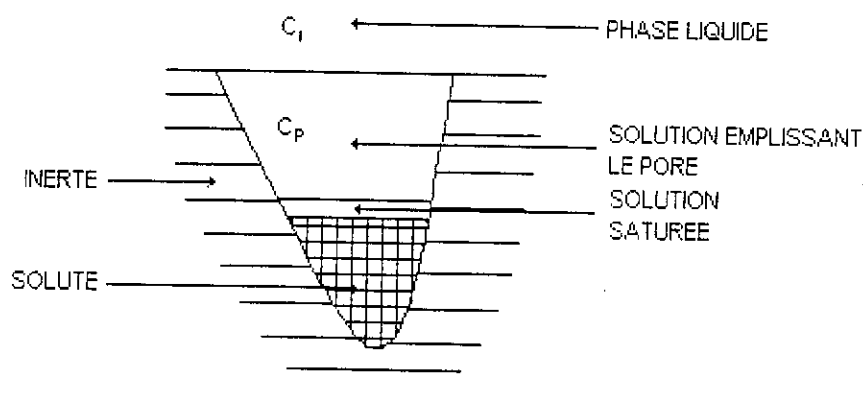
Appliquée initialement à l'extraction des solides de nature minérale [43], son utilisation s'est élargie dans les années 70 à l'extraction par solvant des solides d'origine végétale. Depuis, cette fonction a été déterminée et utilisée avec succès pour décrire la cinétique d'extraction par solvant des plantes aromatiques[44] et médicinales telles que le tabac, les aiguilles du pin, les graines de coriandre, différentes espèces de géranium et d'armoise [45-47].

Pour la première fois la fonction standard a été appliquée dans les années 80, à la détermination du coefficient de diffusion lors de l'extraction des racines de *Géranium macrorrhizum* L. par l'éthanol [41].

S'inspirant de ces travaux, nous avons établi expérimentalement l'expression de la fonction standard pour le système graines de coriandre-méthanol et utilisé cette fonction pour atteindre le coefficient de diffusion apparent du solide lors de l'extraction par le méthanol de l'essence des graines de coriandre de différents taux d'humidité.

### III.3.1. Présentation du modèle

Le modèle adopté pour l'établissement de la fonction standard est basé sur le mécanisme de transfert de matière dans un solide poreux, schématisé à la figure III.7.



**Figure III.7.** Représentation schématique du modèle

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

Après la mise en contact des deux phases, le solvant pénètre dans les pores et dissout le soluté. Ce dernier diffuse vers la phase liquide à l'extérieur du pore, jusqu'au moment où sa concentration  $C_p$  dans celle-ci devient égale à celle dans la solution imbibant le solide inerte

$C_p$  à l'équilibre. En effet, le flux de transfert étant nul à l'équilibre, ceci suggère qu'il n'y a plus de gradient de concentrations entre la phase liquide et le liquide imbibant le solide.

### III.3.2. Etablissement de la fonction standard

#### III.3.2.1. Aspects théoriques

La fonction standard représente la variation de la concentration moyenne du soluté dans la phase solide, en fonction du temps et a été proposée comme une des solutions possibles du système des deux équations de transfert de matière (III.48) donné ci-dessous.

Elle a été établie en ayant recours aux hypothèses suivantes :

- le solide est constitué des particules de formes régulières et de dimensions identiques,
- initialement, le soluté est uniformément réparti dans la phase solide.

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

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

$$\begin{cases} \frac{\partial C_p(t,r)}{\partial t} = D_a \nabla^2 C_p(t,r) \\ - D_a \left( \frac{\partial C_p(t,r)}{\partial r} \right)_R = k (C_p(t,R) - C_l(t)) \end{cases} \quad (\text{III.48})$$

où

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

$C_l(t)$  est la concentration du soluté dans la phase liquide. Par  $D_a$  est désigné le coefficient

de diffusion apparent du solide et par  $k$  le coefficient de transfert de matière.

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

L'expression de la fonction standard est donnée par :

$$\overline{\Phi^*(t)} = \frac{C_p(0) - \overline{C_p(t)}}{C_p(0)} = 1 - \frac{\overline{C_p(t)}}{C_p(0)} \quad (\text{III.49})$$

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

C'est une des formes de la solution du système d'équations (III.48) avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{array}{lll} t = 0 & \overline{C_p(t)} = C_p(0) & \overline{\Phi^*(t)} = 0 \\ t > 0 & \overline{C_p(t)} = \overline{C_p(t)} & 0 < \overline{\Phi^*(t)} < 1 \\ t = \infty & \overline{C_p(t)} = 0 & \overline{\Phi^*(t)} = 1 \end{array} \quad (\text{III.50})$$

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

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

liquide est quasiment impossible si celle-ci est infiniment diluée.

C'est le mérite de Axelrooth et col. [43] vers les années 70 d'avoir proposé une solution originale à ce problème, en faisant appel à la transformée de Laplace.

Appliquée au système (III.48), celle-ci permet l'élimination de la variable temps et donne l'expression de la concentration du soluté en fonction des coordonnées spatiales. Cette expression est ensuite transformée de manière à aboutir à une relation qui satisfait les conditions limites (III.50).

L'expérience est réalisée avec un hydromodule permettant de suivre l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide.

Deux autres conditions opératoires doivent être assurées :

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

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

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

En effet, lorsque le solvant utilisé lors de l'extraction est pur, nous pouvons écrire :

$$m_s(o) - m_s(t) = m_l(t) \quad (\text{III.51})$$

où

- $m_s(t)$  est la masse de soluté retenue dans le solide,
- $m_l(t)$  représente la masse de soluté qui a migré vers la phase liquide,

- $m_s(0)$  désigne la masse initiale présente dans la phase solide.

La masse  $m_l(t)$  satisfait la relation (III.52) :

$$C_l(t) = \frac{m_l(t)}{V_l} \quad (\text{III.52})$$

où

$V_l$  désigne le volume de la phase liquide.

Si nous supposons que la quantité de soluté retenue dans la phase solide se trouve entièrement dissoute dans le liquide emplissant les pores, alors nous pouvons écrire l'équation (III.53) :

$$\overline{C_p(t)} = \frac{m_s(t)}{\varepsilon M} \quad (\text{III.53})$$

où

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

$$\varepsilon = \frac{\text{volume des pores contenant le soluté}}{\text{masse de matière végétale}} \quad (\text{III.54})$$

D'autre part, à l'instant  $t = 0$ ,

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

En introduisant ces équations dans l'équation de bilan de matière (III.51) on obtient :

$$\begin{aligned} \varepsilon M C_p(0) - \varepsilon M \overline{C_p(t)} &= V_l C_l(t) \\ \varepsilon C_p(0) - \varepsilon \overline{C_p(t)} &= \frac{V_l}{M} C_l(t) \end{aligned} \quad (\text{III.55})$$



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

$$\begin{aligned} \varepsilon C_p(0) - \varepsilon \overline{C_p(t)} &= h C_l(t) \\ C_l(t) &= \frac{\varepsilon}{h} (C_p(0) - \overline{C_p(t)}) \end{aligned} \quad (\text{III.56})$$

Posons :  $\beta = \frac{\varepsilon}{h}$  (III.57)

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

Nous aurons alors :

$$C_l(t) = \beta (C_p(0) - \overline{C_p(t)}) \quad (\text{III.58})$$

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

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

$$\overline{C_p(t_e)} = C_l(t_e) = C_e \quad (\text{III.59})$$

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

$$\beta = \frac{C_e}{C_p(0) - C_e} \quad (\text{III.60})$$

ou encore

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

où

$C_0$  désigne la masse de soluté présente initialement dans le solide rapporté à l'unité de masse du solide.

$$C_0 = \frac{m_s(0)}{M} \quad (\text{III.61})$$

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

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

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

$$G(t) = \frac{C_p(0) - C_l(t)}{C_p(0)} \quad (\text{III.62})$$

$$\Phi(t, r) = \frac{C_p(0) - C_p(t, r)}{C_p(0)} \quad (\text{III.63})$$

Définie ainsi,  $\Phi(t, r)$  est une solution du système d'équations (III.48) à condition de remplacer  $C_l(t)$  par  $G(t)$ .

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi(t, r)}{\partial t} = D_a \nabla^2 \Phi(t, r) \\ -D_a \left( \frac{\partial \Phi(t, r)}{\partial r} \right)_R = k(\Phi(t, R) - G(t)) \end{cases} \quad (\text{III.64})$$

Pour un hydromodule infiniment grand,

$\Phi(t, r)$  devient  $\Phi^*(t, r)$  et  $G(t)$  devient égal à 1, puisque  $C_l(t) = 0$ .

En introduisant  $\Phi^*(t, r)$  dans le système d'équations (III.64) on obtient :

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi^*(t, r)}{\partial t} = D_a \nabla^2 \Phi^*(t, r) \\ -D_a \left( \frac{\partial \Phi(t, r)}{\partial r} \right)_R = k(\Phi^*(t, R) - 1) \end{cases} \quad (III.65)$$

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

$$\begin{aligned} N(s) &= L(G(t)) \\ M(s) &= L(\Phi(t)) \\ M^*(s) &= L(\Phi^*(t)) \end{aligned} \quad (III.66)$$

alors les transformées de Laplace des deux systèmes d'équations (III.64) et (III.65) s'écriront :

$$\begin{cases} sM(s) = D_a \nabla^2 M(s) \\ -D_a \left( \frac{\partial M(s)_R}{\partial r} \right) = k(M(s)_R - N(s)) \end{cases} \quad (III.67)$$

$$\begin{cases} sM^*(s) = D_a \nabla^2 M^*(s) \\ -D_a \left( \frac{\partial M^*(s)_R}{\partial r} \right) = k \left( M^*(s)_R - \frac{1}{s} \right) \end{cases} \quad (III.68)$$

Par ailleurs, puisque  $s$  et  $N(s)$  sont indépendantes des coordonnées spatiales, nous pouvons écrire, en multipliant chacun des membres des équations du système (III.68) par  $sN(s)$ , le système suivant [44] :

$$\begin{cases} s[sN(s)M^*(s)] = D_a \nabla^2 [sN(s)M^*(s)] \\ -D_a \left( \frac{\partial [sN(s)M^*(s)_R]}{\partial r} \right) = k([sN(s)M^*(s)_R] - N(s)) \end{cases} \quad (III.69)$$

La comparaison des deux systèmes (III.67) et (III.69) permet de déduire que :

$$M(s) = sN(s)M^*(s) \quad (III.70)$$

En intégrant les deux membres de l'équation (III.70) sur le volume total des pores  $v$  de la particule nous obtenons :

$$\iiint M(s)dv = sN(s) \iiint M^*(s)dv$$

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

$$\overline{M(s)} = sN(s)\overline{M^*(s)} \quad (\text{III.71})$$

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

$$\overline{\Phi(t)} = \frac{C_p(0) - \overline{C_p(t)}}{C_p(0)} \quad (\text{III.72})$$

Aussi, le bilan de matière (III.58) permet d'écrire :

$$G(t) + \beta \overline{\Phi(t)} = 1 \quad (\text{III.73})$$

La transformée de Laplace de cette équation est donnée par la relation (III.74) :

$$N(s) + \beta \overline{M(s)} = \frac{1}{s} \quad (\text{III.74})$$

Les deux équations (III.71) et (III.74) nous amènent à écrire :

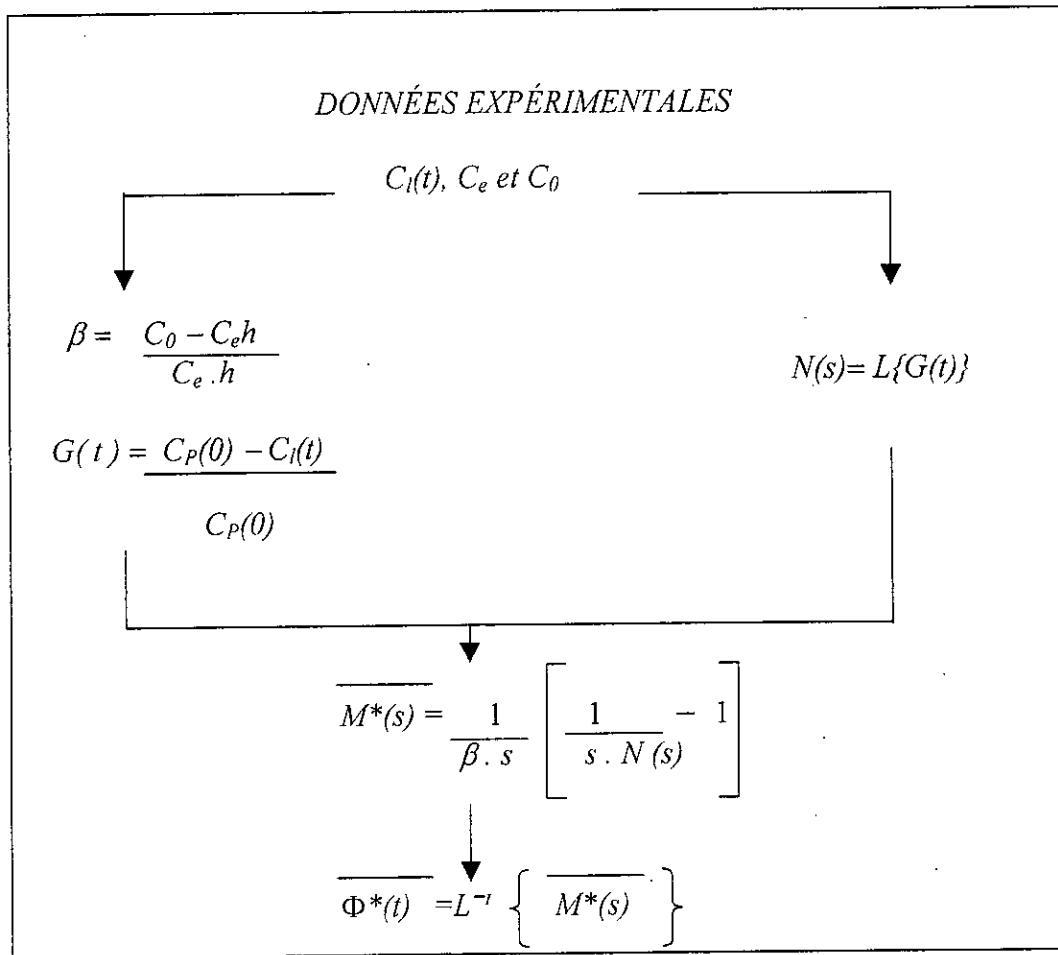
$$\overline{M^*(s)} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{s} \left[ \frac{1}{sN(s)} - 1 \right] \quad (\text{III.75})$$

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

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

$$\overline{\Phi^*(t)} = L^{-1} \left[ \frac{1}{\beta} \frac{1}{s} \left( \frac{1}{sN(s)} - 1 \right) \right] \quad (\text{III.76})$$

Sur la figure III.8 est résumée la démarche adoptée pour la détermination de la fonction standard.



**Figure III.8 :** Etapes de calcul de la fonction standard  $\Phi$ .

### III.3.2.2. Détermination de la fonction standard lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol

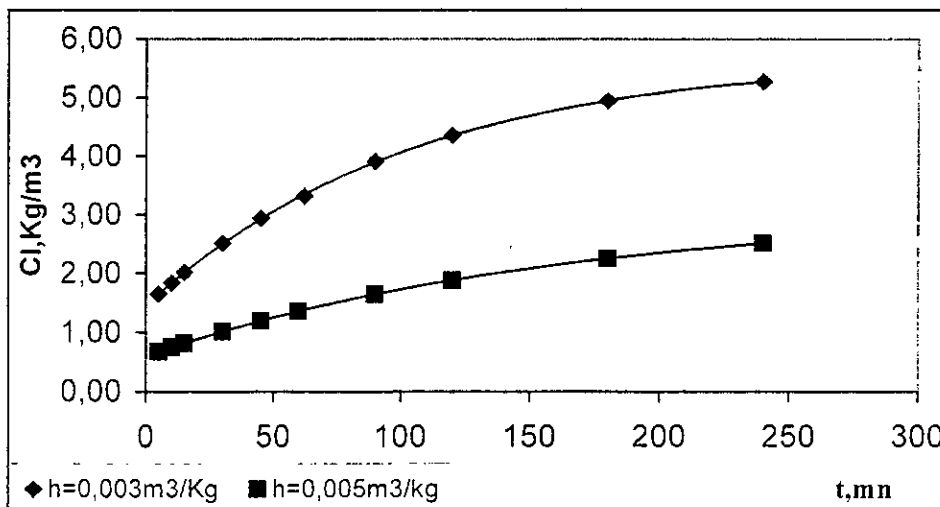
Deux essais d'extraction en charge dispersée ont été réalisés sur des échantillons représentatifs du lot brut des graines de coriandre ne contenant pas que des graines entières. Le taux d'humidité de ces échantillons a été évalué à 7.0%. L'extraction a été effectuée à 20°C, une vitesse d'agitation de 350tr/mn et avec deux hydromodules différents, respectivement 0.003m<sup>3</sup>/Kg et 0.005m<sup>3</sup>/Kg.

Les résultats de ces deux essais, ont permis de tracer les courbes cinétiques donnant l'évolution de la concentration  $C_l(t)$  du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps et d'établir leurs équations du type (III.35), comme suit :

$$C_l(t) = 5.70 - 4.25 e^{-0.0096 \cdot t} \quad , \quad h = 0.003 \text{ m}^3/\text{Kg} \quad (\text{III.77})$$

$$C_l(t) = 3.10 - 2.50 e^{-0.0060 \cdot t} \quad , \quad h = 0.005 \text{ m}^3/\text{Kg} \quad (\text{III.78})$$

Ces équations expriment correctement l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, comme le montre la figure III.9.



**Figure III.9 :** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en charge dispersée à 20°C,  $w=350 \text{ tr/mn}$  et  $H=7.0\%$ . Evolution de la concentration  $C_l$  en soluté, dans la phase liquide, en fonction du temps  $t$ , pour les deux hydromodules de 0.003m<sup>3</sup>/Kg et 0.005m<sup>3</sup>/Kg.

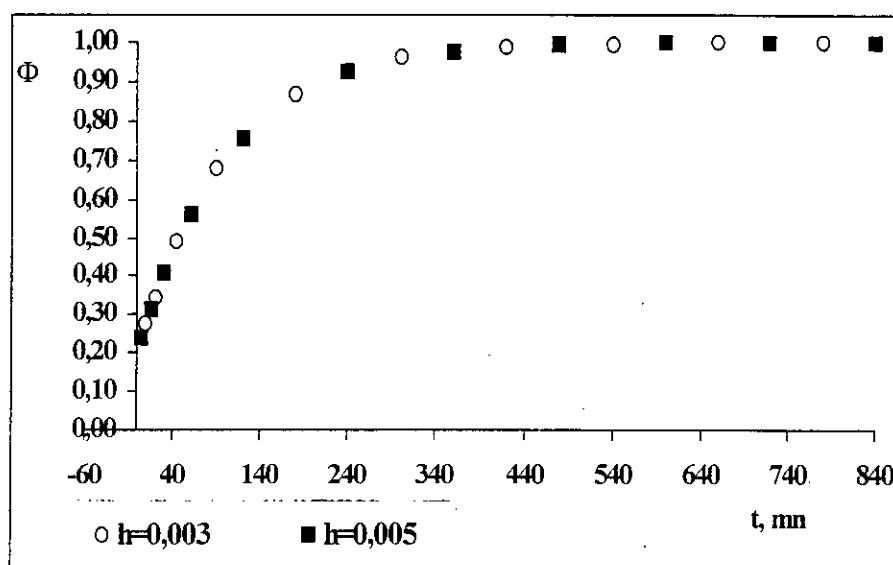
Aussi, en disposant de toutes ces données expérimentales y compris la concentration initiale  $C_0$  du soluté dans la phase solide, évaluée à  $54.16 \cdot 10^{-3} \text{Kg/Kg}$ , la valeur de  $\varepsilon$  pour les deux hydromodules étudiés est  $0.01 \text{m}^3/\text{Kg}$ .

Les équations de la fonction standard ont été établies selon le schéma présenté à la figure III.8, pour les deux hydromodules de  $0.003 \text{m}^3/\text{Kg}$  et  $0.005 \text{m}^3/\text{Kg}$  et sont données respectivement par les équations (III.79) et (III.80) :

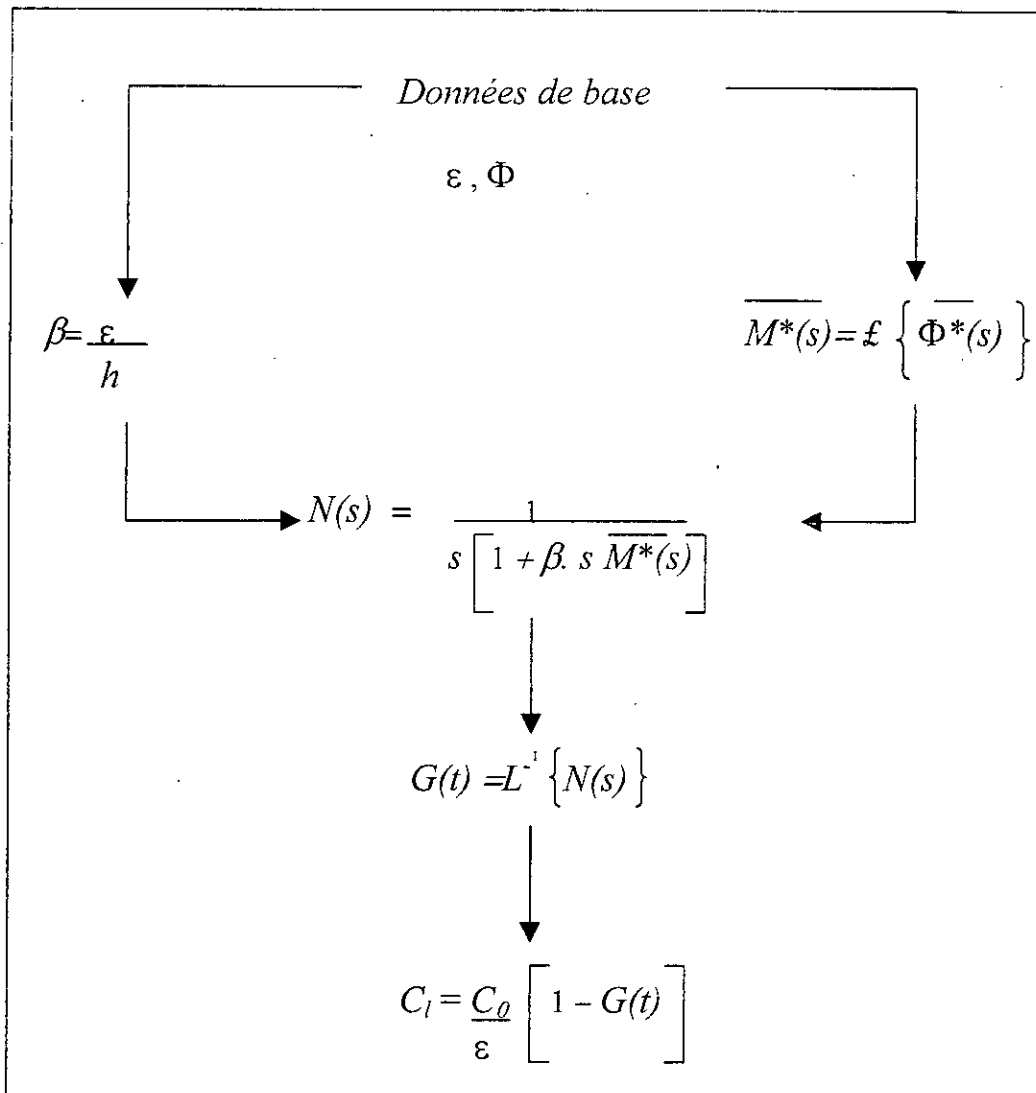
$$\overline{\Phi}^*_1 = 1.003 - 0.906 e^{-0.00366.t} \quad , \quad h = 0.003 \text{m}^3/\text{Kg} \quad (\text{III.79})$$

$$\overline{\Phi}^*_2 = 1.004 - 0.939 e^{-0.00199.t} \quad , \quad h = 0.005 \text{m}^3/\text{Kg} \quad (\text{III.80})$$

La figure III.10, illustre l'évolution, en fonction du temps, de la fonction standard déterminée expérimentalement pour ces deux valeurs d'hydromodules.



**Figure III.10.** Extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol en charge dispersée à  $20^\circ\text{C}$ ,  $w=350 \text{tr/mn}$  et  $H= 7.0\%$ . Représentation graphique de la fonction standard  $\Phi$  en fonction du temps  $t$  pour deux valeurs de l'hydromodules de  $0.003 \text{m}^3/\text{Kg}$  et  $0.005 \text{m}^3/\text{Kg}$ .



**Figure III.11.** Etapes de calcul de la concentration  $C_l$  du soluté, à partir des données de base  $\varepsilon$  et  $\phi$ .



Le fait que les deux courbes relatives aux deux hydromodules se confondent, nous permet de conclure que la fonction standard est indépendante de ce paramètre. Par conséquent l'équation de la fonction standard déterminée expérimentalement lors de l'extraction à 20°C de l'essence des graines de coriandre de taux d'humidité 7.0%, par le méthanol s'écrit :

$$\overline{\Phi^*(t)} = 1.004 - 0.923 e^{-0.00282.t} \quad (\text{III.81})$$

Les coefficients de cette équation sont les moyennes arithmétiques de ceux des équations (III.79) et (III.80).

### III.3.3. Application de la fonction standard

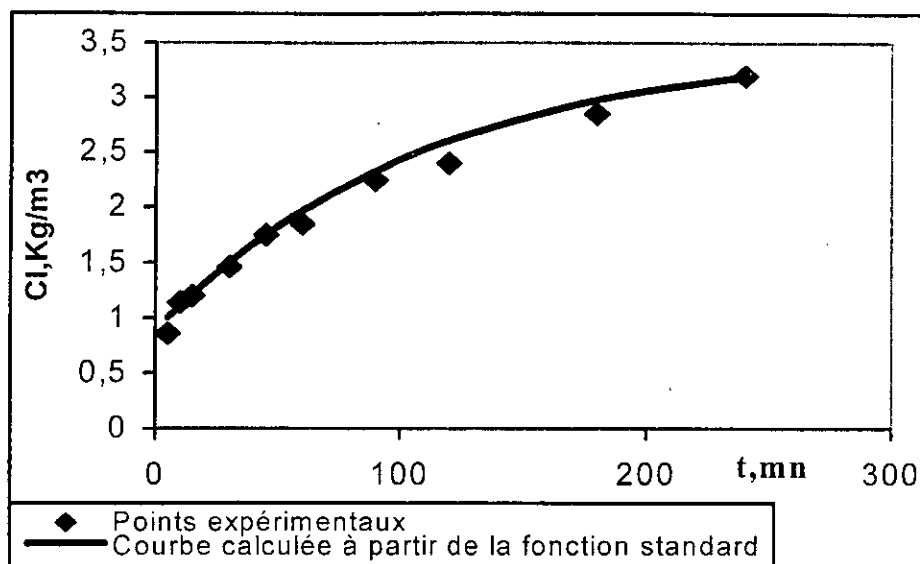
#### III.3.3.1. Détermination de l'équation de la courbe cinétique $C_l = f(t)$ à partir de la fonction standard

L'expression de la fonction standard (III.81), permet d'accéder aux équations des courbes cinétiques donnant l'évolution de la concentration  $C_l$  du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, pour un même système solide- liquide, mais avec des hydromodules différents. Nous avons utilisé cette équation pour déterminer l'équation de la courbe cinétique, donnant l'évolution de la concentration  $C_l$  du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, dans le cas de l'extraction de l'essence des graines de coriandre de même taux d'humidité de 7.0% mais avec un hydromodule de  $0.004m^3/Kg$ . A cet effet nous avons utilisé les étapes de calcul, résumés sur la figure III.11.

Ainsi, l'équation de la courbe cinétique  $C_l = f(t)$ , calculée à partir de la fonction standard pour un hydromodule de  $0.004m^3/Kg$ , s'écrit :

$$C_l(t) = 3.50 - 2.61 e^{-0.0089.t} , \quad h = 0.004m^3/Kg \quad (\text{III.82})$$

Par la suite, nous avons réalisé cet essais et représenté sur la figure III.12, par trait continu, la courbe cinétique donnée par l'équation (III.82), et par les points, les résultats expérimentaux.



**Figure III.12.** Comparaison des courbes de  $C_l=f(t)$  expérimentale et calculée à partir de la fonction standard  $\Phi$ .

La courbe cinétique calculée à partir de la fonction standard représente correctement les résultats expérimentaux donnant l'évolution de la concentration  $C_l$  du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps. Le coefficient de corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales est de  $0,99$ .

### III.3.3.2. Détermination du coefficient de diffusion apparent lors de l'extraction par le méthanol de l'essence des graines de coriandre de différents taux d'humidité

#### III.3.3.2.1. Aspects théoriques [48]

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

1. méthodes stationnaires de diffusion à travers une membrane,
2. méthodes de division du solide en lamelles,
3. méthodes basées sur l'utilisation des solutions analytiques des équations de transfert de matière, établies pour des solides de forme régulière.

Les deux premières catégories de méthodes nécessitent la mise en œuvre d'un protocole expérimental assez complexe, alors que la troisième fait appel à plusieurs hypothèses en l'occurrence, une structure isotrope du solide, une répartition uniforme du soluté dans la phase solide. Cette méthode permet de déterminer, de manière rapide, le coefficient de diffusion apparent, sur la base des solutions analytiques des équations de diffusion, établies dans le cas limite, où le nombre de Biot tend vers l'infini,  $Bi \rightarrow \infty$  et la grandeur  $\beta$  tend vers 0,  $\beta \rightarrow 0$ . Dans ce cas limite, le transfert de matière est régi par la diffusion interne.

Dans ces conditions, la solution des équations de diffusion, établie pour les trois formes classiques: sphère, cylindre, plan infini, en ne prenant en compte que la première racine de l'équation caractéristique  $\mu_1$ , s'écrit [38]

$$1 - \frac{\overline{C_P(t)}}{C_P(0)} = \frac{1}{1 + \beta} - \frac{4(\nu + 1)}{\mu_1^2 + 4(\nu + 1)^2 \beta(1 + \beta)} \cdot e^{-\mu_1^2 Da t / R^2} \quad (\text{III.83})$$

où

- $\nu=0.5$  pour une sphère,  $\nu=-0.5$  pour un cylindre et  $\nu=0$  pour un plan.
- $D_a$  est le coefficient de diffusion apparent, en  $m^2/s$
- $\mu_1$  est la première racine de l'équation caractéristique
- $R$  désigne le rayon de la sphère, du cylindre ou la mi- épaisseur du plan.

La solution (III.83) est analogue à celle donnée par l'équation (III.21), pour une sphère ( $\nu=0.5$ ), ce qui est notre cas.

Si l'on compare cette solution (III.83) à l'expression de la fonction standard  $\overline{\Phi^*(t)}$  :

$$\overline{\Phi^*(t)} = A - Be^{-b.t} \quad (\text{III.84})$$

Alors on peut déduire par identification des termes des deux équations (III.83) et (III.84), que :

$$A = \frac{1}{1+\beta} \quad (\text{III.85})$$

$$B = \frac{4(v+1)}{\mu_1^2 + 4(v+1)^2\beta(1+\beta)}$$

$$b = \frac{\mu_1^2 D_a}{R^2} \quad (\text{III.86})$$

En tenant compte que, lors de l'établissement de la fonction standard la grandeur  $\beta$  a été prise égale à 0, ce qui correspond à un hydromodule infiniment grand, le terme  $A$  de l'équation générale (III.84), de la fonction standard est égale à 1.

La valeur expérimentale de  $\beta$  est bien entendu différente de 0, mais comme nous l'avons montré précédemment, la fonction standard permet de nous affranchir de cet inconvénient.

L'expression du coefficient de diffusion apparent peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$D_a = \frac{bR^2A^2B}{(\Gamma+1) [2A^2 - B(1 -)(\Gamma+1)]} \quad (\text{III.87})$$

où

- $\Gamma=2$  pour une sphère,  $\Gamma=1$  pour un cylindre et  $\Gamma=0$  pour un plan.
- $\Gamma=2$ , si le solide est broyé et  $\Gamma=0$  si l'on procède à un découpage du solide.

Dans cette étude, les particules solides étant assimilées à des sphères, le coefficient de diffusion apparent est calculé à partir de l'équation (III.88) suivante :

$$D_a = \frac{bR^2B}{2(\Gamma+1)} \quad (\text{III.88})$$

Nous avons ainsi procédé expérimentalement, à la détermination du coefficient de diffusion apparent, en utilisant la fonction standard  $\Phi$ , établie pour différents taux d'humidité des graines de coriandre.

### III.3.3.2.2. Détermination expérimentale

Le coefficient de diffusion apparent a été déterminé sur la base des résultats expérimentaux obtenus par les essais d'extraction à 20°C, avec un hydromodule de 0.003m<sup>3</sup>/kg, une vitesse d'agitation de 350 tr/mn, des graines de coriandre entières sélectionnées à partir du lot brut acheté sur le marché local, de taux d'humidité respectivement de 7.0%, 15.0%, 17.2%, 27.9%, 29.9%.

Nous avons, au préalable, procédé à une estimation du diamètre moyen des échantillons de graines de taux d'humidité de 7.0% et 29.9%, sur la base des mesures effectuées sur 100 graines pour chacun de ces deux échantillons. On donne en Annexe4 et en Annexe5, respectivement les résultats des mesures des diamètres des graines de coriandre ayant un taux d'humidité de 29.9% et la distribution de leurs diamètres moyens.

Les résultats de ces mesures nous ont permis d'assimiler les graines entières à des sphères de diamètre moyen égale respectivement à 3.65 et 3.80mm et de constater que l'augmentation artificielle du taux d'humidité provoque un léger gonflement des graines. Etant donné cette faible variation de la taille des graines, nous nous sommes permis d'estimer le rayon des particules ayant des taux d'humidité intermédiaires par interpolation linéaire.

Les résultats expérimentaux ont été utilisés pour l'établissement des équations de la fonction standard et du coefficient de diffusion apparent pour les cinq essais réalisés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5, ci- dessous :

**Tableau 5:** Valeurs du coefficient de diffusion apparent calculées à partir de la fonction standard pour différents taux d'humidité des graines de coriandre.

$H, \%$	$R, m$	$C_l(t), \text{Kg/m}^3$	$\overline{\Phi^*(t)}$	$D_a, \text{m}^2/\text{s}$
7.0	$1.825.10^{-3}$	$6.58 - 4.83 e^{-0.0083.t}$	$1.003 - 0.885e^{-0.00366.t}$	$2.99.10^{-11}$
15.0	$1.845.10^{-3}$	$8.37 - 4.78 e^{-0.0121.t}$	$1.002 - 0.748e^{-0.00716.t}$	$5.06.10^{-11}$
17.2	$1.852.10^{-3}$	$8.50 - 4.24 e^{-0.0124.t}$	$1.002 - 0.687e^{-0.00778.t}$	$5.09.10^{-11}$
27.9	$1.884.10^{-3}$	$8.35 - 3.45 e^{-0.0132.t}$	$1.002 - 0.622e^{-0.00855.t}$	$5.24.10^{-11}$
29.9	$1.90.10^{-3}$	$7.99 - 3.09 e^{-0.0134.t}$	$1.002 - 0.608 e^{-0.00859.t}$	$5.24.10^{-11}$

Ces résultats montrent que le coefficient de diffusion apparent obtenu pour les graines avec un taux d'humidité naturel de 7.0% est nettement inférieur à ceux obtenus avec des graines humidifiées( taux d'humidité allant de 15.0 à 29.9%).

Par ailleurs, nous constatons que le coefficient de diffusion varie très peu lorsque le taux d'humidité des graines passe de 15.0% à 29.9% et nous pouvons le considérer constant avec une erreur inférieure à 2%. Notons que la constance du coefficient de diffusion apparent lors des essais effectués avec des graines de taux d'humidité allant de 15.0% à 29.9% permet de conclure que l'ajout d'eau modifie la structure du solide et que celle-ci est indépendante de la quantité d'eau absorbée.

# Chapitre IV

*Etude analytique*

## IV.1. Contribution à l'étude analytique des extraits méthanoliques de coriandre

Dans cette étude, nous avons procédé à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (C.P.G/S.M), de la partie volatile des extraits méthanoliques de coriandre.

L'essence des graines de coriandre récupérée, a été soumise, en premier lieu, à une analyse par chromatographie en phase gazeuse. L'appareil utilisé est de marque Perkin Elmer Auto- system XL, série AV2400, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, relié à intégrateur- enregistreur de type Perkin Elmer- Nelson, série 541 N711606. La séparation a été effectuée sur une colonne capillaire de type F..F.A.P. L'analyse qualitative a été ensuite complétée par C.G/S.M en utilisant un chromatographe de type HP 5890 SeriesII Gaz Chromatograph, couplé à un spectromètre de masse de type HP 5971 Series Mass Selective detector.

Les conditions opératoires d'analyse par C.G et par C.G/S.M, sont les suivantes :

### Colonnes :

#### C.P.G :

- Phase stationnaire : F.F.A.P
- Longueur : 30mètres.
- Diamètre intérieur : 0.53millimètre.
- Epaisseur du film : 1.0 micromètres.

#### C.P.G /S.M :

- Phase stationnaire : DB1
- Longueur : 30mètres.
- Diamètre intérieur : 0.32millimètre.
- Epaisseur du film : 0.25micromètres.

### Températures C.P.G et C.P.G /S.M :

- Injecteur : 250°C.
- Détecteur FID : 280°C.
- Colonne : 60 à 250°C à raison de 4°/mn.



**Gaz vecteur :**

- C.G : azote.
- C.G/S.M : Hélium, débit= 1ml/mn avec split.

**Volume injecté :** 0.3  $\mu$ l.

L'identification des constituants a été menée en comparant leurs spectres de masse[49], et leurs indices de rétention à ceux cités dans la littérature et à ceux des étalons[50].

Le tableau 6, regroupe les composés identifiés et leurs teneurs relatives.

**Tableau 6 :** Composés identifiés dans l'extrait méthanolique de coriandre.

<i>Composés</i>	<i>Teneurs relatives (%)</i>
$\alpha$ - pinène	0.02
2- phenyl méthanol	7.35
$\delta$ -3- carène	<i>t</i>
$\alpha$ - phéllandrène	0.01
myrcène	0.22
$\alpha$ - terpinène	0.01
limonène	0.01
1,8- cinéol	0.52
$\beta$ - ocimène	0.27
$\gamma$ - terpinène	0.01
p- cymène	0.01
E2-hexenyl acétate	<i>t</i>
n- amyl-n- valérate	<i>t</i>
Linalol	8.84
1- octene-3- ol	<i>t</i>
E- linalol- oxyde	1.58
Z-3- hexenylisolvérate	<i>t</i>
Camphre	0.01
Trans- pinocamphone	<i>t</i>
Acétate de linalyle	0.01
Acétate de bornyle	0.19
Acide palmitique	2.14
Exobornéol	<i>t</i>
Humulène	0.04
$\delta$ - terpinéol	<i>t</i>
$\alpha$ - terpinéol	<i>t</i>
Bornéol	<i>t</i>

$\gamma$ - murolène	<i>t</i>
Carvone	<i>t</i>
D- germacrène	<i>t</i>
B- germacrène	<i>t</i>
Acétate de carvyle	<i>t</i>
$\delta$ - cadinène	<i>t</i>
$\gamma$ - cadinène	<i>t</i>
Non identifiés	79%

Avec, *t* : traces, teneurs inférieures à 0.01%.

Ces résultats montrent que la fraction volatile de l'extrait méthanolique de coriandre renferme la majeure partie des constituants de l'huile essentielle, rapportés par les travaux antérieurs. [26]

***Conclusion***

## ***CONCLUSION***

---

L'étude entreprise dans ce travail est une contribution à la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'essence des graines de coriandre par le méthanol.

L'extraction a été menée par deux techniques : en charge dispersée et en lit fixe avec circulation continue de solvant pur en boucle fermée. L'influence sur le rendement en extrait des différents paramètres tels, l'agitation, la température, l'hydromodule et le taux d'humidité du solide a été étudiée.

Par ailleurs, l'étude de la cinétique d'extraction a permis de déterminer l'évolution des vitesses instantanées, en fonction du temps, pour les deux procédés étudiés.

La mise en modèle de la cinétique de transfert de matière lors de l'extraction de l'essence des graines de coriandre, effectuée à l'aide de deux fonctions : cinétique et standard, a permis l'établissement des équations mathématiques donnant l'évolution du rendement en fonction du temps.

Sur la base des résultats des essais d'extraction de l'essence des graines de coriandre de différents taux d'humidité, nous avons établi les expressions de la fonction standard et nous les avons utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion apparent.

Les résultats ont montré que, d'une part, le coefficient de diffusion apparent obtenu pour des graines de taux d'humidité naturel est nettement inférieur à ceux obtenus avec des graines humidifiés et, d'autre part, l'ajout d'eau modifie la structure du solide et que celle-ci est indépendante de la quantité d'eau absorbée.

## ***CONCLUSION***

---

L'analyse par C.P.G et C.G/S.M de l'extrait méthanolique de coriandre a permis d'identifier une trentaine de constituants de la partie volatile de celui-ci, étant déjà signalés dans la composition de l'huile essentielle de coriandre.

Ce travail peut être complété par une étude approfondie de la structure du solide avant et après humidification, ce qui peut faire l'objet de recherches futures.

## Références bibliographiques

- [ 1 ]: Jean- NOËL. BURTE, *Encyclopédie du bon jardinier*, Maison Rustique, Paris, 1994, pp5-79.
- [ 2 ]: "Botanique spéciale", *Cours de botanique descriptive agricole*, I.N.A, Alger, 1979, pp20-44.
- [ 3 ]: P. QUEZEL, S. SANTA, *Nouvelle flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales*, Tomes I-II, C.N.R.S, Paris, 1963, pp365-376.
- [ 4 ]: C.COLLIN, *Dictionnaire des herbes et des épices*, Ed de Noël, Paris, 1963, pp34-35.
- [ 5 ]: S. GARLAND, *Le livre des herbes et des épices*, Ed Fernand – Nathan et Cie, Paris, 1980, pp48-49.
- [ 6 ]: H. RICHARD, *Quelques épices et arômes et leurs huiles essentielles*, Paris, 1992, pp232.
- [ 7 ]: Jan. VOLÁK, Jiří. STODOLA, *Plantes médicinales-250 illustrations en couleurs*, GRUND, Paris, 1980, pp1983, pp135.
- [ 8 ]: L. BEZANGER-BEAUQUESNE, M. PINKAS, *Plantes médicinales des régions tempérées*, Paris, 1980, pp232.
- [ 9 ]: M.C. NERDEUX, *Dictionnaire de l'agriculture*, Librairie Larousse, Paris, 1984, pp153.
- [ 10 ]: E. PERROT, R. PARIS, *Les plantes médicinales*, Tome 2, Paris, 1971, pp581-615.
- [ 11 ]: BRENDANE-LEHANE, *Le pouvoir des plantes*, Hachette Réalités, U.K, 1977, pp114, pp170-173.

[ 12 ]: L. CRETTI, *Les plantes aromatiques et médicinales*, Ed ATLAS. s.a, Paris, 1981, pp9, pp162.

[ 13 ]: E. GUENTER & Références, *The essential oils*, Litton educational pub, 1950, pp603-612.

[ 14 ]: F. VERNON, H. RICHARD, *Quelques épices et aromates et leurs huiles essentielles*, C .D .I .P .A, Séries synthèses bibliographiques N°10, Vol 2, 1976.

[ 15 ]: E.M. GAYDOU & R.P. RANDRIAMIHAROSOA, *Gas chromatographic diastereoisomer séparation of linalool derivative, Application to the determination of the enantometric purity of linalool in essential oils*, J. Chromatog, N°396, 1987, pp378-381.

[ 16 ]: B.M. LAWRENCE, *Progress in essential oils*, Perfumer and flavorist, Vol 13, juin-juil 1988, pp49-50.

[ 17 ]: G. VERNIN, M. PETITJEAN, *Capillary gas chromatography in essential oils analysis*, Ed. P. Sandra et C. BICCHI, Hüthig Verlag, Heidelberg, 1987, pp287.

[ 18 ]: J. A. PINOT, A. ROSADO, U. FUENTES, *Chemical composition of seed oil of coriandrum sativum L from Cuba*, Journal of Essent oil Res, Jan/feb 1996, Vol 8, N°1 , pp339-341.

[ 19 ]: A. L. BONDONI, I. MIZRAHI, *Composition and quality of essential oil of coriander from Argentina*, Journal of Essent Oil Res, Vol 10, N°5, Oct 1998, pp282-284.

[ 20 ]: E. H. BE NYOUSSEF, N. BEDDEK, R. BELLABES, J. M. BESSIERE, Evolution des effets de certains paramètres opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau des graines de coriandre sur le rendement en huile essentielle, Ed. Entropie, N° 229, ETRPA 36(229), 1-64, Dec 2000, pp18-23.

- [ 21 ]: T. L. POTTER & I. S. FAGERSON, *Composition of coriander leaf volatiles*, American Chemical Society, Journal of Agricultural Food Chemistry, 38, 1990, pp2054-2056.
- [ 22 ]: S. HALVA, S. HIRVI, S. MAKINEN, E. HONKANEN, *Yield and glucosinolate of Mustard seeds and volatiles oils of caraway seeds and coriander fruit. Yield and volatil oils of Coriander fruit*, J. Agric. Sci., Finland, 1986,pp169-172.
- [ 23 ]: R. TER HEID, P. J. DE VALOIS, D. DE RIJKE, A. A. BEDNARCZYK, *Acids and phenols in seven spice essential oils*, papier présenté au meeting ACS, New York, Avril 1986, pp13-18.
- [ 24 ]: N. FRIGHETTO, J.G. de OLIVIERA, *Lippia alba. Mill N.E.Br (Verbenaceae) as a source or linalool*, Journal of Essent Oil Res, Sep/Oct 1998, pp578-580.
- [ 25 ]: N. BEDDEK, *Extraction de l'huile essentielle de coriandre par différents procédés*, Thèse de Magister, Ecole nationale polytechnique, Alger, 1995.
- [ 26 ]: E. H. BENYOUSSEF, *Développement des procédés d'extraction des essences de coriandre et de nigelle. Etude de leurs processus et applications*, Thèse de Doctorat d'Etat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1999.
- [ 27 ]: J. M. CLEMENT, *Larousse agricole*, Librairie Larousse, Paris, 1981, pp362, pp789, pp918.
- [ 28 ]: A. BASCOUL, J.P. RIBA, J.P. COUDERC, *Transfert de matière avec réaction chimique en cuve mécaniquement agitée*, Note of The Canadian Journal of Chem Eng, Vol 62, Dec 1984, Paris, pp880-883.
- [ 29 ]: R. AMARI ( Epouse DERRICHE), *Extraction des essences de bois de cèdre de l'Atlas Algérien*, Thèse de Doctorat d'Etat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1997.



[ 30 ]: J. LEYBROS, P. FREMEAUX, *Extraction solide- liquide*, Techniques de l'ingénieur, J2780-2782, Paris, 1990, pp1-21.

[ 31 ]: M. GUERNET, M.HAMON, *Abrégés de chimie analytique, Chimie des solutions*, Tome1, 2<sup>nd</sup> Ed., Masson, Paris, 1981, pp1-12.

[ 32 ]: R. GELU, *Les techniques d'extraction par fluides supercritiques appliquées à l'industrie aromatique*, Revue de l'industrie agro-alimentaire, CAL/PFIZER, Vol 106, N°9, Paris, Sep 1989, pp766-767.

[ 33 ]: M. PERROT, *Extraction par fluides supercritiques*, Techniques de l'Ingénieur, J2770, Mars1999, pp1-6.

[ 34 ]: J. L. MULTON, *Conservation et stockage des grains & graines et produits dérivés*, Vol 1, Paris, 1982, pp470-478.

[ 35 ]: N. BEDDEK, E. H. BENYOUSSEF, R. BELABBES, J. M. BESSIERE, *Etude analytique des extraits des graines de coriandre de l'Algérie*, E.P.P.O.S, Rivista Italiana, N° 22, Décembre 1999, pp27-32.

[ 36 ]: J.P. MOULIN, D. PAREAU, M. STAMBOULI, *Cinétique de transfert de matière entre deux phases*, Techniques de l'Ingénieur, J1075, 1998, pp1-20.

[ 37 ]: P. TRAMBOUZE, *Réacteurs chimiques*, Techniques de l'Ingénieur, J4020, 1993.

[ 38 ]: J. CRANK, *The mathematical of diffusion*, Ed. CLARENDON PRESS, Oxford, 1975, pp1-8, pp84-98, pp219-230.

- [ 39 ]: P. TURQ et J. P. SIMONIN, *Séparation par distribution entre phases- Mesure des coefficients de diffusion*, Techniques de l'Ingénieur, J1515, 1998, pp1-16.
- [ 40 ]: R. BUGAREL, M. HEMATI, *Transfert de matière*, Institut National Polytechnique de Toulouse, E.N.S.I.G.C, Avril 1988.
- [ 41 ]: A. MINCHEV , *Description et calcul de l'extraction solide- liquide*, In Tendances actuelles dans la production de produits aromatiques naturels, Recueil de conférences de post-graduation spécialisée, Ed de l'institut supérieur de technologie alimentaire, Ploviv, 1980, pp6-19.
- [ 42 ]: G. A. AXELROOTH, *Journal of chimie physique*, N°10, 1950.
- [ 43 ]: G.A. AXELROOTH & W. M. LISIANSKY, *Extraction des système solide- liquide*, Ed. de l'université de Lvov,1970.
- [ 44 ]: S. CHARCHARI, *Contribution à la connaissance de l'huile essentielle de deux espèces d'Arthémisia-Alba*, Aspects technologiques de l'extraction de cette huile et de leur concrète, Thèse de Doctorat d'Etat, Ecole nationale polytechnique , Alger, juin 1994.
- [ 45 ]: A. MINCHEV, C. TOTEV, D. ELENKOV, IZVESTIA POKHIMIA, 12, N°2, Sofia, 1979.
- [ 46 ]: A. SARY- BEY, *Modélisation de l'extraction au méthanol des graines de coriandre*, Projet de fin d'études, Ecole nationale polytechnique, Alger, 1999.
- [ 47 ]: A. MINTCHEV, L. BAYADJIEV, H. TOTEV, S. MINCKOV, Pharmazie, 37, 1982.
- [ 48 ]: A. MINTCHEV, S. MINKOV, *Détermination du coefficient de diffusion effective à l'aide de la fonction standard*, Journal prikladnoi khimii, N°3, 1984, pp717-720.

[ 49 ] : A. A. SWIGAR, S. M. SILVARSTEIN, *Mono terpènes : Infra red , mass transfert HNMR spectra and Kovap ND*, ALDRICH CHEMICAL COMPANY, INC, Milwaukee, 1981.

[ 50 ] : A. GHRIB, *Etude comparative des huiles essentielles de menthe poussant en Algérie*, Thèse de Magister, USTHB, 1995.

# ***Annexes***

**Dicotylédone** : plante dont l'embryon possède deux **cotylédons**.

**Cotylédon** : ce sont les deux premières feuilles de la jeune plante. Le haricot, au moment de la germination, comprend l'embryon ou petite plante en miniature, avec deux masses symétriques, épaisses, qui sont les cotylédons ou feuilles séminales.

**Ombelle** : disposition des fleurs en **parasol**.

**Péricarpe** : paroi du fruit ou de la graine.

**Dialypétales** : corolle formée de plusieurs pétales libres.

**Corolle** : second rang d'organes dans une fleur complète, elle est dite **gamopétales** ou **monopétales** quand elle est d'une seule pièce.

**Caliciflore** : se dit d'une plante dont la **corolle** et les étamines sont insérés sur le calice.

**Calice** : enveloppe extérieur de la fleur, le plus ordinairement de couleur verte. Tantôt il est monophylle (monosépale), constitué d'une seule pièce, tantôt il est polyphylle (polysépale), formé de plusieurs pièces ou sépales.

**Phanérogames** : qualifie des plantes chez lesquelles les organes reproducteurs, **étamines** et **pistils**, sont apparents par opposition aux **cryptogames**.

**Etamine** : organe mâle des végétaux phanérogames.

**Cryptogames** : végétal dont les organes de la reproduction sont peut visible. il est dépourvue de fleurs proprement dites (champignons, algues fougères,...).

**Angiosperme** : plante phanérogame dont les graines sont entourées d'un **péricarpe** et contenue dans un fruit clos, s'oppose à **gymnospermes**.

**Gymnospermes** : plante vasculaire chez laquelle les graines sont nues (non contenues dans un péricarpe ou fruit proprement dit), c'est le cas de la famille des **Cydacées**, **Conifères**.

**Archyclamidés** : se dit des graines enveloppées sous un manteau qui n'est que le péricarpe se détachant après la maturation.

**Protéagineux** : groupes de plante cultivées essentiellement pour leur production de protéines (Soja, fève, pois)

**Oléagineux** : groupe de plante cultivés essentiellement pour leur production en huile. Lorsque les oléagineux sont riches en protéines comme l'arachide et le colza on dit oléoprotéagineux.

**Glabre** : se dit de graines dépourvues de poils.

**Ombellifère** : famille regroupant des plantes herbacées, rarement des arbrisseaux, jamais des arbres.

▪ **Résultats des mesures de diamètre des graines de coriandre de taux d'humidité 7.0%.**

<b>N°de la graine</b>	<b>D<sub>1</sub>(mm)</b>	<b>D<sub>2</sub>(mm)</b>	<b>D<sub>moy</sub></b>
1	2,44	3,04	2,7
2	2,7	3,11	2,9
3	2,71	3,2	3,0
4	2,81	3,22	3,0
5	2,81	3,29	3,1
6	2,86	3,31	3,1
7	2,86	3,32	3,1
8	2,87	3,35	3,1
9	2,88	3,37	3,1
10	2,89	3,47	3,2
11	2,93	3,48	3,2
12	2,97	3,49	3,2
13	3	3,5	3,3
14	3,01	3,51	3,3
15	3,01	3,52	3,3
16	3,02	3,57	3,3
17	3,04	3,58	3,3
18	3,06	3,59	3,3
19	3,07	3,61	3,3
20	3,09	3,63	3,4
21	3,11	3,64	3,4
22	3,12	3,68	3,4
23	3,14	3,69	3,4
24	3,15	3,72	3,4
25	3,15	3,74	3,4
26	3,17	3,74	3,5
27	3,17	3,75	3,5
28	3,18	3,76	3,5
29	3,19	3,78	3,5
30	3,2	3,8	3,5
31	3,21	3,82	3,5
32	3,21	3,83	3,5
33	3,21	3,84	3,5
34	3,21	3,85	3,5
35	3,22	3,85	3,5

36	3,22	3,85	3,5
37	3,23	3,86	3,5
38	3,24	3,86	3,6
39	3,24	3,87	3,6
40	3,26	3,87	3,6
41	3,26	3,89	3,6
42	3,27	3,89	3,6
43	3,27	3,9	3,6
44	3,28	3,9	3,6
45	3,29	3,9	3,6
46	3,3	3,91	3,6
47	3,3	3,92	3,6
48	3,3	3,92	3,6
49	3,31	3,94	3,6
50	3,32	3,94	3,6
51	3,33	3,96	3,6
52	3,33	3,97	3,7
53	3,34	3,98	3,7
54	3,35	4	3,7
55	3,37	4	3,7
56	3,37	4,01	3,7
57	3,38	4,02	3,7
58	3,4	4,03	3,7
59	3,42	4,03	3,7
60	3,42	4,03	3,7
61	3,43	4,03	3,7
62	3,44	4,04	3,7
63	3,44	4,05	3,7
64	3,45	4,06	3,8
65	3,47	4,09	3,8
66	3,47	4,1	3,8
67	3,47	4,11	3,8
68	3,49	4,12	3,8
69	3,49	4,12	3,8
70	3,5	4,13	3,8
71	3,51	4,15	3,8
72	3,52	4,17	3,8
73	3,52	4,19	3,9
74	3,53	4,2	3,9
75	3,53	4,21	3,9
76	3,53	4,23	3,9
77	3,54	4,23	3,9
78	3,59	4,25	3,9
79	3,6	4,3	4,0
80	3,6	4,32	4,0
81	3,6	4,34	4,0
82	3,62	4,34	4,0
83	3,64	4,34	4,0
84	3,65	4,37	4,0
85	3,65	4,37	4,0



86	3,66	4,38	4,0
87	3,66	4,38	4,0
88	3,69	4,42	4,1
89	3,7	4,43	4,1
90	3,71	4,43	4,1
91	3,71	4,44	4,1
92	3,75	4,47	4,1
93	3,79	4,49	4,1
94	3,83	4,49	4,2
95	3,85	4,57	4,2
96	3,87	4,6	4,2
97	3,9	4,64	4,3
98	3,96	4,64	4,3
99	4,02	4,86	4,4
100	4,17	4,88	4,5
<b>Moyenne</b>	<b>3,3402</b>	<b>3,9608</b>	<b>3,65</b>
<b>Ecart type</b>	<b>0,31143519</b>	<b>0,38233646</b>	<b>0,34647686</b>
<b>Ecart type</b>	<b>0,245412</b>	<b>0,299416</b>	<b>0,27232</b>
<b>moyen</b>			

**Détermination expérimentale du taux d'humidité des graines de coriandre par la méthode de DEAN et STARK : [34]**

Pour mesurer le taux d'humidité des graines de coriandre, nous avons utilisé l'appareil de DEAN et STARK (voir figure ci-après), le solvant utilisé est le xylène (benzène ou toluène).

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon de 500ml, nous introduisons 20g de matière végétale ( $\pm 0.0001$ g). Nous versons ensuite 200ml de xylène dans le ballon, que nous surmontons d'un réfrigérant muni d'un récipient gradué. Ensuite nous portons à reflux (2 à 4 gouttes par secondes), jusqu'au moment où le niveau d'eau reste constant et le solvant surnageant l'eau dans le récipient devient limpide. Vers la fin du dosage, nous augmentons le chauffage afin de récupérer toutes les gouttes déposées sur les parois du réfrigérant ; enfin, nous laissons refroidir et nous notons le volume d'eau dans le récipient. La teneur en eau dans la matière végétale est calculée par la formule :

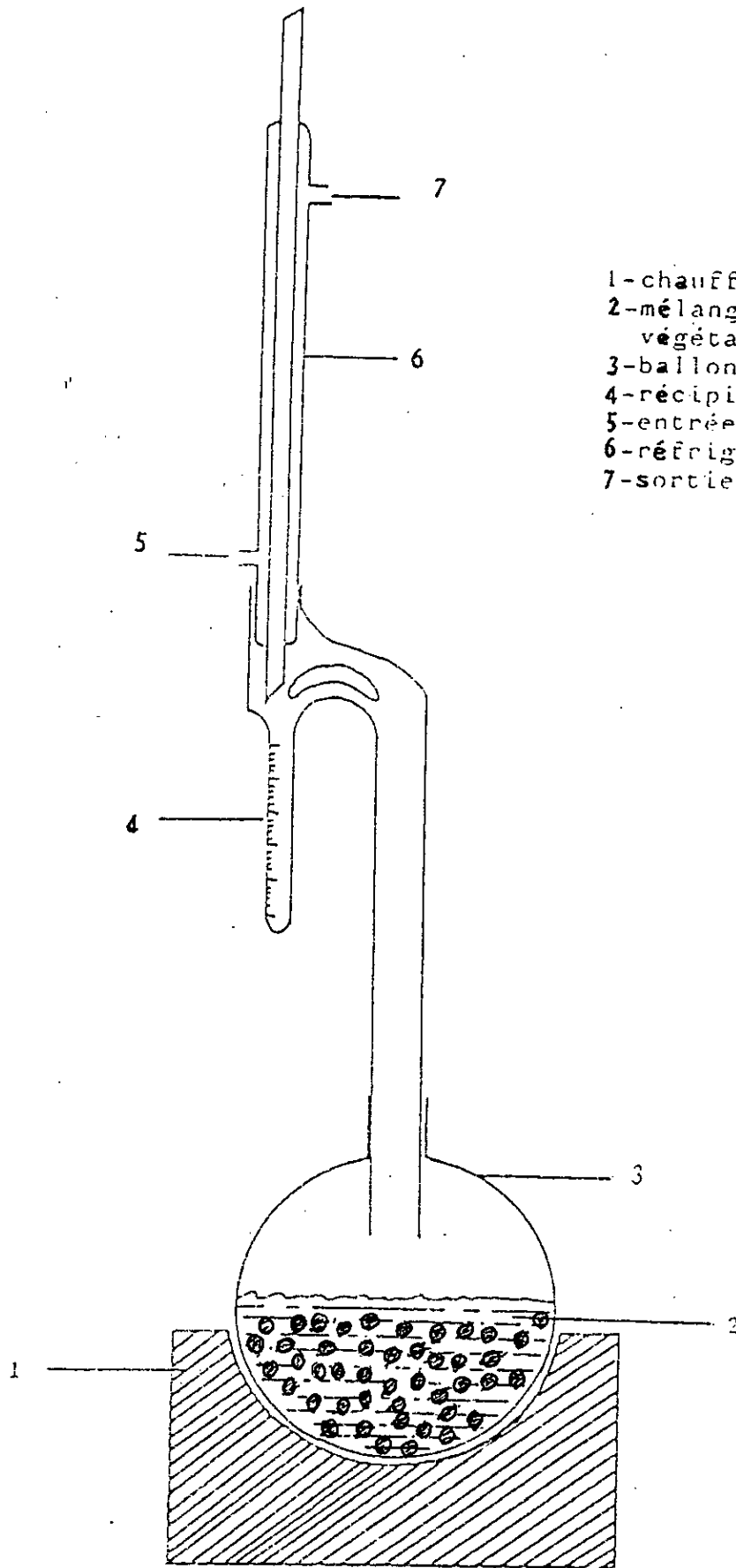
$$H\% = \frac{V \cdot 0.997}{G} \times 100$$

où  $H$  : teneur en eau en %.

$V$  : volume d'eau ( ml).

$G$  : masse de la matière végétale en g.

0.997 : densité de l'eau à 20°C.



- 1-chauffe-ballon.
- 2-mélange xylène-matière végétale.
- 3-ballon.
- 4-réceptif gradué.
- 5-entrée d'eau
- 6-réfrigérant.
- 7-sortie d'eau.

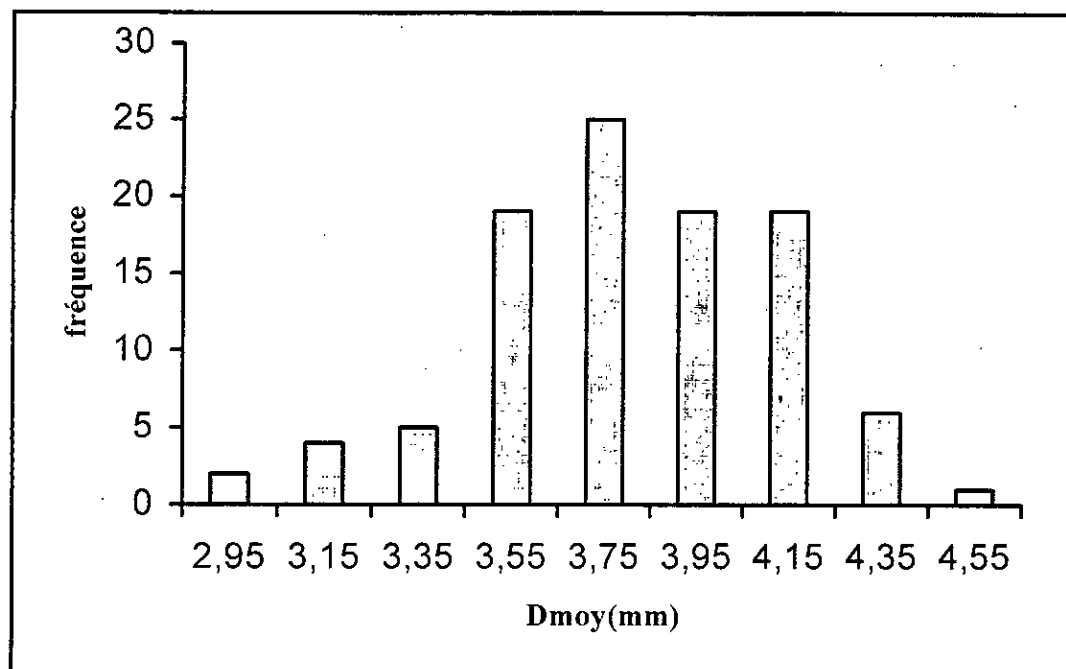
Appareillage de DEAN et STARK.

- Résultats des mesures de diamètre des graines de coriandre de taux d'humidité 29.9%.

N°de la graine	D <sub>1</sub> (mm)	D <sub>2</sub> (mm)	Dmoy
1	2,57	3,25	2,9
2	2,62	3,43	3,0
3	2,81	3,56	3,2
4	2,84	3,6	3,2
5	2,87	3,6	3,2
6	2,88	3,61	3,2
7	2,89	3,66	3,3
8	2,92	3,67	3,3
9	3,01	3,68	3,3
10	3,04	3,7	3,4
11	3,06	3,79	3,4
12	3,07	3,84	3,5
13	3,07	3,85	3,5
14	3,09	3,88	3,5
15	3,11	3,9	3,5
16	3,12	3,91	3,5
17	3,14	3,93	3,5
18	3,16	3,93	3,5
19	3,17	3,93	3,6
20	3,18	3,95	3,6
21	3,19	3,95	3,6
22	3,2	3,96	3,6
23	3,2	3,96	3,6
24	3,21	3,97	3,6
25	3,21	3,99	3,6
26	3,22	3,99	3,6
27	3,23	4	3,6
28	3,24	4	3,6
29	3,25	4,01	3,6
30	3,25	4,01	3,6
31	3,28	4,03	3,7
32	3,29	4,06	3,7
33	3,29	4,06	3,7
34	3,3	4,07	3,7

35	3,31	4,07	3,7
36	3,33	4,07	3,7
37	3,34	4,07	3,7
38	3,34	4,07	3,7
39	3,34	4,08	3,7
40	3,35	4,08	3,7
41	3,35	4,1	3,7
42	3,36	4,12	3,7
43	3,36	4,16	3,8
44	3,37	4,17	3,8
45	3,37	4,18	3,8
46	3,4	4,18	3,8
47	3,4	4,18	3,8
48	3,4	4,2	3,8
49	3,4	4,21	3,8
50	3,41	4,21	3,8
51	3,41	4,21	3,8
52	3,42	4,23	3,8
53	3,43	4,25	3,8
54	3,44	4,25	3,8
55	3,44	4,25	3,8
56	3,45	4,25	3,9
57	3,46	4,3	3,9
58	3,48	4,31	3,9
59	3,48	4,31	3,9
60	3,5	4,31	3,9
61	3,52	4,32	3,9
62	3,52	4,32	3,9
63	3,52	4,34	3,9
64	3,54	4,35	3,9
65	3,54	4,35	3,9
66	3,55	4,36	4,0
67	3,56	4,36	4,0
68	3,56	4,37	4,0
69	3,57	4,39	4,0
70	3,57	4,4	4,0
71	3,59	4,41	4,0
72	3,6	4,41	4,0
73	3,6	4,41	4,0
74	3,6	4,42	4,0
75	3,61	4,51	4,1
76	3,61	4,51	4,1
77	3,62	4,51	4,1
78	3,63	4,51	4,1
79	3,65	4,52	4,1
80	3,65	4,52	4,1
81	3,67	4,52	4,1
82	3,67	4,53	4,1
83	3,67	4,54	4,1
84	3,7	4,57	4,1

85	3,7	4,57	4,1
86	3,71	4,6	4,2
87	3,71	4,61	4,2
88	3,71	4,61	4,2
89	3,74	4,63	4,2
0	3,74	4,66	4,2
91	3,74	4,67	4,2
92	3,76	4,68	4,2
93	3,78	4,7	4,2
94	3,79	4,72	4,3
95	3,8	4,72	4,3
96	3,85	4,75	4,3
97	3,85	4,75	4,3
98	3,85	4,76	4,3
99	3,92	4,94	4,4
100	3,95	5,01	4,5
<b>Moyenne</b>	3,4024	4,2138	3,8081
<b>Ecart type</b>	0,2848	0,3428	0,3133
<b>Ecart type moyen</b>	0,2264	0,2763	0,2512



- **Distribution du diamètre moyen des graines ayant un taux d'humidité de 29.9%.**