

وزارة الجامعات
Ministère aux Universités

2EX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE - المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONCRETE D'ARTEMISIA JUDAÏCA LINN :
EXTRACTION ET ETUDE CINETIQUE

Proposé par :

Etudié par :

Dirigé par :

M^{me} S. Charchari

M^{elle} N.E.H. Benhabiles

M^{me} S. Charchari

PROMOTION

juin 1991

Ministère de l'Enseignement Supérieur

Ecole Nationale Polytechnique

- o - o -

Département : Génie Chimique

Promoteur : Madame CHARCHARI

Elève Ingénieur: Melle BENHABILES N.E.H



متعددة التقنيات

كيمائية

الموجهة: السيدة شرشاري
التلميذة: م. بن حبيص

Sujet : Extraction de la concrète d'Artémisia judaïca Linn :
Etude cinétique.

Résumé : Ce travail porte sur l'extraction de la concrète d'Artémisia judaïca L. par l'éther de pétrole. L'influence sur le rendement en concrète du taux d'humidité de la plante, de la température d'extraction, du degré d'agitation et de l'hydro-module a été étudiée.

Une approche de la cinétique d'extraction a été effectuée par la détermination de la fonction standard et de la fonction cinétique. La possibilité d'utilisation de ces fonctions dans le cas particulier d'extraction par solvant d'un solide d'origine végétale a été démontrée.

Subject : Extraction of the concrete of Artemisia judaïca
Linn : Kinetic study.

Abstract : The purpose of this work consists on the extraction of the concrete of Artemisia judaïca using petroleum ether. The influence on the yield of moisture content of the material, extraction temperature, agitation speed, and hydromodulus, has been studied.

A kinetic approach of extraction has been carried out to settle the standard function and the kinetic function. The possibility of using these two functions in leaching has been demonstrated.

الكثيف للشيخ العراقي : استخلاص ودراسة

الملخص : تناول هذا العمل استخلاص الزيت الكثيف الشيخ
العراقي بمحلول لثير النقط ، ودراسة العوامل المؤثرة على مردوده
وخاصة نسبة رطوبة النبات ، درجة الحرارة ، نسبة الخلط و
كتلة النبات فوجع معين من المحلول .

كما حاولنا اجراء دراسة حركية ، فنحصلنا على الدالة
المعيارية و الدالة الحركية . واثبتنا إمكانية استعمال
هاتين الدالتين في الحالة التي نحن اليها من حيث سرعة ازالة
محلول لجسم صلب ذات أصل نباتي .

- LES MEMBRES DU JURY -

- President : Monsieur R. BELABBES,
Professeur à l'E.N.P.

- Examinateurs :
 - Monsieur M. BENIDDIR,
Maître-Assistant à l'E.N.P.
 - Monsieur M.E.H. BENYOUSSEF,
Maître-Assistant à l'E.N.P.
 - Madame N. MESBOUA,
Maître de Conférences à l'E.N.P.

- Promoteur : Madame S. CHARCHART,
Maître-Assistante à l'E.N.P.

Ce travail a été réalisé au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Madame CHARCHART S., Maître-Assistante au Département de Génie Chimique.

Je tiens à exprimer tout particulièrement ma profonde gratitude, et mon grand respect à Madame CHARCHART pour l'intérêt et le suivi régulier qu'elle a apporté à mon travail, sans oublier la motivation constante et les connaissances, qu'elle m'a communiqué.

- REMERCIEMENTS -

Que Monsieur BELABBES, Professeur au département de Génie Chimique de l'E.N.P., trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour m'avoir accordé l'honneur de présider les travaux de mon jury.

Il me plaît également de remercier chacun des membres de mon jury :

- Monsieur M. BENTDDIR, Maître-Assistant à l'E.N.P.,
- Monsieur M.E.H. BENYOUSSEF, Maître-Assistant à l'E.N.P.
- Madame N. MESSBOUA, Maître De Conférence à l'E.N.P.

Par ailleurs, je voudrais remercier Messieurs BOURKIZA et BENTDDIR pour l'aide qu'ils m'ont apporté.

Je ne saurais oublier d'exprimer ma vive reconnaissance à tout le personnel du Département du Génie Chimique, parmi lesquels :

- Monsieur BENYOUSSEF,
- Madame BOUDJELLAL,
- Madame BOUDJELTIA.

Sans oublier de remercier mes amis : Mademoiselle Zahia HOSSINE, Fazilay, Hakim, Boussad et Salim; ainsi que ma petite famille : Maman, Papa, Mon Chouchou et Du Cachou.

A ma mère,

A mon père,

A mon Chonchonnet,

A Du Câchon,

A Aâmy.

- LISTE DES ABREVIATIONS -

- P_p : Rendement en pinéritone.
 R_c : Rendement en concrète.
 II : taux d'humidité de la plante.
 h : hydromodule.
 T : température d'expérience.
 ω : vitesse d'agitation.
 HE : huile essentielle.
 d^t : densité d'un échantillon à la température t .
 IR : infra-rouge.
 CPG : chromatographie en phase gazeuse.
 γ : fonction cinétique.
 ϕ : fonction standard.
 \mathcal{L} : transformée de Laplace.
 s : variable de Laplace.
 cte : constante.
 \mathcal{L}^{-1} : transformée inverse de Laplace.

m^3/kg : mètres-cubes de solvant par kilogrammes
de plante.

kg/kg : kilogrammes de soluté par kilogrammes
de plante.

- LISTE DES FIGURES -

- Figure 1 : Les procédés d'extraction.
- Figure 2 : Description du procédé d'extraction par solvants volatils.
- Figure 3 : Appareillage d'extraction à 20°C.
- Figure 4 : Appareillage d'extraction à 40°C.
- Figure 5 : Chromatogramme de l'huile essentielle.
- Figure 6 : Chromatogramme de la concrète.
- Figure 7 : Spectre IR de l'huile essentielle.
- Figure 8 : Spectre IR de la concrète.
- Figure 9 : Appareillage d'extraction en continu à 20°C.
- Figure 10 : Appareillage d'extraction en continu à 40°C.
- Figure 11 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps d'extraction pour l'hydromodule $h=0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$.
- Figure 12 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps d'extraction pour l'hydromodule $h=0,005 \text{ m}^3/\text{kg}$.
- Figure 13 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées à partir de la fonction standard, de la concentration en pipéritone dans la phase liquide pour les hydromodules $h=0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$ et $h=0,005 \text{ m}^3/\text{kg}$.
- Figure 14 : Représentation graphique de la fonction standard.
- Figure 15 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps déterminée expérimentalement pour $h=0,007 \text{ m}^3/\text{kg}$.

- Figure 16 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps, calculée à partir de la fonction standard, dans le cas où les données C_o et C_e sont connues, pour $h=0,007 \text{ m}^3/\text{kg}$.
- Figure 17 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps, calculée à partir de la fonction standard, dans le cas où les données C_o et C_e ne sont pas connues, pour $h=0,007 \text{ m}^3/\text{kg}$.
- Figure 18 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps ($H=12,50\%$, $T=20^\circ\text{C}$).
- Figure 19 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps ($H=4,75\%$, $T=20^\circ\text{C}$).
- Figure 20 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps ($H=10,00\%$, $T=40^\circ\text{C}$).
- Figure 21 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps ($H=4,75\%$, $T=40^\circ\text{C}$).
- Figure 22 : Variation de la concentration initiale de pipéritone en fonction du taux d'humidité et de la température.
- Figure 23 : Représentation graphique de la relation entre le temps d'équilibre et le taux d'humidité de la plante.

- Figure 24 : Représentation graphique de la relation entre la fonction cinétique et le temps relatif à 20°C, pour différents taux d'humidité.
- Figure 25 : Représentation graphique de la relation entre la fonction cinétique et le temps relatif à 40°C, pour différents taux d'humidité.

- LISTE DES TABLEAUX -

- Tableau 1 : Influence de l'agitation sur les rendements en pipéritone et en concrète.
- Tableau 2 : Influence de la température sur les rendements en pipéritone et en concrète.
- Tableau 3 : Influence du taux d'humidité sur les rendements en pipéritone et en concrète.
- Tableau 4 : Influence du taux d'humidité sur le rendement en pipéritone.
- Tableau 5 : Propriétés physiques et organoleptiques de la concrète.
- Tableau 6 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps et de l'hydromodule.
- Tableau 7 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps et du taux d'humidité, au cours de l'extraction de la concrète à 20°C.
- Tableau 8 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps et du taux d'humidité, au cours de l'extraction de la concrète à 40°C.

Tableau 9 : Variation de la concentration initiale C_0 en fonction du taux d'humidité de la plante et de la température d'extraction.

Tableau 10 : t_e , τ_e et les équations exprimant la variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps pour différents taux d'humidité de la plante.

Tableau 11 : Comparaison des équations $C=f(t)$ déterminées expérimentalement et à partir de la fonction cinétique.

SOMMAIRE

	Page
Introduction	1
Rappel botanique	4
Travaux antérieurs	7
L'extraction par solvant des plantes	10
I - Rappels théoriques	11
I-1-Les procédés d'extraction	11
I-1-1-L'extraction par expression	11
I-1-2-La distillation par la vapeur d'eau	11
I-1-3-Les épuisements par solvants	13
I-1-3-1-Les épuisements par solvants	13
fixes	
-la macération	13
-l'enfleurage	14
I-1-3-2-L'épuisement par solvants	14
volatils	
-description du procédé	14
-mecanisme de l'épuisement	16
par solvants volatils	
I-1-4-L'extraction par le dioxyde de	17
carbone supercritique ou liquide	
I-1-5-L'extraction au Forane 113	18
I-2-Facteurs influençant le rendement de	19
l'extraction par solvant des plantes	
II - Partie expérimentale	23
II-1-Appareillage	23

	Page
II-2-Protocole expérimental	23
II-3-Résultats et discussion	26
Etude analytique de la concrète	30
I - Propriétés physiques et organoleptiques de la concrète	31
I-1-Propriétés organoleptiques	31
I-2-Propriétés physiques	31
I-2-1-La densité	31
I-2-2-La température de fusion	32
I-3-Résultats et discussion	33
II - Analyse de la concrète par chromatographie en phase gazeuse	35
I-1-Rappels théoriques	35
I-2-Protocole expérimental	36
I-3-Résultats et discussion	37
III - Analyse de la concrète par spectroscopie infra-rouge	37
III-1-Analyse qualitative	37
III-1-1-Rappels théoriques	37
III-1-2-Mode opératoire	41
III-1-3-Résultats et discussion	41
III-2-Analyse quantitative: Dosage de la pipéritone par spectroscopie infra-rouge	41
III-2-1-Principe de la méthode	44
III-2-2-Appréciation de la précision de la méthode	45
III-2-3-Avantages de la méthode	46
III-2-4-Protocole expérimental	46
III-2-5-Résultats et discussion	47

	Page
Etude cinétique de l'extraction solide-liquide appliquée à l'extraction de la concrète	48
I- Rappels théoriques	49
I-1-L'extraction solide-liquide	49
I-2-Particularités liées à la nature de la phase solide d'origine végétale	50
I-3-Fonctions exprimant la cinétique d'extraction	51
I-3-1-la fonction cinétique	52
I-3-2-la fonction standard	58
II- Partie expérimentale	65
II-1-Détermination de la fonction standard	65
II-1-1-Protocole expérimental	65
II-1-2-Résultats	66
II-1-3-Calcul de la fonction standard	66
II-1-4-Détermination de $C_f(t)$ à partir de la fonction standard	73
-cas où les données C_0 et C_e sont connues	73
-cas où les données C_0 et C_e ne sont pas connues	75
II-2-Détermination de la fonction cinétique	79
II-2-1-Protocole expérimental	79
II-2-2-Résultats et discussion	82
II-2-3-Détermination des équations $C_f(t)$, $t_e = f(H)$ et $\gamma = f(\bar{t})$	91
Conclusion	98
Bibliographie	101
Annexes	107

C H A P I T R E I

I N T R O D U C T I O N

A travers son environnement naturel, l'homme a depuis toujours cherché de quoi se nourrir et se soigner. Très tôt, il s'intéressa au monde végétal qui l'entourait, et entreprit sa découverte. En se familiarisant avec lui, il se mit à consommer des plantes auxquelles il attribuait empiriquement certaines vertues.

Puis avec le développement des techniques modernes de la recherche, il essaya de justifier le bien fondé de l'utilisation des plantes, et tenta de mieux les connaître afin de les apprécier à leur juste valeur.

En Algérie, dans le grand sud, nous pouvons découvrir des variétés de plantes assez surprenantes par leur aspect et leur faculté d'adaptation. Les Composées du genre Armoise blanche et rouge en sont un bel exemple. Du reste, celles-ci jouissent d'une grande popularité auprès de la population autochtone. Ce qui a éveillé notre curiosité, et nous a poussé à l'étude de l'une de ces Armoises: l'*Artémisia judaïca* Linn.

Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'extraction de la concrète de la plante par l'éther de pétrole.

En premier lieu, nous avons étudié l'influence sur le rendement en concrète, des paramètres liés aussi bien à la matière végétale qu'au procédé d'extraction, qui sont: le taux d'humidité de la plante, la température d'extraction, le degré d'agitation et l'hydromodule.

Nous avons ensuite abordé la cinétique d'extraction, en suivant l'évolution en fonction du temps de la concentration dans la phase liquide, de son constituant majeur: la pipéritone.

Enfin , nous avons déterminé et vérifié les possibilités d'utilisation de la fonction standard et de la fonction cinétique dans ce cas particulier d'extraction par solvant de solide d'origine végétale.

CHAPITRE II

RAPPEL BOTANIQUE

L'*Artémisia judaïca* Linn appartient au genre *Artémisia* Linné, appelé encore les Absinthes (1), qui tiennent leur nom de l'*Artémisia maritima Gallica*, une plante qui fût dédiée à Artémis Ilithye pour son usage médical (2).

Les Artémisias qui comptent plus de deux cent quatre vingt espèces découvertes dans l'hémisphère nord (3) font partie de la famille des Composées, dénommée récemment famille des ASTERACEAE (4). C'est la plus grande famille végétale, avec plus de dix mille espèces, poussant jusqu'à quatre mille mètres d'altitude. Par ailleurs, elle est l'une des principales familles végétales rencontrées dans les paysages arides (5).

Les Artémisias sont des herbes odorantes (1), généralement à cause de leur huile essentielle. D'après Letor (6) ces huiles essentielles seraient des régulateurs de température des plantes désertiques, et maintiendraient un taux d'humidité convenable dans les plantes odorantes.

L'*Artémisia judaïca* L. fait partie des trois Armoises représentées au Sahara, qui sont : l'*Artémisia herba-alba* Asso, l'*Artémisia campestris* L., et l'*Artémisia judaïca* L. (7).

L'*Artémisia judaïca* L. est une plante très odorante (4,7), comme toutes les Armoises, c'est un sous-arbrisseau (1), pouvant atteindre une hauteur de 70 cm (4). Ses capitules sont plus gros que ceux de l'*herba-alba* et de la *campestris*, ils sont de forme hémisphérique, de 3 mm de diamètre, à involucre laineux, contenant 10 à 20 fleurs. Son receptacle est glabre et très velu. Ses feuilles sont à lobes courts, larges et obtus, rapprochées et laineuses comme des rameaux. Ses inflorescences sont en panicules denses très ramifiées (7), elles sont de couleur jaune. Sa période de floraison est située du mois de Février à celui d'Avril (4).

L'*Artémisia judaïca* L. est répandue dans les lits sablonneux et sablonneux-limoneux des oueds, dans l'étage tropical. Elle monte parfois jusqu'à l'étage méditerranéen inférieur. C'est une plante représentée au Sahara central par la sous-espèce *Sahariensis*. Elle est plus rare dans l'est du Sahara septentrional (7). En Algérie, on trouve des peuplements importants à Tadmait dans le Hoggar, à Tefedest, à Aratief et à Tamanrasset (8). On en trouve aussi à la frontière libyenne du côté d'Inaménas et près de Béchar. Elle est appelée par les gens qui la connaissent "Saoura", "Sah-Sind" "Teherégélé", et "Bahet-Seran" (7). On l'appelle aussi "Shih Iraky", tandis qu'en Egypte, elle est connue sous le nom de "Shih Balady" (9).

On attribue à l'*Artémisia judaïca* L. les vertues suivantes : vermifuge, tonique, stimulant, contre les refroidissements (4), antispasmodique, stomachique, expectorant, diarrhéique et analeptique (10). Séchée, elle est utilisée comme condiment au Soudan. Les Touaregs la suspendent en petits sacs dans les figuiers pour avoir une bonne récolte (11). Il a été rapporté aussi que les composés volatils de son huile essentielle, de par leur odeur, éloignent les serpents (3).

CHAPITRE III

TRAVAUX ANTERIEURS

L'*Artémisia judaïca* L. est une plante médicinale très populaire dans les régions arides. Par conséquent ,elle éveilla l'attention des chercheurs depuis des temps reculés.

C'est ainsi qu'elle fût mentionnée par les anciens auteurs arabes comme Ibn-El-Bitar (12) et Dawood El-Antaki (13).

Alfred Kaiser la mentionna plus tard dans ses travaux(14).

Saber et Khafagy (15) étudièrent ensuite les caractéristiques botaniques de la drogue . Khafagy et Tosson (16),eux, décrivirent les caractères cristallographiques du Judaïcin(appelé aussi Vulgarin),le principal constituant amer isolé de la drogue.

Gallal et ses collaborateurs (17) ont examiné l'action pharmaco-toxicologique cardiaque du Judaïcin,et affirmèrent qu'il provoque le prolongement de l'intervalle P-R, et renforce la contractilité cardiaque.

Karawya et ses collaborateurs (10) ont analysé l'HE de l'*Artémisia judaïca* L. ,obtenue par entraînement à la vapeur d'eau. Ils rapportèrent que celle-ci contenait plus de vingt constituants identifiés ,parmi lesquels la pipéritone et le camphre étaient les principaux. Dans un travail ultérieur(18),ils identifièrent le cinammate d'éthyle,second constituant majoritaire après la pipéritone. Ils identifièrent également quatre autres constituants,dans l'HE.

Salah et ses collaborateurs(19),par contre ,ont identifié des flavonoïdes dans l'*Artémisia judaïca* L.,l'*Artémisia monosperma*,et l'*Artémisia herba-alba*.Ils isolèrent et identifièrent dix-sept flavonoïdes o-glycosides de l'*Artémisia judaïca* L. dont six apigenins, quatre lutéolins ,et sept chrysoériols glycosides; où le glycoside majoritaire était le chrysoériol 7-glucuronide. Au total, vingt-deux o- et c-glycosides ont été identifiés, dont treize ont été identifiés aussi dans les deux autres *Artémisias* étudiées.

En plus de ces composés, ces mêmes auteurs ont identifié dix aglycones de l'Artémisia judaïca L.(20)

Peu de temps après, Khafagy et ses collaborateurs (9) ont identifié huit nouvelles lactones sesquiterpéniques dont :deux eudesmanolides , quatre glaucolide-lactones, et deux seco-eudesmanolides.

Nous pouvons aussi citer les travaux de Motwally et ses collaborateurs(21) qui ont découvert deux eudesmanolides et ont établi leur configuration ; ainsi que les travaux d'Abdalla et d'Abu-Zarga sur le Cirsimaritin (constituant de l'Artémisia judaïca L.) (22). Eid, lui, a publié une étude concernant un hydroperoxide de l'Artémisia judaïca.(23)

Enfin, à l'ENP, les projets de fin d'études de Bichari (8) et de Hamadi (24) ont porté sur l'étude de cette plante.

Toutefois, la concrète de l'Artémisia judaïca L. n'a pas encore été étudiée. Nous avons donc entrepris son étude , dans ce travail.

CHAPITRE IV:

L'EXTRACTION PAR SOLVANTS

DES PLANTES

L'utilisation des matières odorantes naturelles semble remonter aux âges les plus reculés. Ainsi, l'industrie des parfums connut en Egypte un développement très important à l'époque des Ptolémées . Quelques siècles plus tard, les arabes "réinventèrent" l'alambic, car l'appareil de distillation le plus vieux que l'on connaisse a été utilisé il y a cinq mille ans dans la vallée de l'Indus, au Pakistan; c'est à dire quatre mille ans avant les arabes. La contribution des arabes à la parfumerie fût d'autant plus efficace qu'ils eurent de nombreux chimistes qui s'y intéressèrent. La renommée d'Ibnou-Sinaet d'El-Rhazi est parvenue jusqu'à nous. Et l'on sait que Haroun El-Raschid approvisionnait Charlemagne depuis Bagdad (25).

Beaucoup plus tard, à la fin du siècle dernier, c'est à Grasse en France que l'industrie des parfums connut d'énormes progrès (26). Actuellement, on continue à améliorer les techniques d'extraction par des corps comme le dioxyde de carbone supercritique ou liquide et le Forane (27,28)

| - Rappels théoriques

| - 1-Les procédés d'extraction (fig.1)

Les divers modes d'extraction sont :

| - 1-1-L'extraction par expression

Ce procédé est appelé encore : extraction par pression (29) . Comme son nom l'indique , c'est un simple pressage des matières premières, qui se pratique surtout pour les Hespéridés, tels que : citrons, oranges , mandarines, bergamotes, etc. (30). Cette méthode primitive ne peut être utilisée que lorsque la matière première est riche en essence. C'est un procédé analogue à celui employé depuis la plus haute antiquité pour l'extraction des huiles des olives ou des graines oléagineuses(29).

| - 1-2-La distillation par la vapeur d'eau

Ce procédé fût le premier employé pour l'extraction d'huiles

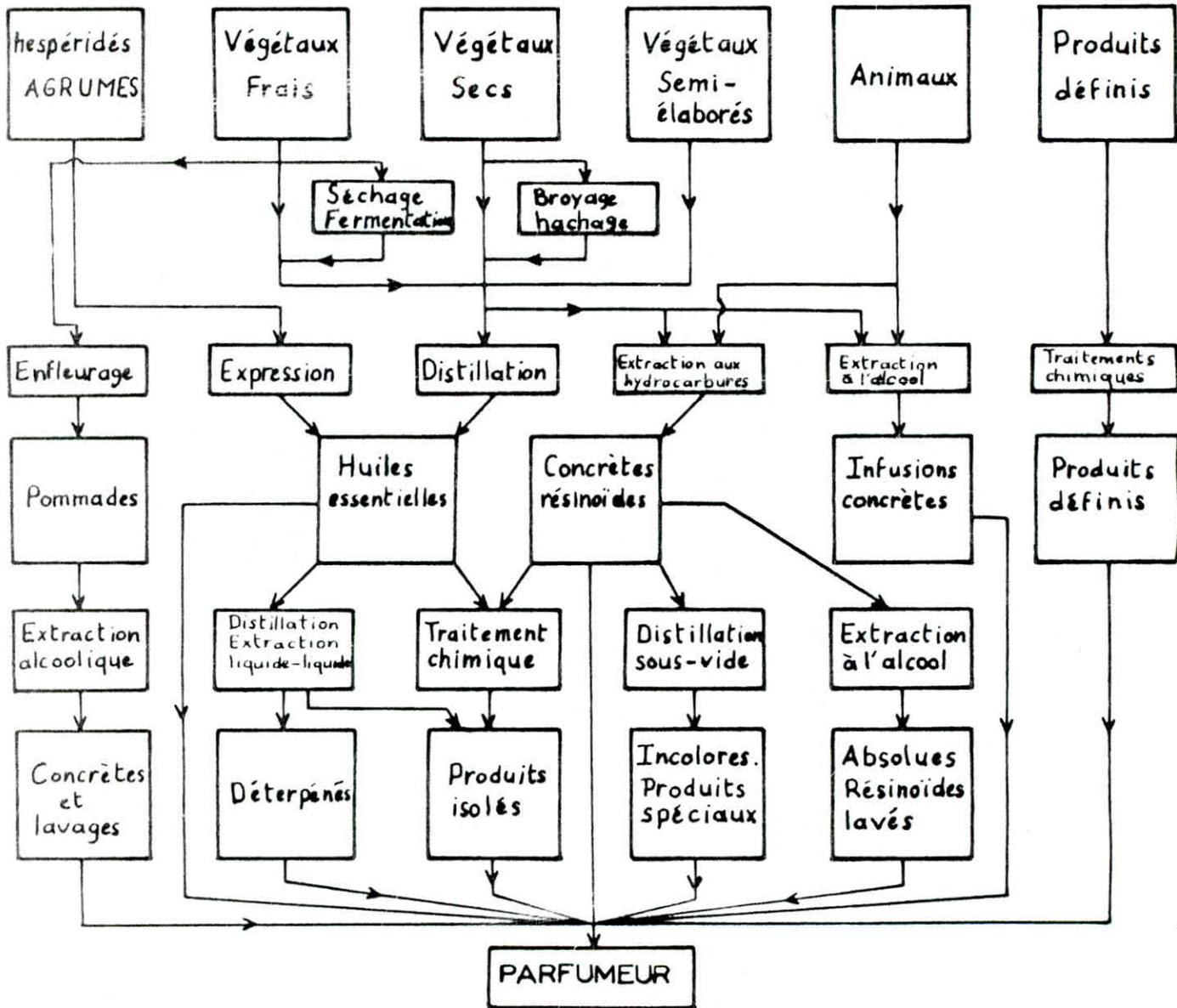


Fig 1. Les procédés d'extraction.

volatiles de fleurs au moyen d'un alambic, élaboré par le médecin et philosophe Ibnou-Sina (980-1037), qui d'après certains auteurs fabriqua le premier l'eau de rose. Au XVI^e siècle, la distillation permit d'obtenir l'essence de lavande, dans la région de Grasse.

Ce procédé consiste à placer la matière végétale dans l'alambic en contact ou non avec l'eau et de la chauffer. La vapeur formée à l'intérieur de l'appareil (alambic) entraîne les constituants de l'huile essentielle. Après la condensation des vapeurs, l'huile essentielle est récupérée des eaux de distillation par décantation. Ce procédé présente des inconvénients tels que : la formation des artefacts sous l'effet de la température élevée, et l'action chimique de l'eau; ainsi que la difficulté d'extraire les produits odorants les moins volatils ou ceux appréciablement solubles dans l'eau (31).

On distingue trois formes de distillations :

- la distillation à feu nu, en chauffant le végétal sans eau.
- la distillation à la vapeur, ou entraînement à la vapeur.
- la distillation sous vide (5).

| -1-3- Les épuisements par solvants

| -1-3-1- Epuisements par solvants fixes

| -1-3-1-1- La macération ou digestion

Elle est fondée sur la forte affinité que présentent généralement les molécules odorantes pour les huiles et les graisses. L'épuisement des substances odorantes par les huiles grasses se fait généralement à chaud, environ entre 50 et 70°C (5), car la vitesse d'extraction en est supérieure (30, 31). Ces deux techniques, à chaud et à froid, ont été complétées vers le IX^e siècle de notre ère, par une découverte fondamentale en Arabie,

où plantes ,arbres et arbustes odorants prolifèrent plus que partout ailleurs. Les Arabes ayant appris des Grecs l'art de la chimie, et notamment celui de la distillation ,ils appliquèrent cette méthode à la confection des parfums (30). Ainsi El-Rhazi inventa l'insolation(923),d'autres savants inventèrent le chauffage au miroir ardent, pour maintenir fluides les graisses de macération (32) .

| -1-3-1-2-L'enfleurage

C'est l'extraction par les corps gras, à froid, par contact sans immersion (31,32). C'est l'un des premiers moyens employés dans le but exclusif de **parfumerie** . Il a d'abord été utilisé comme la technique réstituant le plus fidèlement l'odeur des fleurs (32) .Pratiquement on dépose délicatement les fleurs une à une, sur des plaques de verre recouvertes de graisse(30,31) et l'on superpose ces plaques sur des chassis de bois. On change régulièrement les fleurs pendant deux mois, puis on fait fondre la graisse au bain marie,on la décante et on la filtre. Cette technique permet de récupérer les produits odorants de certaines fleurs très fragiles(30;31) . Aujourd'hui,cette méthode qui nécessite une importante main d'œuvre,n'est plus utilisée que pour le jasmin et la tubéreuse(30) .

| -1-3-2-Epuisement par solvants volatils

| -1-3-2-1-Description du procédé(fig.2)

Le principe de cette méthode consiste à faire macérer la matière première dans le solvant volatil, à froid ou à chaud, afin de faire passer les substances odorantes dans le solvant. On soutire ensuite la solution parfumée (appelée encore miscella) et on l'évacue à travers un décanteur-filtre, vers un évaporateur

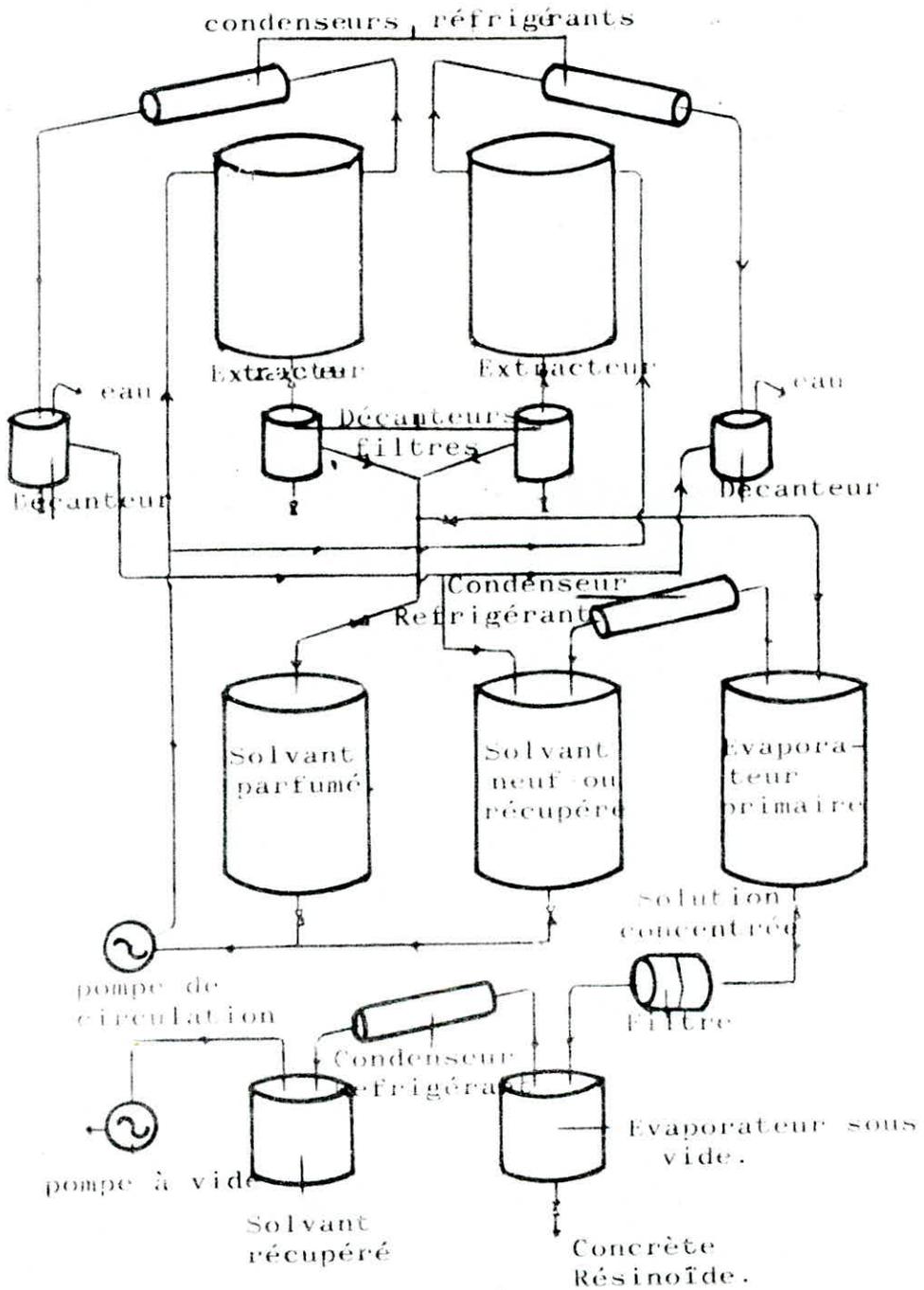


Fig. 2. Description du procédé d'extraction par solvants volatils.

primaire ,où l'on distille le solvant. Simultanément, on ajoute du solvant frais sur la matière première, et l'on répète jusqu'à cinq fois cette extraction sur le même lot de matière première. Puis on injecte de la vapeur d'eau et on distille la matière végétale égouttée, afin de récupérer la totalité du solvant. La vapeur d'eau entraîne le solvant à travers un col de cygne vers le condenseur-réfrigérant monté sur l'extracteur. Le distillat passe à travers le décanteur et est évacué . Pendant ce temps, dans l'évaporateur primaire, la distillation du premier lavage s'effectue à pression atmosphérique et le solvant est concentré 50 à 100 fois . Puis, il est soutiré dans des filtres par aspiration ,directement dans l'évaporateur à vide. Dans cet appareil, on parachève l'élimination du solvant en distillant d'abord à pression atmosphérique ,puis à pression réduite. On obtient finalement un produit liquide à chaud ,et solide ou pâteux à froid : c'est l'essence concrète. La purification ultérieure consiste en une nouvelle extraction à l'alcool éthylique à 96°, une filtration, un glaçage pour améliorer la solubilité du produit final en éliminant les cires végétales ,une deuxième filtration et une évaporation par distillation qui donne un produit parfaitement soluble dans l'alcool et de concentration olfactive maximale (30)

1-1-3-2-2-Mécanisme de l'épuisement par solvants volatils

L'extraction des matières végétales par solvant, pour obtenir des produits aromatiques est un processus assez complexe, basé sur le phénomène de transfert de matière(31). D'après Naves(32), la théorie de l'extraction fait appel aux trois phénomènes **suivants** : l'osmose, la diffusion, et la convection. Cette théorie a été développée par Fischer .Nous pouvons dire plus simplement, que la vitesse de transfert ou vitesse d'extraction ,est régie par trois processus élémentaires d'échange de

matière, qui sont :

- La dissolution du soluté au sein des particules par le solvant et ce après pénétration du solvant dans ces particules.
- La diffusion de la solution vers la surface du solide.
- La diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante du solvant.

Si le soluté est localisé en surface du solide, sa mise en solution est rapide et la vitesse de transfert est très dépendante de la vitesse de diffusion et peut être accrue par l'agitation du milieu : on parle alors d'effet de film. De plus, la deuxième étape est très importante pour la cinétique du transfert de matière. Ce phénomène est souvent décrit à travers la théorie des films. C'est la résistance opposée par le film mince entourant la particule qui détermine la vitesse de diffusion, généralement, lente. Par le mouvement des particules, on peut réduire l'épaisseur de la couche liquide autour du solide (couche limite). L'agitation du milieu permet alors d'augmenter la vitesse de diffusion à travers le film liquide. La troisième étape, par contre, peut-être considérée comme une simple opération de mélangeage et son influence sur la vitesse globale est très limitée. Une bonne agitation favorise l'homogénéisation du mélange solvant-soluté, mais n'accélère pas nécessairement l'opération globale (33)

Nous pouvons aussi citer parmi les modes d'extraction deux procédés nouveaux, qui sont :

|-1-4-Extraction par le dioxyde de carbone supercritique ou liquide

Cette technique a été décrite très récemment dans ses

applications partielles pour l'industrie des arômes et des parfums , Elle est basée sur le fait que certains gaz, notamment le CO_2 , dans des conditions de pression dites critiques ou supercritiques ,présentent un pouvoir de dissolution accru vis à vis de divers composés tels que les huiles essentielles, les arômes, les colorants naturels ,etc. L'extraction par cette méthode conduit à une composition à laquelle la normalisation n'a pas encore attribué d'appellation précise (28).

|-1-5-Extraction au Forane 113

C'est Bernard et ses collaborateurs (34) qui ont mis au point cette technologie originale d'extraction dont les co-produits sont :

- les huiles végétales et les cires.
- le support solide constitué de polysaccharides

Cette extraction se fait en trois étapes :

- 1-L'extraction classique proprement dite, qui permet de récupérer ensuite un résidu végétal sec, stable, et valorisable par ailleurs ,car le Forane 113 entraîne également l'eau.
- 2-Le recyclage du solvant ,qui produit simultanément une concrète ,c'est à dire un mélange d'HE et d'huile lipidique.
- 3-La séparation de l'HE ,par exemple par entraînement à la vapeur.

D'après ces auteurs, ce procédé présente un triple avantage sur l'entraînement à la vapeur et l'hydrodistillation, car il conduit à :

- l'exploitation optimale de la matière première,
- la diminution des rejets lipides et solides,
- la réduction de la consommation énergétique (28).

[-2-Facteurs influençant le rendement de l'extraction par solvant des plantes

- La mise en œuvre de l'extraction par solvant des plantes doit tenir compte, entre autre, des points suivants :
- la teneur relativement faible en produit naturel désiré dans la matière végétale.
 - le caractère périodique de la cueillette de la matière végétale, et la nécessité de la traiter rapidement pour éviter les changements intervenant au cours du stockage.
 - la diversité des parties végétales à extraire.
 - la récupération du produit naturel par passe par plusieurs étapes ,qui doivent être optimisées.

Afin de décrire les facteurs influençant le rendement de l'extraction par solvant des plantes, définissons au préalable le rendement d'extraction.

"Le rendement d'extraction peut être défini comme le pourcentage en poids de matière extraite rapporté à la masse totale de la plante"

Remarque

- on notera le rendement en pipéritone : R_p
- et le rendement en concrète : R_c

D'après la définition ci-dessus, les formules pour le calcul du rendement en concrète et en pipéritone sont respectivement :

$$R_c = \frac{\text{masse de concrète extraite}}{\text{masse totale de la plante}} \times 100 \quad | 1 |$$

$$R_p = \frac{\text{masse de pipéritone extraite}}{\text{masse totale de la plante}} \times 100 \quad | 2 |$$

Le rendement de l'extraction étant maintenant défini , nous pouvons donner les facteurs l'influençant, qui sont :

|-2-1-La nature et l'état du soluté dans le solide

Ce facteur est déterminant pour le mécanisme de transfert de matière . Le soluté contenu dans la plante est soit un solide , soit un liquide, stable ou non, à la chaleur ou à l'atmosphère . Il est réparti plus ou moins régulièrement et à des teneurs variables dans le solide (33) Il peut également changer de composition en fonction du lieu et de la période de végétation, des récoltes et de la durée du stockage, etc.

|-2-2-La nature du solvant

Le solvant doit présenter les qualités suivantes : Il doit être sélectif , il doit posséder une grande capacité de dissolution , une température d'ébullition peu élevée, une faible viscosité et être si possible non-toxique , ininflammable et non-éxplosif .

Un bon solvant , sélectif et volatil, fournit des solutions riches en soluté désiré , tout en réduisant les opérations d'évaporation et de purification (32,33) Les meilleurs solvants sont : l'éther de pétrole, les hydrocarbures inférieurs, les alcools éthylique et méthylique et les solvants chlorés et fluorés (32). Il est à noter que les composés aromatiques comme le benzène et le toluène ont été abandonnés en raison de leur toxicité.

|-2-3-La température

L'élévation de la température permet généralement l'accroissement de la solubilité et de la diffusivité du so-

luté et la diminution de la viscosité de la solution. Toutefois, la température opératoire est limitée par les risques de dégradation thermique du soluté et par la sécurité de l'installation (risques d'incendies)

|-2-4-Le degré d'agitation

L'agitation mécanique des particules dans le solvant, qui permet leur maintien en suspension et l'homogénéisation du milieu, a un effet toujours favorable sur l'opération.

|-2-5-La concentration résiduaire en soluté (33)

La vitesse d'extraction est inversement proportionnelle au taux de saturation τ du solvant.

$$\tau = \frac{C}{C_s} \left(1 - e^{-\frac{D_e \cdot a}{\xi \cdot V} \times t} \right)$$

131

- où :
- a : aire interfaciale par unité de volume.
 - ξ : épaisseur du film à l'interface des particules.
 - V : volume total de solution.
 - C_s : concentration du soluté de la solution saturée, au contact des particules.
 - C : concentration du soluté, à l'instant t, dans la solution, au contact des particules.
 - D_e : diffusivité du soluté dans le solvant.

| -2-6-L'humidité

Lors de l'utilisation de solvants hydrophobes, la diffusivité est inversement proportionnelle à la teneur en eau du solide . Par exemple ,l'huile de tung dans l'héxane à 50°C,présente les diffusivités suivantes :

- Pour une humidité de la plante $H=0\%$, $D_e=7,48.10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.
- Pour une humidité de la plante $H=15,2\%$ $D_e=2,28.10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

| -2-7-La durée de l'extraction

La durée de l'extraction est un compromis entre le rendement et la qualité de la concrète(31).

| -2-8-Les extractions successives

Les extractions successives appelées encore lavages après extraction de la plante influent par leur nombre et leur durée sur le rendement de l'extraction(31).

| -2-9-L'hydromodule

C'est le rapport entre le volume de solvant et la masse de la matière végétale à extraire.Ce rapport est donc exprimé en m^3/kg . Dans la suite de ce travail ,on notera l'hydromodule :h. Ce dernier facteur fait intervenir la masse de plante mise en œuvre et donc influence très fortement la masse de soluté extraite,et par consequent le rendement.

|| -Partie expérimentale

Dans le but d'étudier l'influence sur le rendement en concrète et en pipéritone des paramètres suivants :

- le degré d'agitation ,
- la température,
- et le taux d'humidité de la plante;

nous avons effectué une série d'essais d'extraction des parties aériennes de l'Artémisia judaïca L. ^{cueilli au début du mois} par l'ether ^{de mai, à} de pétrole (Merck) correspondant à la coupe 65-95°C. ^{175 km au sud de Tomenroset -}

||-1-Appareillage

||-1-1-Appareillage pour les essais à la température ambiante T=20°C

L'appareillage est constitué d'un ballon surmonté d'un réfrigérant ; l'ensemble étant disposé sur un appareil d'agitation (fig.3).

||-1-2-Appareillage pour les essais à la température de 40°C

L'appareillage est constitué d'un ballon surmonté d'un réfrigérant , le ballon baignant dans un bain-marie dont la température est contrôlée constamment par un thermomètre plongé à l'intérieur du bain. Le cristallisateur servant de bain-marie repose sur une plaque d'agitation et de chauffage (fig.4).

||-2-Protocole expérimental

Avant de procéder à l'extraction, nous avons effectué un échantillonnage d'un lot de plante , afin d'avoir un échantillon moyen pour chacun des essais. Le taux d'humidité de la plante a été déterminé au préalable par la

1-appareil de chauffage et
d'agitation.

2-ballon contenant la matière
végétale et le solvant.

3-statif.

4-réfrigérant.

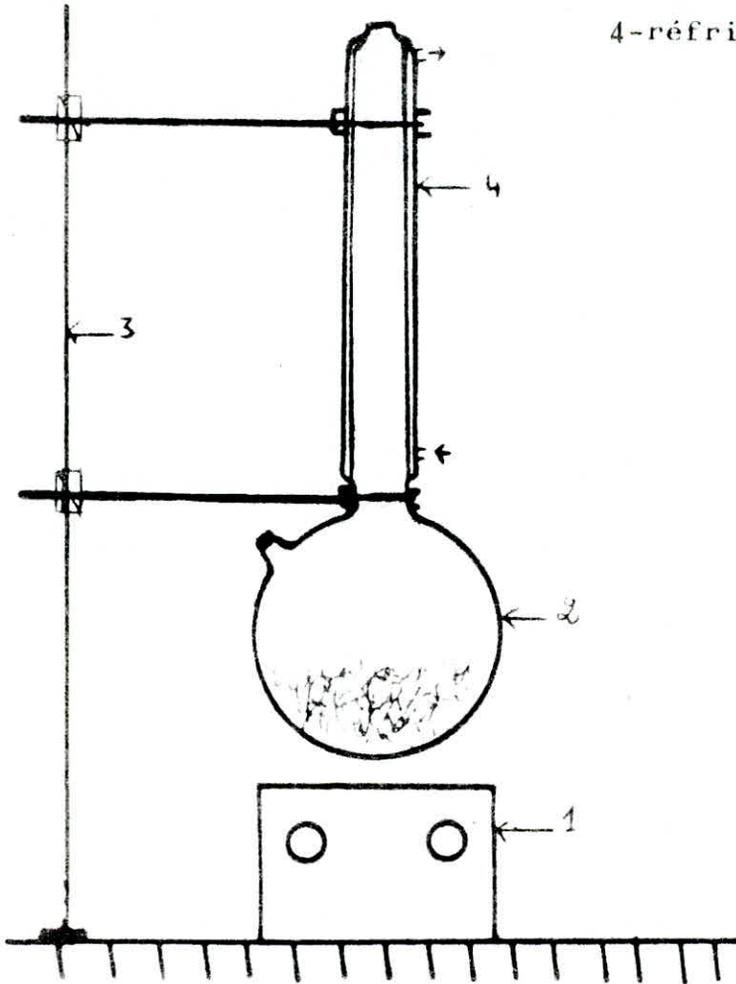


fig .3: Appareillage d'extraction à 20°C.

- 1-appareil de chauffage et d'agitation.
- 2-bain-marie.
- 3-ballon contenant la matière végétale et le solvant.
- 4-thermomètre.
- 5-statif.
- 6-réfrigérant.

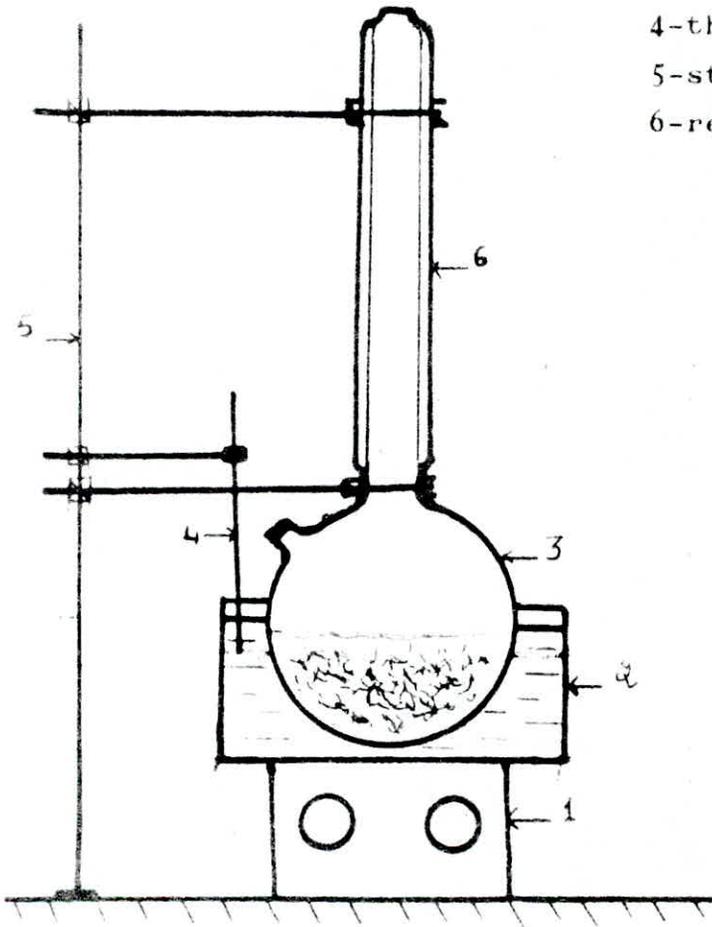


fig .4 : Appareillage d'extraction à 40°C.

méthode de xylène (annexe.1) et estimé à 12,5%. Pour étudier l'influence du taux d'humidité de la plante sur le rendement en concrète, nous avons soumis à l'extraction un échantillon de la plante ayant un taux d'humidité égal à 19,5%.

Nous avons fixé pour l'ensemble des essais le même hydromodule égal à :0,007 , et la même durée d'extraction ; égale à deux heures .

Une fois cette durée écoulée , la miscella(solvant chargé de concrète) a été récupérée et le solvant évaporé sous vide, au moyen d'un évaporateur rotatif (K IKA-WERK) la concrète ainsi obtenue est pesée , et le rendement est déterminé par la formule |1|.

Nous avons ensuite dosé la pipéritone par spectroscopie IR et calculé le rendement en pipéritone par la formule |2|

||-3-Résultats et discussion

Les résultats de cette étude sont présentés dans les tableaux 1,2,3,4.

L'examen des résultats montre que l'agitation et l'élévation de la température améliorent le rendement en concrète et en pipéritone . D'autre part , nous remarquons que le rendement en concrète augmente largement avec la diminution du taux d'humidité de la plante,tandisque le rendement en pipéritone diminue.A notre avis, il serait permis de penser que lorsque la plante perd une partie de son humidité, sans toutefois se dessécher complètement, une partie de l'HE contenue dans les glandes exogènes s'évapore; et par conséquent le rendement en pipéritone diminue.

tableau 1 : Influence de l'agitation sur les rendements
en pipéritone et en concrète

(H = 12,50 %, T = 20°C, ω = 200 tr/min)

Agitation	R _c , %	R _p , %
avec	2,23	0,20
sans	1,14	0,10

tableau 2 : Influence de la température sur les rendements
en pipéritone et en concrète

(H = 12,50 % , ω = 0 tr/min)

T , °C	R _c , %	R _p , %
20	1,14	0,10
40	2,60	0,25

tableau 3 : Influence du taux d'humidité sur les rendements en pipéritone et en concrète.

(T= 20°C, $\omega=0$ tr/min)

H , %	R _c , %	R _p , %
19,50	1,11	0,21
12,50	1,14	0,10

tableau 4 : Influence du taux d'humidité sur le rendement en pipéritone.

(T =20°C , $\omega=200$ tr/min)

h , %	12,50	10,00	4,75
R _p , %	0,32	0,30	0,45

L'augmentation du rendement en concrète pourrait être attribué à l'extraction d'autres produits solubles dans l'ether de pétrole, que ce dernier peut atteindre, car il a la possibilité de pénétrer un peu plus en profondeur dans la plante, qui de ce fait présente une moindre résistance cellulaire au passage du solvant.

Concernant l'influence du taux d'humidité de la plante sur le rendement de l'extraction, nous allons anticiper sur les résultats obtenus à la page **82** pour noter que lorsque l'extraction est effectuée avec agitation, le rendement en pipéribone augmente avec la diminution du taux d'humidité (tableau 4). En effet, quand la plante se dessèche d'une manière considérable, ses tissus cellulaires ne sont plus résistants à la diffusion du solvant et l'agitation aidant, il peut alors pénétrer les couches profondes de ceux-ci et en extraire la quantité d'HE qui est probablement contenue dans des dépôts endogènes.

C H A P I T R E V :

E T U D E A N A L Y T I Q U E D E

L A C O N C R E T E

|-Propriétés physiques et organoleptiques de la concrète
de L'artémisia judaïca L.

La valeur commerciale d'une HE ou d'une concrète est, la plus part du temps ,éstimée d'après ses qualités organoleptiques (l'odeur en particulier) , auxquelles s'ajoutent un certain nombre de constantes ou "indices", qui ont fait l'objet d'études statistiques très importantes . Ces constantes sont normalisées ,au sein d'organismes nationaux, par exemple AFNOR, le syndicat national français des fabricants et importateurs d'HE et de produits aromatiques naturels de Grasse ; et d'organismes internationaux, comme ISO (International Standard Organisation), et généralement dans toutes les pharmacopées existantes.

Ces indices sont déterminés par des analyses chimiques et des mesures de grandeurs physiques comme la densité ,l'indice de réfraction ,le pouvoir rotatoire ,les propriétés organoleptiques,etc.(35)

|-1-Propriétés organoleptiques

Ce sont essentiellement : l'aspect ,la couleur,et l'odeur. (35).

|-2-Propriétés physiques

|-2-1-La densité : d^t

C'est le poids d'un certain volume d'échantillon, pris à une température t ,rapporté au poids du même volume d'eau,pris à température standard (36).

Le mode opératoire de la détermination de la densité des concrètes proposé par Gueorgiev (37) est le suivant :

Le picnomètre de volume 1ml est préalablement pesé vide ,il est ensuite rempli d'eau distillée tempérée à 20°C,

dans un bain thermostaté et pesé à nouveau . La concrète fondue est introduite dans le picnomètre vide et sec, rempli ainsi à un tiers de son volume. Ce dernier est chauffé au bain-marie pour l'évacuation des bulles d'air contenues dans la concrète. Refroidi, il est tempéré à 20°C pendant 15 min et pesé. De l'eau distillée est ensuite ajoutée dans le picnomètre contenant la concrète et après avoir été tempéré, il est de nouveau pesé.

La densité de la concrète est calculée par la formule:

$$d^{20} = \frac{(G_2 - G) \cdot 0,99703}{(G_1 + G_2) - (G_3 + G)} + 0,0012 \quad |4|$$

Où : G : poids du picnomètre vide (g)

G₁ : poids du picnomètre rempli d'eau distillée(g)

G₂ : poids du picnomètre contenant de la concrète(g)

G₃ : poids du picnomètre contenant de la concrète et de l'eau distillée(g) .(31).

|-2-2-La température de fusion (37)

C'est une grandeur souvent utilisée pour le contrôle de qualité . Nous l'avons mesurée en tube capillaire, à l'aide d'un appareil de type Electrothermal-melting point Apparatus. Le capillaire , ouvert aux deux extrémités, enfoncé dans la concrète, est rempli à environ 10 mm de sa hauteur et placé dans le porte-échantillon de l'appareil. Le système de chauffage est réglé de manière à ce que la température augmente très lentement. La température à laquelle le contenu du capillaire devient limpide et commence à monter dans ce dernier est prise pour la température de fusion de la concrète.(37). Dans notre cas , nous avons pris cette température pour celle du début

de fusion (T_{f1}), et celle à laquelle l'échantillon est complètement liquide pour la température de fin de fusion (T_{f2}). Cette dernière température est aussi appelée: température de liquéfaction complète. Nous donnerons donc cette grandeur sous forme d'intervalle de fusion : $T_{f1} - T_{f2}$. La différence de ces températures pour deux à trois essais du même échantillon ne doit pas dépasser 0,5 à 1°C.

|-3-Résultats et discussion

Nous avons déterminé les propriétés physiques et organoleptiques de la concrète d'*Artémisia judaïca* L. . Les échantillons de la concrète ont été obtenus dans les conditions opératoires suivantes ;

- taux d'humidité de la plante: $H=4,75\%$
- température d'extraction : 20 et 40°C.
- agitation : 200 tr/min.
- durée d'extraction : **3**heure .

ainsi que pour l'épuisement complet de la plante à 20 et 40°C.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau.5. En examinant les résultats de ce dernier tableau, nous constatons que les quatre échantillons de concrète testés ,ont des intervalles de température de fusion assez larges, ce qui montre que la concrète est un mélange complexe. Ces intervalles sont plus grands pour les échantillons obtenus à 40°C et par épuisement complet.

De plus, les densités de ces échantillons sont très voisines ,quelque soit la durée et la température d'extraction. Concernant les propriétés organoleptiques ,on a

tableau 5 : Propriétés physiques et organoleptiques de la concrète.

durée de l'extraction min	température d'expérience °C	intervalle $T_{f1} - T_{f2}$	d^{20}	propriétés organoleptiques		
				aspect	couleur	odeur
180	20	34-41	1,0049	pâteux, gras au toucher.	jaune	caractéristique de la fleur.
180	40	30-50	1,0037	presque liquide, gras au toucher.	jaune	caractéristique de la fleur.
épuisement complet.	20	30-41	1,0032	liquide gras, et épais.	jaune foncé	moins forte que celle des échantillons de 180min.
épuisement complet	40	30-50	—	liquide gras, et épais.	jaune plus foncé.	moins forte que celle des échantillons de 180min.

constaté l'odeur caractéristique de la plante pour les échantillons obtenus pour l'extraction au terme de 3 h et à 20°C. L'élévation de la température et de la durée d'extraction masquent l'odeur de la plante, car en plus des constituants de l'HE, le solvant extrait d'autres produits, qu'il peut solubiliser.

II - Analyse de la concrète par chromatographie en phase gazeuse

II-1-Rappels théoriques

La chromatographie est une méthode d'analyse immédiate, séparant les constituants d'un mélange par entraînement au moyen d'une phase mobile, liquide ou gazeuse, le long d'une phase stationnaire, solide ou liquide fixe.

La première chromatographie a été réalisée par le botaniste russe Tswett, en 1905 (38).

Le principe de la chromatographie est basé sur la migration différentielle des divers solutés contenus dans l'échantillon analysé et obtenue par la partition des solutés entre les phases fixe et mobile. Chaque molécule du mélange à séparer est soumise à une force de rétention: affinité du soluté pour la phase fixe et à une force de mobilité: entraînement du soluté par la phase mobile. Cet entraînement dépend essentiellement de la solubilité de la molécule dans la phase mobile. La résultante de ces deux forces étant variable selon la molécule, chacune d'elles migrera à une vitesse qui lui est propre (38).

Donc, la vitesse de déplacement de chacun des constituants d'un mélange étant différente, ils quitteront la colonne l'un après l'autre, et arriveront dans le détecteur. Ce dernier envoie vers l'enregistreur un signal constant, appelé ligne de base. Le passage d'un constituant modifie le signal et un pic est enregistré. L'ensemble des pics ainsi enregistrés est appelé chromatogramme.

constaté l'odeur caractéristique de la plante pour les échantillons obtenus pour l'extraction au terme de 3 h et à 20°C. L'élevation de la température et de la durée d'extraction masquent l'odeur de la plante, car en plus des constituants de l'HE, le solvant extrait d'autres produits, qu'il peut solubiliser.

||-Analyse de la concrète par chromatographie en phase gazeuse

||-1-Rappels théoriques

La chromatographie est une méthode d'analyse immédiate, séparant les constituants d'un mélange par entraînement au moyen d'une phase mobile, liquide ou gazeuse, le long d'une phase stationnaire, solide ou liquide fixe.

La première chromatographie a été réalisée par le botaniste russe Tswett, en 1905 (38).

Le principe de la chromatographie est basé sur la migration différentielle des divers solutés contenus dans l'échantillon analysé et obtenue par la partition des solutés entre les phases fixe et mobile. Chaque molécule du mélange à séparer est soumise à une force de rétention: affinité du soluté pour la phase fixe et à une force de mobilité: entraînement du soluté par la phase mobile. Cet entraînement dépend essentiellement de la solubilité de la molécule dans la phase mobile. La résultante de ces deux forces étant variable selon la molécule, chacune d'elles migrera à une vitesse qui lui est propre (38).

Donc, la vitesse de déplacement de chacun des constituants d'un mélange étant différente, ils quitteront la colonne l'un après l'autre, et arriveront dans le détecteur. Ce dernier envoie vers l'enregistreur un signal constant, appelé ligne de base. Le passage d'un constituant modifie le signal et un pic est enregistré. L'ensemble des pics ainsi enregistrés est appelé chromatogramme.

Le temps de sortie de chaque pic ainsi obtenu est appelé temps de rétention ; c'est une grandeur caractéristique de chaque composé dans des conditions d'analyse strictement reproductibles(31)..

||-2-Protocole expérimental

Nous avons enregistré les chromatogrammes de la concrète et de l'HE de l'Artémisia judaïca L. dans les conditions opératoires suivantes :

-colonne	capillaire
-phase stationnaire	PEG-20M
-longueur	25 m
-diamètre	0,25 mm
-gaz vecteur	azote
-températures	* colonne programmation: 3 min à 60°C et de 60 à 200°C à raison de 4°C/min
	*détecteur: 300°C
	*injecteur: 200°C
-débits des gaz en ml/min	*azote :1 *hydrogène :30-40 *air :300-400
-sensibilité	10 ⁻³ .

Le chromatographe utilisé est de type PYE.UNICAM, série 304 ,équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et relié à un intégrateur-enregistreur PU4840 computing Integrator Philips.

||-3-Résultats et discussion

Les chromatogrammes obtenus sont représentés sur les figures 5 et 6. Leur allure montre que la composition qualitative de l'HE et de la concrète est similaire. Les études antérieures (8,25) ont permis d'identifier les principaux constituants de l'HE. Le pic prédominant des chromatogrammes est celui de pipéritone : une cétone monoterpénique, représentant près de 50% de l'HE.

|||-Analyse de la concrète par spectroscopie infra-rouge

|||-1-Analyse qualitative

La principale application de la spectroscopie IR est l'analyse fonctionnelle et la recherche des différents groupements constituant une molécule.

|||-1-1-Rappels théoriques

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'IR est lié aux vibrations de l'énergie de vibration moléculaire. Ces vibrations qui impliquent une variation du moment dipolaire, créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence (39). La région du spectre la plus utilisée par les organiciens s'étale de 4000 à 621 cm^{-1} , soit de 2,5 à 1,6 μm (40).

Une molécule qui absorbe l'énergie fournie par une radiation électromagnétique, peut subir plusieurs types d'excitations. Chaque catégorie d'atomes présente une masse différente et chaque type de liaison possède une constante de force caractéristique et spécifique, qui est pratiquement indépendante des autres atomes liés à ceux qui forment cette liaison (sauf les exceptions comme : les systèmes conjugués). Il en résulte qu'une combinaison particulière de masses atomiques et de constantes de forces constitue un

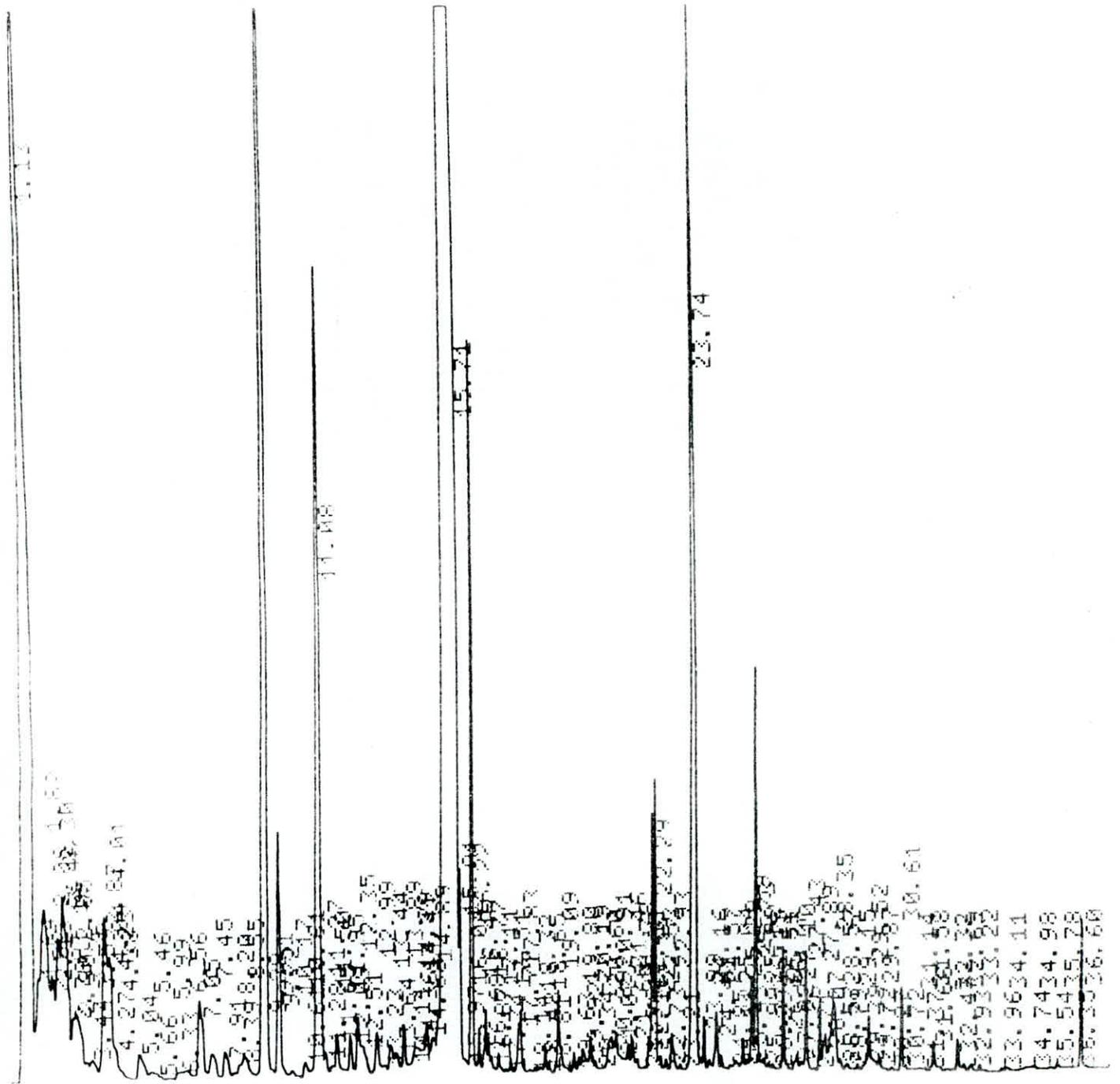


Fig 5: Chromatogramme de l'huile essentielle.

résonateur ,qui vibrera à une fréquence donnée lorsque la molécule absorbera l'énergie électromagnétique incidente (40).

Pour établir une liaison entre ces différentes grandeurs physiques, on utilisera le modèle empirique du champ de force valentiel ,dans lequel les forces assurant l'équilibre de la molécule sont de deux sortes: celles qui agissent dans la direction de chaque liaison et celles qui s'opposent à la déformation de l'angle formé par deux liaisons contigües .Ce modèle a permis de dépouiller des spectres jusqu'à douze atomes de carbone par molécule.

De plus,il a été prouvé empiriquement que les bandes d'absorption relatives à des composés de structures totalement différentes,mais possédant un groupement commun, se situent presque exactement à la même position .Ceci constitue une base de l'interprétation des spectres(39). De même, des mouvements vibrationnels différents,des atomes dans une même molécule ,peuvent conduire à des fréquences d'absorption différentes (40).Les fréquences d'absorption jouent donc un grand rôle dans l'interprétation des spectres ,en analyse qualitative(39).

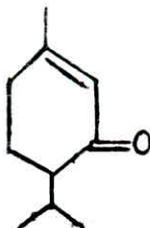
L'interprétation d'un spectre IR consiste à attribuer à chaque bande d'absorption la présence d'un groupement structural particulier dans la molécule. Toutefois ,cette interprétation se limite à des comparaisons de plusieurs spectres et à l'extrapolation des résultats déjà connus;les divers modes de vibration d'une molécule étant impossibles à établir complètement(41).

|||-1-2-Mode opératoire

Les spectres IR de l'HE et de la concrète sont enregistrés à partir d'un film mince déposé sur pastille de KBr. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Perkin-Elmer 983 G.

|||-1-3-Résultats et discussion

Les spectres IR de l'HE et de la concrète de l'Artémisia judaïca L. sont donnés sur les figures 7 et 8. Ils montrent, tout comme les chromatogrammes des figures 5 et 6, une similarité de la composition qualitative de l'HE et de la concrète. La forte bande d'absorption à environ 1672 cm^{-1} , observée dans les deux spectres, correspond à l'absorption d'un groupement carbonyle conjugué à une double liaison, en l'occurrence celui de la pipéritone (dont la formule développée est donnée ci-dessous). Cette bande est de forte intensité et peut être utilisée comme bande analytique pour le dosage de ce composé.



Structure de la pipéritone.

|||-2-Analyse quantitative: Dosage de la pipéritone par spectroscopie IR

L'analyse préliminaire par CPG et par spectroscopie IR qualitatives, montre la prédominance de la pipéritone

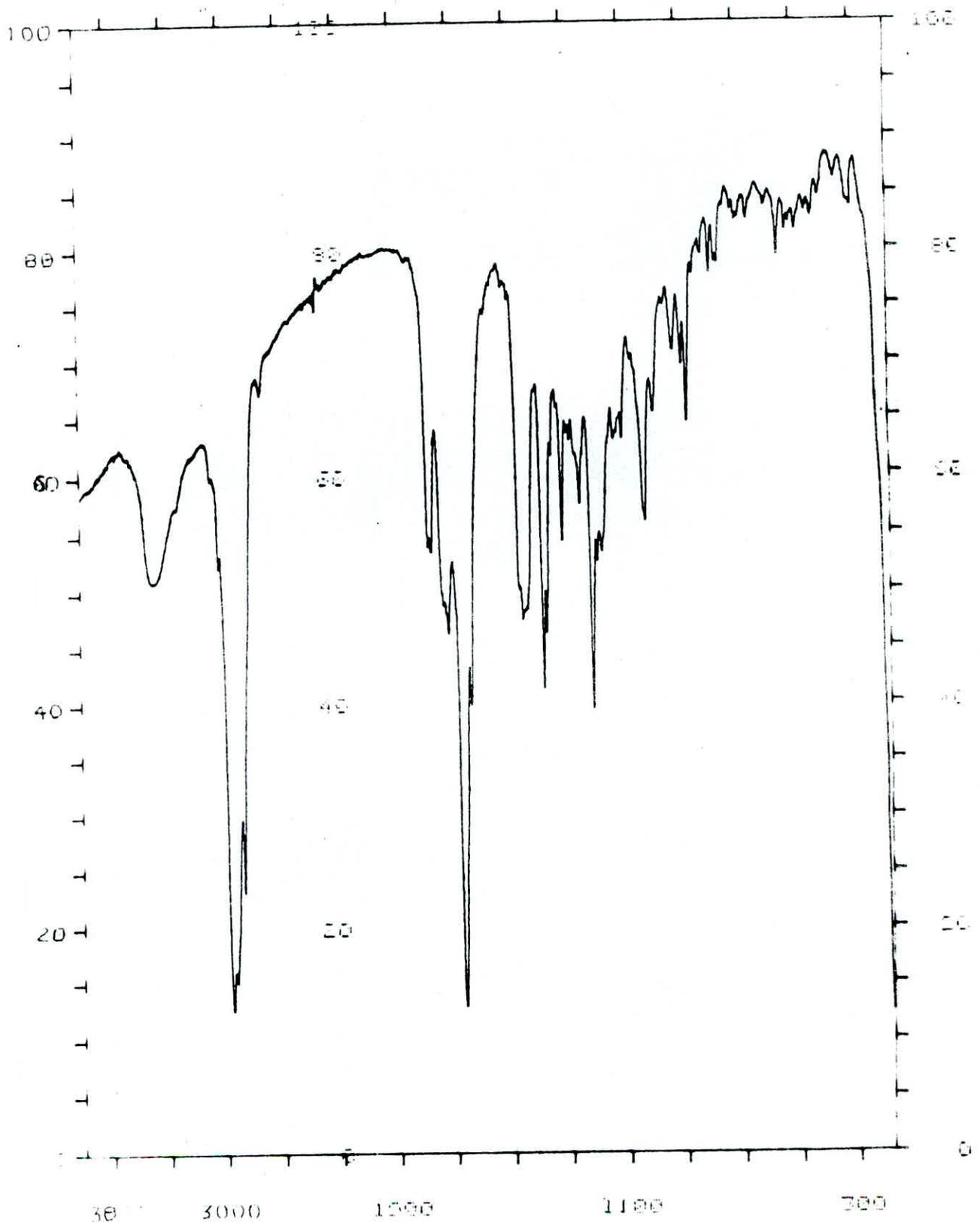


fig 7 : Spectre infra-rouge de l'huile essentielle.

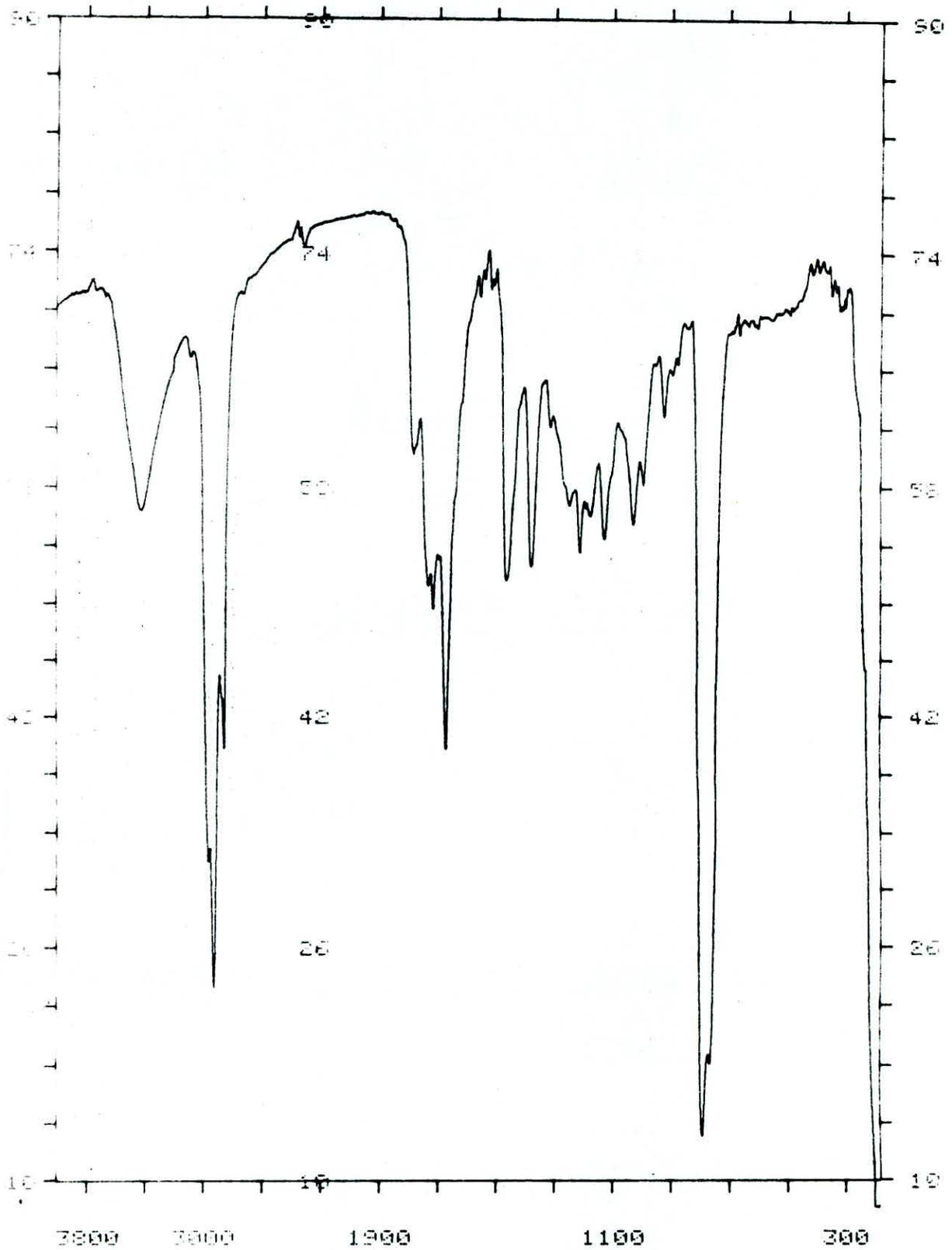


fig 8 : Spectre infra-rouge de la concrète.

dans la concrète de l'Artémisia judaïca L.. Les chromatogrammes présentant un grand pic caractéristique, tandis que les spectres IR présentent une bande analytique caractéristique de la présence du groupement carbonyle autour de 1672 cm^{-1} .

Nous avons donc choisi de suivre la cinétique d'extraction de la concrète par dosage de son constituant majoritaire : la pipéritone. Il est à remarquer que la concrète contient une autre cétone : la chrysanthénone, mais celle-ci absorbe autour de 1780 cm^{-1} et par conséquent ne gêne pas le dosage de la pipéritone.

|||-2-1-Principe de la méthode

Le dosage par spectroscopie IR d'un des constituants d'un mélange est possible lorsque son spectre présente une bande analytique, autour de laquelle les autres constituants du mélange n'absorbent pas. L'absorption du constituant doit vérifier la loi de Beer-Lambert (42).

La loi de Beer-Lambert, qui définit le coefficient d'extinction (ϵ), à partir de la concentration (C), de l'épaisseur (l) de la cellule, et de l'absorbance (A) (densité optique) de la matière absorbante, est la base de toute analyse spectrale quantitative (44). Cette loi s'exprime par :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l \quad |5|$$

Où :

I_0 : intensité du faisceau qui entre dans la matière,

I : intensité du faisceau qui a traversé la matière.

et l'unité de ϵ est fonction de celle de C et de celle de l.

Cette loi est valable à condition que la matière absorbante (à doser) ne réagisse pas avec le solvant ou un

autre composant du mélange, à un degré dépendant de la concentration (43).

Ces conditions étant réunies, la concentration du constituant à doser est évaluée par l'absorption du pic, mesurée par la méthode de la correction de la ligne de base (44). Cette méthode consiste à enregistrer les spectres d'absorption de solutions du constituant à doser, de concentrations connues, dans un intervalle restreint autour de la bande analytique et de tracer une courbe d'étalonnage, représentant la variation en fonction de la concentration de l'absorption, mesurée dans un même intervalle des fréquences : celui de la base du pic d'une des solutions étalons.

La concentration du même constituant dans le mélange est déterminée en mesurant l'absorption de celui-ci dans le même intervalle de fréquences et en se référant à la courbe d'étalonnage (42). Il est à noter que cette méthode est applicable pour le dosage de la pipéritone, qui absorbe autour de 1672 cm^{-1} .

|||-2-2-Appréciation de la précision de la méthode

La précision de la méthode est estimée par le rapport :

$$ER_{\%} = \frac{X - \bar{X}}{X} \times 100 \quad |6|$$

Où :

\bar{X} : concentration moyenne, expérimentale, en mg/ml.

X : concentration réelle, en mg/ml.

ER: erreur relative, en pourcentage relatif: %.

La reproductibilité des résultats du dosage est évaluée par

la déviation standard relative

Les résultats du dosage du camphre et de la thuyone de l'Artémisia herba-alba Asso, par cette méthode (31,42) montrent une bonne précision, avec une erreur relative, pour l'ensemble des résultats inférieure à 1%, et une reproductibilité satisfaisante, ainsi qu'un intervalle de confiance pour la valeur moyenne de la concentration mesurée, assez restreint(42)

|||-2-3-Avantages de la méthode

En plus de sa bonne précision, et de sa bonne reproductibilité, cette méthode est très pratique du fait de sa simplicité et de sa rapidité, puisqu'elle ne nécessite pas de séparation préalable des constituants à doser. D'où son intérêt pour les dosages de routine, tels que: le contrôle de qualité, de fraudes ou de pollution(42).

|||-2-4-Protocole expérimental

Le dosage de la pipéritone dans les solutions de la concrète, prélevées au cours de l'extraction, nécessite un étalonnage préalable.

L'étalonnage a été effectué avec des solutions de pipéritone de pureté 99,9%(Merck) dans CCl_4 (Merck), de concentrations respectives 1 et 5 mg/ml. Le choix de CCl_4 comme solvant, a été dicté par le fait qu'il n'absorbe pas dans l'intervalle de fréquences utilisé et ne provoque pratiquement pas de déplacement de la fréquence d'absorption de la pipéritone.

La cellule porte-échantillon en NaCl a une épaisseur de 0,005 mm.

Les fréquences délimitant la base du pic d'absorption de pipéritone ont été fixées respectivement à 1685,5 et 1665,5 cm^{-1} .

La courbe d'étalonnage est en effet une droite, qui vérifie l'équation :

$$Y = 220,3 \times C_i \quad |7|$$

Où :

Y = désigne l'absorbance ,

C_i = désigne la concentration en pipéritone en mg/ml.
à l'instant t_i .

La droite d'étalonnage est automatiquement mémorisée dans le système mémoire de l'appareil. Les solutions à doser sont introduites ensuite successivement dans la cellule porte-échantillon , leur spectre est enregistré dans l'intervalle délimitant la base du pic de pipéritone et sa concentration , exprimée en mg/ml, est directement affichée sur l'écran de l'appareil.

|||-2-5-Résultats et discussion

Les résultats du dosage de pipéritone de l'ensemble des échantillons sont donnés en annexe 2.

L'enregistrement du spectre IR pour chaque échantillon dosé a été répété 5 à 10 fois . Pour chaque valeur de C_i , nous avons calculé la moyenne correspondant à l'écart type minimal. Les moyennes ainsi obtenues sont présentées dans les tableaux 6, 7 et 8 .

Nous avons constaté la bonne reproductibilité des résultats du dosage .Concernant la précision , elle a été estimée égale à 1% , dans le domaine de concentrations 0,5 à 1 mg/ml, et à 5 % pour des concentrations inférieurs à 0,3 mg/ml (45).

CHAPITRE VI

ÉTUDE CINÉTIQUE DE

L'EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

APPLIQUÉE À L'EXTRACTION DE

LA CONCRÈTE

-Rappels théoriques

-1-L'extraction solide-liquide

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

C'est une opération très ancienne ,utilisée pour retirer des plantes et de certains organes animaux des produits alimentaires ,pharmaceutiques ,colorants ou odoriférants , en vue de la production de breuvages,drogues, teintures ou parfums

L'extraction solide-liquide est régie par des phénomènes très complexes . 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(33). Le choix de la méthode utilisée pour l'extraction ,est déterminé par la proportion des constituants solubles présents ,leur distribution dans tout le solide ,la nature du solide,et la taille des particules. Ainsi si le soluté est uniformément réparti dans le solide, les constituants solubles les plus proches de la surface , seront les premiers dissolus,laissant une structure poreuse dans le solide résiduel . Puis ,le solvant aura à pénétrer cette couche externe du solide de structure poreuse,pour pouvoir atteindre le restant du soluté, situé en profondeur. De ce fait ,le procédé deviendra plus difficile ,et la vitesse d'extraction beaucoup plus lente.

[-2-Particularités liées à la nature de la phase solide d'origine végétale

La phase solide d'origine végétale a une structure cellulaire .Par conséquent,une substance végétale soumise à l'extraction par un solvant liquide présentera une vitesse d'extraction relativement basse, car les parois cellulaires constituent une résistance supplémentaire au passage du soluté en solution(46). Il s'en suit que l'extraction des substances naturelles est complexe, car le soluté à extraire est contenu dans les cellules végétales et doit avant tout pouvoir traverser les parois cellulaires . Si le soluté rencontre une résistance trop grande,alors même en découpant le végétal, la diffusion de ce soluté sera beaucoup plus difficile que la diffusion dans un solide uniforme. Certaines graines végétales nécessitent même une expression préalable, alors que d'autres au contraire doivent conserver leurs membranes cellulaires ,qui jouent un rôle sélectif envers les substances qui diffusent(47).

Le processus d'extraction solide-liquide est particulièrement difficile à décrire et à calculer, pour les raisons suivantes :

- La diversité et la spécificité de la structure de la phase solide d'origine végétale. En effet, les solides de nature végétale n'ont pas une structure physique ordonnée, ni uniforme, mais sont souvent polydispersés et anisotropes.
- Au cours de l'extraction ,la structure de la phase solide d'origine végétale change et ceci influence

le processus de diffusion, qui est dans ce cas précis, l'étape limitante de la vitesse de l'extraction.

- La quantité initiale du soluté contenu dans la plante, est souvent très petite et varie en fonction de la morphologie, de la période et du lieu de végétation, du temps de stockage, etc.
- Lors de l'extraction d'un produit naturel contenant plusieurs constituants, il est difficile de déterminer la concentration initiale. De plus, au cours de l'extraction, on extrait en plus des composés désirés, certains composés sans intérêt particulier, mais solubles dans le solvant utilisé (48).

1-3-Fonctions exprimant la cinétique d'extraction

Lors de l'extraction de la matière végétale par un solvant, il est impossible d'établir, avec une précision suffisante, une relation ou un modèle mathématique, pour décrire le processus (49). Ceci est dû au fait que la vitesse de transfert de matière dans les solides poreux est difficile à déterminer, parcequ'il est difficile de définir la forme des canaux (ou pores) à travers lesquels a lieu ce transfert de matière (46).

Les solutions trouvées jusqu'à présent par les équations de transfert de matière, concernent les formes régulières de la phase solide et les coefficients cinétiques constants. Elles sont donc basées sur des approximations.

De nos jours, le développement des méthodes numériques, permet de limiter le nombre des approximations. Ceci

conduit à des résultats plus rigoureux, tout en réduisant le nombre d'expériences nécessaires pour parvenir à ces résultats (48).

Sur la base des résultats expérimentaux, la cinétique du processus peut-être décrite par les fonctions suivantes :

- la fonction standard ,
- la fonction cinétique,
- la fonction caractéristique .

Contrairement aux modèles mathématiques, ces fonctions permettent d'exprimer la cinétique du transfert de matière solide-liquide, sans avoir à utiliser des approximations. Elles sont utilisées pour suivre l'évolution d'un processus d'extraction et par conséquent ,elles permettent de maîtriser les paramètres à mettre en œuvre pour la construction des extracteurs .C'est Mintchev qui montra le lien entre ces trois fonctions et leur intérêt. Suivant chaque cas concret et suivant le paramètre à étudier, on utilisera l'une ou l'autre de ces trois fonctions(48). Dans ce travail, nous avons utilisé les fonctions cinétique et standard

[-3-1-La fonction cinétique (48)]

La cinétique d'extraction solide-liquide peut-être décrite selon que l'analyse s'effectue par rapport à l'une ou l'autre des phases ,par les fonctions suivantes:

$$\bar{C}_2 = f_1(t) \quad |8|$$

$$C_1 = f_2(t) \quad |9|$$

- Où :
- \bar{C}_2 : est la concentration moyenne du soluté, dans la phase solide, exprimée en kg/m^3 ,
 - C_1 : la concentration du soluté dans la phase liquide, exprimée en kg/m^3 ,
 - t : le temps, exprimé en minutes (min).

Les relations 8 et 9 caractérisent l'état cinétique réel du processus. Toutefois, ces deux relations présentent l'inconvénient de dépendre de la concentration initiale dans la phase liquide, de la température, de l'hydrodynamique et d'autres paramètres technologiques. D'où la concentration moyenne du soluté, dans la phase solide s'écrit :

$$\bar{C}_2 = f(t, C, T, P) \quad |10|$$

- Où :
- C : est la concentration du soluté, dans la phase liquide, à l'instant t . C est exprimée en kg/m^3 ,
 - T : est la température, exprimée en $^{\circ}\text{C}$,
 - P : exprime l'intensité d'agitation, les dimensions de l'agitateur et du réacteur, et les conditions hydrodynamiques, en général.

Ces relations de base étant établies, nous pouvons alors définir la fonction cinétique γ , comme étant : "la fonction qui représente la relation entre la proportion de soluté non extrait, en fonction du temps écoulé, relativement au temps nécessaire pour l'extraction complète". Nous pouvons donc écrire les relations suivantes :

$$\gamma = f(\bar{t}) \quad |11|$$

$$\gamma = \frac{m}{m_b} \quad |12|$$

Où : m_0 : est la quantité initiale de soluté ,dans la phase solide ,exprimée en kg/kg ,

m : la quantité de soluté restante ,dans la phase solide,exprimée en kg/kg,

\bar{t} : temps relatif,

$$\bar{t} = \frac{t_1}{t_m} \quad |13|$$

où : t_1 : temps écoulé, ou temps courant, en min,

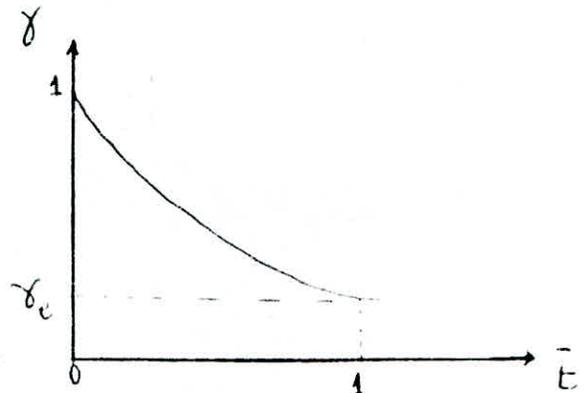
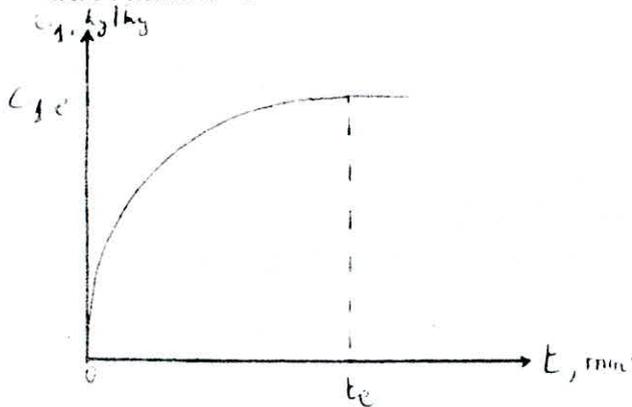
t_m : temps nécessaire pour l'extraction complète, en min

Lors de l'extraction , t_m tend théoriquement vers l'infini, cependant, dans le cas d'extraction par solvant de solides d'origine végétale, on pourra l'approximer au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, ainsi on a :

$$t_m \approx t_e$$

ou : t_e = est le temps d'équilibre, en min.

On peut donc représenter les relations 9 et 11 par les figures suivantes :



En introduisant γ dans la relation cinétique 10, on peut écrire :

$$\gamma = f(C_1, T, \Gamma, t) \quad |14|$$

La fonction cinétique présente l'avantage, par rapport à la relation 10, d'être indépendante de C_{1i} , de T et de Γ . (où : $C_{1i} = C_1$, à l'instant initial).

Pour montrer cela, il est nécessaire de déterminer la différentielle de la relation 14. On a donc :

$$d\gamma = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial t}\right) dt + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_{1i}}\right) dC_{1i} + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma}\right) d\Gamma \quad |15|$$

De cette relation, nous pouvons déduire la vitesse de transfert du soluté de la phase solide vers la phase liquide, qui est :

$$-\frac{d\gamma}{dt} = \gamma'(C_{1i}, T, \Gamma) = F(C_{1i}, T, \Gamma) \quad |16|$$

Pour que γ soit indépendante de ces paramètres il faut que :

$$-\frac{d\gamma}{dt} = F_1(\gamma) \times F_2(C_{1i}, T, \Gamma) \quad |17|$$

F_1 est une fonction qui tient compte de la surface active du solide (surface des pores) et de la résistance à la diffusion, c'est à dire de la variation de la structure du solide au cours de l'extraction. Dans la plupart des cas, la structure du solide à un moment donné dépend de la valeur de γ , mais ne dépend ni des conditions dans lesquelles elle a été atteinte, ni de leur évolution au cours du processus.

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} \gamma &= 1 & , & & \gamma &= \gamma \\ \gamma &= 1 & , & & \gamma &= 0 \end{aligned}$$

on intègre la relation 17 ,et on obtient :

$$t = \frac{1}{F_2(C_{11}, T, P)} \int_1^\gamma \frac{d\gamma}{F_1(\gamma)} \quad |18|$$

$$t_c = t_m = \frac{1}{F_2(C_{11}, T, P)} \int_1^0 \frac{d\gamma}{F_1(\gamma)} \quad |19|$$

$$\bar{t} = \frac{t}{t_m} = \frac{\int_1^\gamma \frac{d\gamma}{F_1(\gamma)}}{\int_1^0 \frac{d\gamma}{F_1(\gamma)}} \quad |20|$$

L'equation 20 donne une relation entre \bar{t} et γ , independante de C_{11}, T et P . Si toute fois pour un processus donné, la relation 17 n'est pas vérifiée, il n'existe pas d'independance stricte envers les trois paramètres précédents. Dans ce cas, on parle d'independance approximative, et la relation 17 devient alors :

$$-\frac{d\gamma}{dt} = F_1(\gamma, C_{11}, T, P) \cdot F_2(C_{11}, T, P) \quad |21|$$

Et la relation 20 devient :

$$\bar{t} = \frac{\int_1^\gamma \frac{d\gamma}{F_1(\gamma, C_{11}, T, P)}}{\int_1^0 \frac{d\gamma}{F_1(\gamma, C_{11}, T, P)}} \quad |22|$$

Cette dernière relation montre que C_{1i} , T , et Γ influent de la même manière sur t et t_m , et leur influence peut alors être négligée. Donc la fonction cinétique pourra être considérée comme indépendante de C_{1i} , T , et Γ (49,50,51).

En étudiant l'extraction solide-liquide, Treybal, Barket et Nidelman, ont aboutis à des résultats expérimentaux, dans différentes conditions opératoires, qui peuvent être décrits par une même fonction cinétique : $\gamma = f(\bar{t})$.

D'une manière générale, la variation de la concentration de la phase liquide en fonction du temps, peut être représentée par une équation du type :

$$C_1 = A - B \cdot e^{-a \cdot t}$$

où : A , B , et a sont des constantes expérimentales. Cette équation peut être écrite sous la forme :

$$C_1 = A - B \cdot e^{-a \cdot t} = A - E \quad |23|$$

si $t \rightarrow \infty$, $E \rightarrow 0$, et $C = C_e = A$, $t_m = t_e$.

Où :

C_e est la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre, exprimée en kg/m^3 .

t_e est le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre, exprimé en minutes.

Pour déterminer t_e , il faut choisir un coefficient b , tel que :

$$B \cdot e^{-a \cdot t_e} = b \cdot A \ll A$$

Pour cela, on choisit deux valeurs arbitraires, très petites, b et b' , et on calcule γ_e et γ'_e , qui doivent donner approximativement la même valeur. Puis, on calcule t_m par la relation :

$$t_m = t_e = \frac{1}{a} \ln(B/b \cdot A) \quad |24|$$

Le t_m ainsi déterminé permet de calculer la fonction cinétique γ , par la relation suivante :

$$\gamma = 1 - \frac{C_1}{C_0} \cdot \frac{V}{M} = 1 - \frac{C_1}{C_0} \cdot h = 1 - \frac{(A-E) \cdot h}{C_0} \quad |24|$$

Où : C_0 : est la concentration initiale dans la phase solide, déterminée par épuisement complet ,
 h : est l'hydromodule , exprimé en m^3/kg ,
 M : est la masse de la matière végétale, exprimée en kg,
 V : est le volume du solvant, exprimé en m^3 ,
 \bar{t} : $\frac{t_i}{t_e}$ |25|

$$\text{et } \gamma_e = 1 - \frac{t_e C_{1e}}{C_0} . h = 1 - \frac{A(1-b)}{C_0} . h , \text{ avec } \bar{t}_e = 1 \quad |26|$$

Si l'on dispose des résultats expérimentaux obtenus en faisant varier les paramètres comme la température, la vitesse d'agitation et le taux d'humidité de la phase solide, on peut utiliser la relation 23 pour calculer γ . Si cette fonction γ est la même, on en déduit son indépendance envers les paramètres précédents . La fonction cinétique ,une fois déterminée peut être utilisée pour retrouver les relations du type 9, et ce pour des paramètres variables comme ceux cités ci-dessus, à condition que l'hydromodule pour l'ensemble des expériences soit constant. Si en plus des paramètres variables cités , l'hydromodule varie d'une expérience à une autre, il est recommandé d'utiliser la fonction standard(que nous définirons par la suite) pour décrire la cinétique du processus .

1-3-2-La fonction standard ϕ (49)

La fonction standard ϕ est la variation de la concentration moyenne du soluté dans le solide(\bar{C}_2) en fonction du temps, la concentration de ce même soluté dans la phase liquide(C_1) étant constante .

Ce dernier point suppose un hydromodule très grand, de façon à ce que les variations de concentration dans la

phase liquide lors de l'extraction puissent être négligées.

La fonction standard peut être déterminée expérimentalement à condition que le processus d'extraction soit mené jusqu'à l'équilibre et que le rapport de la masse des pores du solide contenant le soluté et le volume de la phase liquide : (β) soit très inférieur à l'unité ($\beta \ll 1$). Ceci est une conséquence logique de la définition de ϕ , qui impose une concentration constante de la phase liquide.

$$\beta = \frac{\xi M}{V} = \frac{\xi}{h} \sim \frac{1}{h} \quad |27|$$

Donc β est inversement proportionnelle à l'hydromodule. Et ξ est la porosité du solide (partie volumique des pores remplis de soluté).

L'expérience doit être menée jusqu'à l'équilibre et une fois la concentration d'équilibre C_e déterminée, on peut calculer comme suit β :

$$\beta = \frac{C_e - C_{(0)}}{C_0 - C_e} \quad |28|$$

Où : $C_{(0)}$: est la concentration initiale du soluté dans la phase liquide, en kg/kg. Dans notre cas,

$$C_{(0)} = 0.$$

$(C_0 - C_e)$: est la concentration du soluté retenue dans la phase solide, à l'équilibre, en kg/kg.

β représente donc le rapport de la concentration du soluté extrait et de celle du soluté retenu dans la phase solide, au moment de l'équilibre. β est aussi appelé

"efficacité". C'est donc un paramètre important dans l'opération d'extraction en Génie Chimique. Il définit l'efficacité d'un étage théorique, ou d'un appareil d'extraction ou de distillation, ou autre appareil des opérations unitaires.

Théoriquement, la fonction ϕ peut être obtenue uniquement pour des solides ayant une forme régulière et en admettant plusieurs approximations.

Si la phase solide est constituée de p particules de formes et de dimensions différentes, à l'intérieur desquelles la variation de la concentration du soluté se fait par transfert de matière en régime non-stationnaire, il faudra écrire p systèmes d'équations différentielles pour décrire le processus. On a donc :

$$\frac{\partial C_{2i}}{\partial t} = D_e \nabla^2 C_{2i} \quad , \quad C_{2i}(x, y, z, t) = C_{2i} \quad |20|$$

$$- D_e \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial n} \right)_n = p (C_{2in} - C_1)$$

$C_{2i}(x, y, z, 0) = C_{2i}$ $i = 1, 2, \dots, p$
Ces équations sont les équations de diffusion de

- la loi de Fick appliquée à ce système de p particules, où :
- x, y, z : sont les coordonnées définissant la position dans l'espace d'une particule,
 - D_e : coefficient de diffusion de Fick,
 - ∇ : gradient de concentration,
 - C_{2i} : concentration du soluté dans la phase solide, en kg/kg,
 - n : coordonnée du point i dans le repère choisi ($n=x, y, z$),
 - C_1 : concentration du soluté dans la phase liquide, en kg/kg,
 - p : le nombre des particules.

Si on prend la concentration moyenne pour toutes les particules et on la note : \bar{C}_2 , la solution du système différentiel 29 sera :

$$\bar{\phi}^*(t) = \frac{C_0 - \bar{C}_2}{C_0 - C(0)} \quad |30|$$

La relation 30 exprime la fonction standard.

En calculant la transformée de Laplace des équations 29 et 30, on obtient :

$$\left. \begin{aligned} M_n^*(x, y, z, s) &= \mathcal{L} \left\{ \phi_n^*(x, y, z, t) \right\} \\ N(s) &= \mathcal{L} \left\{ \bar{\phi}^*(t) \right\} \\ s M_n^* &= D_e \nabla^2 M_n^* \\ D_e \left(\frac{\partial M_n^*}{\partial n} \right)_n &= K \cdot \left(M_n^* - \frac{1}{s} \right), \quad K = cte \end{aligned} \right\} \quad |31|$$

Lors d'une expérience, on suit la variation $C_1(t)$,

et on obtient :

$$C_1 = f_2(t), \quad f_2(0) = C(0) \quad |32|$$

En introduisant les concentrations relatives, les équations 29 et 30 deviennent :

$$\begin{aligned} \frac{C_0 - C_{2i}}{C_0 - C(0)} &= \phi(x, y, z, t) \\ \frac{C_0 - C_1}{C_0 - C(0)} &= G(t) \quad ; \quad P = \frac{\epsilon M}{V} \approx \frac{A}{K} \end{aligned} \quad |33|$$

La transformée de Laplace de l'équation 33 donne :

$$\left. \begin{aligned} M_i(x, y, z, s) &= \mathcal{L} \left\{ \phi(x, y, z, t) \right\} \\ N(s) &= \mathcal{L} \left\{ G(t) \right\} \end{aligned} \right\} \quad |34|$$

Si dans l'équation 29, on introduit les relations 33 et on les transforme par les transformées de Laplace, on obtient :

$$s M_i = D_e \cdot \nabla^2 M_i$$

$$- D_e \left(\frac{\partial M_i}{\partial n} \right)_n = K (M_{in} - M) \quad [35]$$

Les solutions des équations 31 et 35 sont alors respectivement :

$$M_i^*(x, y, z, s)$$

$$M_i^*(x, y, z, s) = M_i^*(x, y, z, s) \cdot s \cdot N$$

En procédant à une double moyenne, on obtient :

$$\overline{\overline{M}} = \overline{\overline{M}}^* \cdot s \cdot N \quad [36]$$

Le bilan de matière pour la phase solide et liquide, pour une extraction en discontinu, est donné par l'équation suivante :

$$\overline{\overline{C}}_1 = C_1(0) + \beta (C_0 - \overline{\overline{C}}_2) \quad [37]$$

où $\overline{\overline{C}}$ est la concentration moyenne du soluté dans la phase solide.

En introduisant les concentrations relatives 33, cette équation devient :

$$G + \beta \overline{\overline{\phi}} = 1 \quad [38]$$

La transformée de cette équation est :

$$N + \beta \overline{\overline{M}} = \frac{1}{s} \quad [39]$$

Si dans l'équation 29 , on introduit les relations 33 et on les transforme par les transformées de Laplace, on obtient :

$$s M_i = D_e \cdot \nabla^2 M_i$$

$$-D_e \left(\frac{\partial M_i}{\partial r} \right)_r = K (M_{in} - M) \quad |35|$$

Les solutions des équations 31 et 35 sont alors respectivement :

$$M_i^*(x,y,z,s)$$

$$M_i^*(x,y,z,s) = M_i^*(x,y,z,s) \cdot s \cdot N$$

En procédant à une double moyenne, on obtient :

$$\bar{M} = \bar{M}^* \cdot s \cdot N \quad |36|$$

Le bilan de matière pour la phase solide et liquide, pour une extraction en discontinu , est donné par

l'équation suivante :

$$C_1 = C_1(0) + \beta (C_0 - \bar{C}_2) \quad |37|$$

où \bar{C} est la concentration moyenne du soluté dans la phase solide.

En introduisant les concentrations relatives 33, cette équation devient :

$$G + \beta \bar{\phi} = 1 \quad |38|$$

La transformée de cette équation est :

$$N + B \bar{M} = \frac{1}{s} \quad |39|$$

A partir de l'équation 36 et de 39, il vient :

$$N = \frac{1}{s(1 + \beta \cdot S \cdot \bar{M}^*)} \quad |40|$$

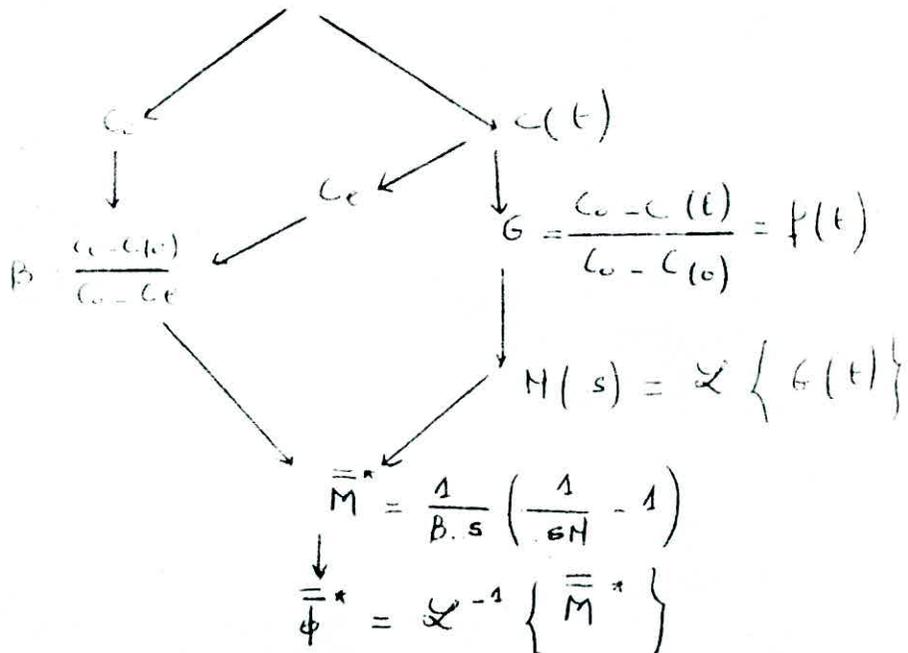
$$\bar{M}^* = \frac{1}{\beta \cdot s} \left(\frac{1}{sN} - 1 \right) \quad |41|$$

La transformée inverse de cette équation donne la fonction standard recherchée :

$$\phi^* = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \bar{M}^*(s) \right\} \quad |42|$$

Cette méthode peut être résumée par le schéma suivant :

Données expérimentales



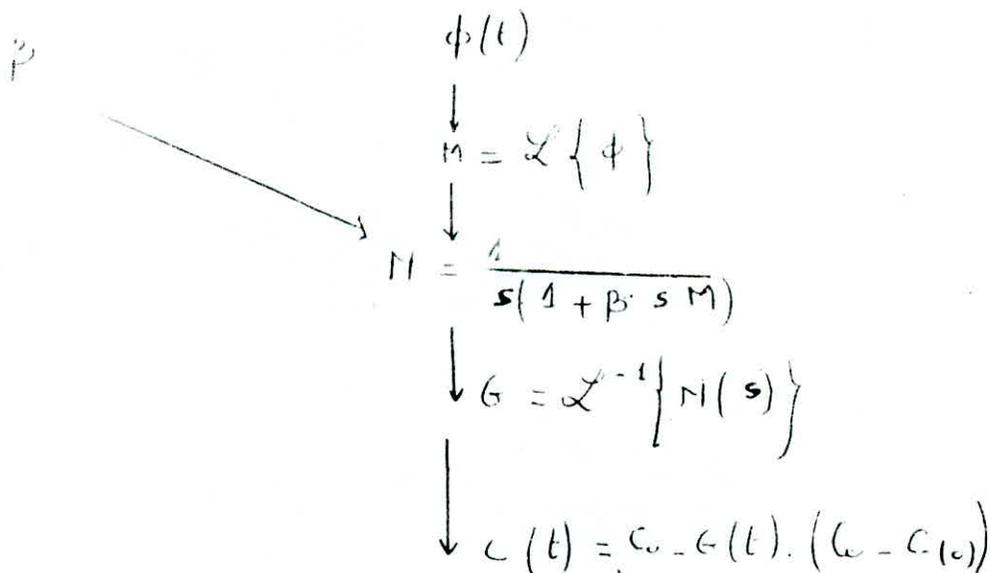
En conclusion, nous pouvons dire que peu de travaux mentionnent l'utilisation de ϕ . Les quelques travaux publiés concernent l'extraction des produits inorganiques, pour lesquels la

concentration initiale du soluté dans la phase solide est bien connue et le solvant extrait uniquement le soluté désiré .

Recemment , les possibilités d'utilisation de ϕ ont été étudiées pour des solides d'origine végétale, en l'occurrence l'extraction par l'ether de pétrole des aiguilles de pin et des feuilles de tabac.

L'interêt de la fonction standard ϕ réside dans le fait qu'elle permet le passage d'une courbe de type $C_1=f(t)$ expérimentale, à une autre $G=f(t)$ pouvant décrire le même type de processus ,pour différents hydro-modules: h ; ou alors , pour un même hydromodule, mais des procédés différents (discontinus, continus , contre ou co-courant). Les résultats obtenus pouvant servir pour le calcul des réacteurs d'extraction.

A partir de ϕ et de β , on peut trouver $C_1(t)$, selon le schéma suivant :



Si l'on veut passer d'une courbe expérimentale 1 à une autre 2, il faudra utiliser l'égalité suivante :

$$M_1^* = M_2^*$$

Les équations 30', 39 et 41, permettront alors de déterminer N, et on obtiendra :

$$y = \frac{1}{\beta s} \left(\frac{1}{sN} - 1 \right) = cte \quad |44|$$

$$\frac{1}{N} - \beta s = cte \quad |45|$$

II-Partie expérimentale

II-1-Détermination de la fonction standard ϕ

Dans cette étude, nous avons voulu vérifier les possibilités d'utilisation de la fonction standard dans le domaine d'extraction des solides d'origine végétale. Nous nous sommes intéressés dans ce paragraphe, en particulier, du cas de l'extraction à différents hydromodules, tous les autres paramètres du procédé (comme le taux d'humidité de la plante, la température, le degré d'agitation) étant constants.

II-1-1-Protocole expérimental

En utilisant le dispositif expérimental présenté à la figure 3, nous avons effectué trois essais d'extraction, en fixant l'hydromodule respectivement à 0,01, 0,007 et 0,005 m³/kg. Pour tous les essais, la température a été maintenue à (20±1)°C, le degré d'agitation à environ 200 tr/min, et la durée d'extraction à 3 h. L'humidité de la plante étant difficile à maintenir constante, nous avons utilisé pour l'essai d'hydromodule 0,01 un échantillon de taux d'humidité de 12,5%, et pour les deux autres essais des échantillons de taux d'humidité 10%. Pour chacun des essais, un échantillon représentatif a été utilisé. Après la mise en contact du solvant avec la plante, nous avons procédé à des prélèvements de 2,5 à 5 ml de solution (suivant l'essai) mesurés avec précision, à des intervalles de temps précis. Les volumes à prélever ont été fixés de manière à ce

que la variation de l'hydromodule n'excède pas 6 %. Les intervalles des temps de prélèvements ont été plus courts au début des extractions, lorsque la vitesse de celles-ci était plus grande.

Nous avons choisi de suivre la cinétique d'extraction par rapport à la concentration du constituant majoritaire de la concrète : la pipéritone, et nous avons procédé à un dosage par spectroscopie IR pour l'ensemble des échantillons prélevés.

D'autre part, afin de pouvoir estimer la concentration maximale de pipéritone, que le solvant est en mesure d'extraire de la plante, dans des conditions de température et de taux d'humidité précises (que nous mentionnerons dans la suite de l'exposé par le terme "concentration initiale", et que nous noterons : C_0), nous avons effectué des essais d'épuisement complet de la plante à 20°C, pour les deux taux d'humidité : 10 % et 12,5 %. Le dispositif expérimental utilisé pour cela est représenté à la figure 9. Un échantillon de la plante préalablement pesé est introduit dans la colonne et mis en contact permanent avec du solvant frais. L'épuisement est considéré complet lorsque l'indice de réfraction du solvant quittant la colonne devient égal à celui du solvant pur. La solution chargée de concrète est ensuite récupérée et le solvant évaporé sous vide. La concrète obtenue est pesée et la concentration de pipéritone est déterminée par spectroscopie IR.

1-2-Résultats

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 6.

1-3-Calcul de la fonction ϕ

Sur la base des valeurs du tableau 6, nous avons tracé les courbes moyennes $C=f(t)$, pour les hydromodules 0,01

Fonction du temps de l'hydratante

hydratant m ³ kg	0,01			0,07			0,007		
	C _i : dosage IR, mg/ml	h _{réel} X 10 ³ , h kg	C _i . 10 ³ , kg kg	C _i : dosage IR, mg/ml	h _{réel} X 10 ³ , h kg	C _i . 10 ³ , kg kg	C _i : dosage IR, mg/ml	h _{réel} X 10 ³ , h kg	C _i . 10 ³ , kg kg
5	0,08	10,71	0,80	0,22	7,46	1,64	0,23	5,20	1,10
10	0,16	10,57	1,64	0,20	7,34	2,14	0,28	5,21	1,48
20	0,17	10,43	1,77	0,35	7,23	2,54	0,46	5,14	2,35
30	0,19	10,20	2,00	0,38	7,12	2,71	0,49	5,07	2,43
45	0,19	10,14	1,94	0,43	7,00	3,02	—	—	—
60	0,25	10,00	2,47	0,49	6,89	3,32	0,50	4,93	2,47
90	—	—	—	0,50	6,77	3,40	0,72	4,86	3,45
120	0,25	9,71	2,43	0,53	6,66	3,55	0,60	4,79	3,31
180	0,31	9,57	2,93	0,53	6,54	3,43	0,86	4,71	4,00
epuisement complet C _i . 10 ³ , kg kg	4,02			4,38			4,38		

* moyenne de deux essais répétés

et 0,005 m³/kg (fig 11 et 12), et déterminé les équations correspondantes, qui sont de la forme :

$$C = A - B \cdot e^{-a \cdot t}$$

La valeur de la constante A a été prise égale à la concentration de pipéritone dans la phase liquide à l'équilibre : C_e, qui est la valeur de la tangente horizontale à la courbe, vers la fin de l'essai. Les équations trouvées pour ces deux essais s'écrivent :

$$10^3 C_{0,01} = 2,80 - 2,40 \cdot e^{-0,0366 \cdot t} \quad |46|$$

$$10^3 C_{0,005} = 3,42 - 3,23 \cdot e^{-0,0552 \cdot t} \quad |47|$$

La comparaison des valeurs expérimentales et celles calculées par ces deux dernières équations est représentée à la figure 13. On constate que les équations proposées représentent assez correctement la variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps.

Les valeurs de C_e et C₀ étant déterminées expérimentalement, nous avons calculé le paramètre β par la relation 28 et nous avons obtenu :

$$\beta_{0,01} = 2,295 \quad \text{et} \quad \beta_{0,005} = 3,563.$$

En utilisant la procédure de calcul de φ, exposée dans le paragraphe 3-2, nous avons calculé la fonction standard pour les deux hydromodules choisis. On a obtenu les équations suivantes :

$$\phi_{0,01} = 1,003 - 0,995 \cdot e^{-0,0123 \cdot t} \quad |48|$$

$$\phi_{0,005} = 1,004 - 0,991 \cdot e^{-0,0126 \cdot t} \quad |49|$$

Ces équations sont représentées graphiquement sur la figure 14.

Le fait que les deux courbes coïncident, montre que la fonction standard est indépendante de l'hydromodule. Ainsi la fonction standard pour l'extraction de l'Artémisia judaïca L.

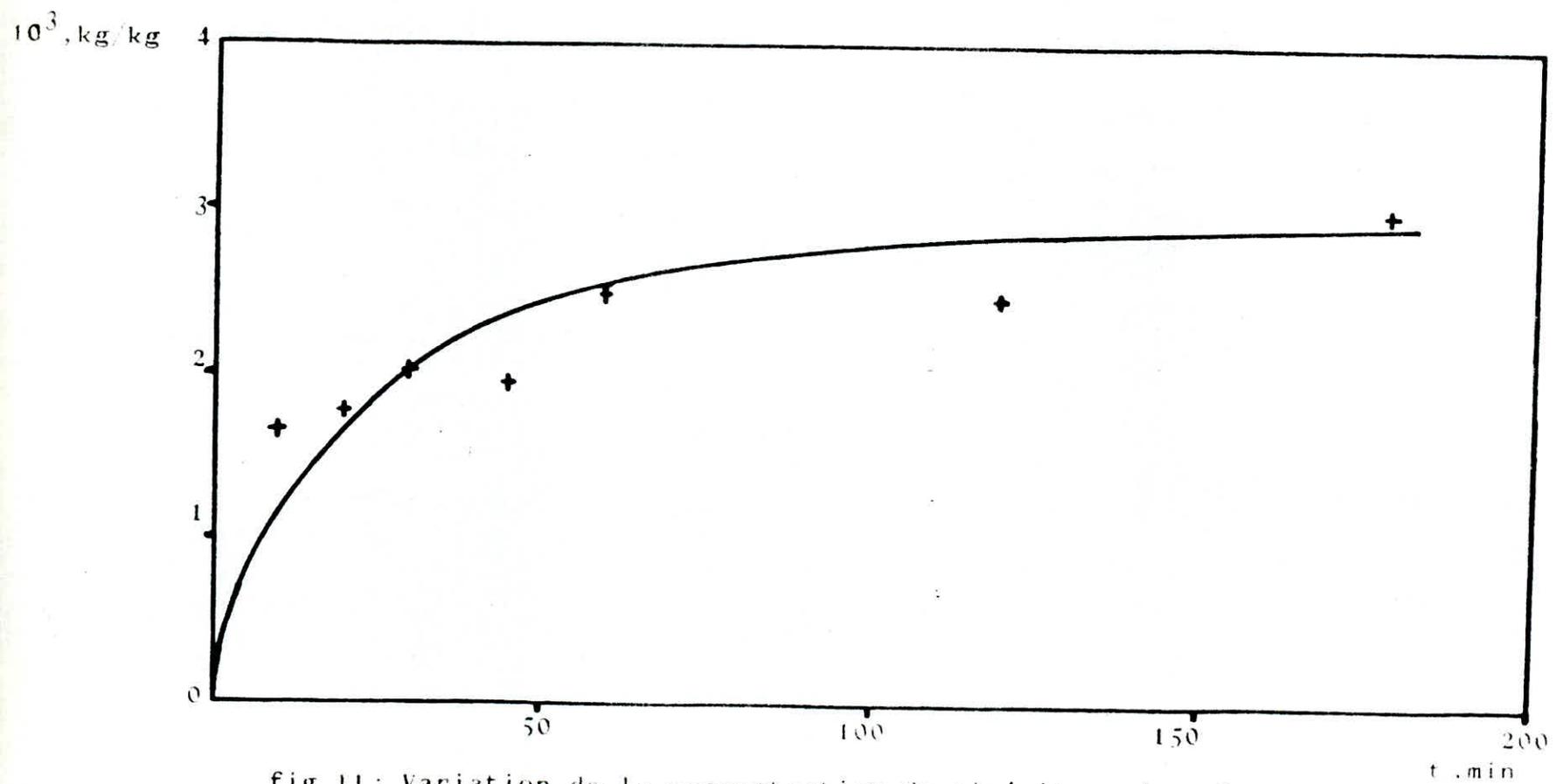


fig 11: Variation de la concentration de pipéritone dans la phase
 liquide en fonction du temps d'extraction pour l'hydromodule
 $h = 0,01 \text{ m}^3 \text{ kg}$.

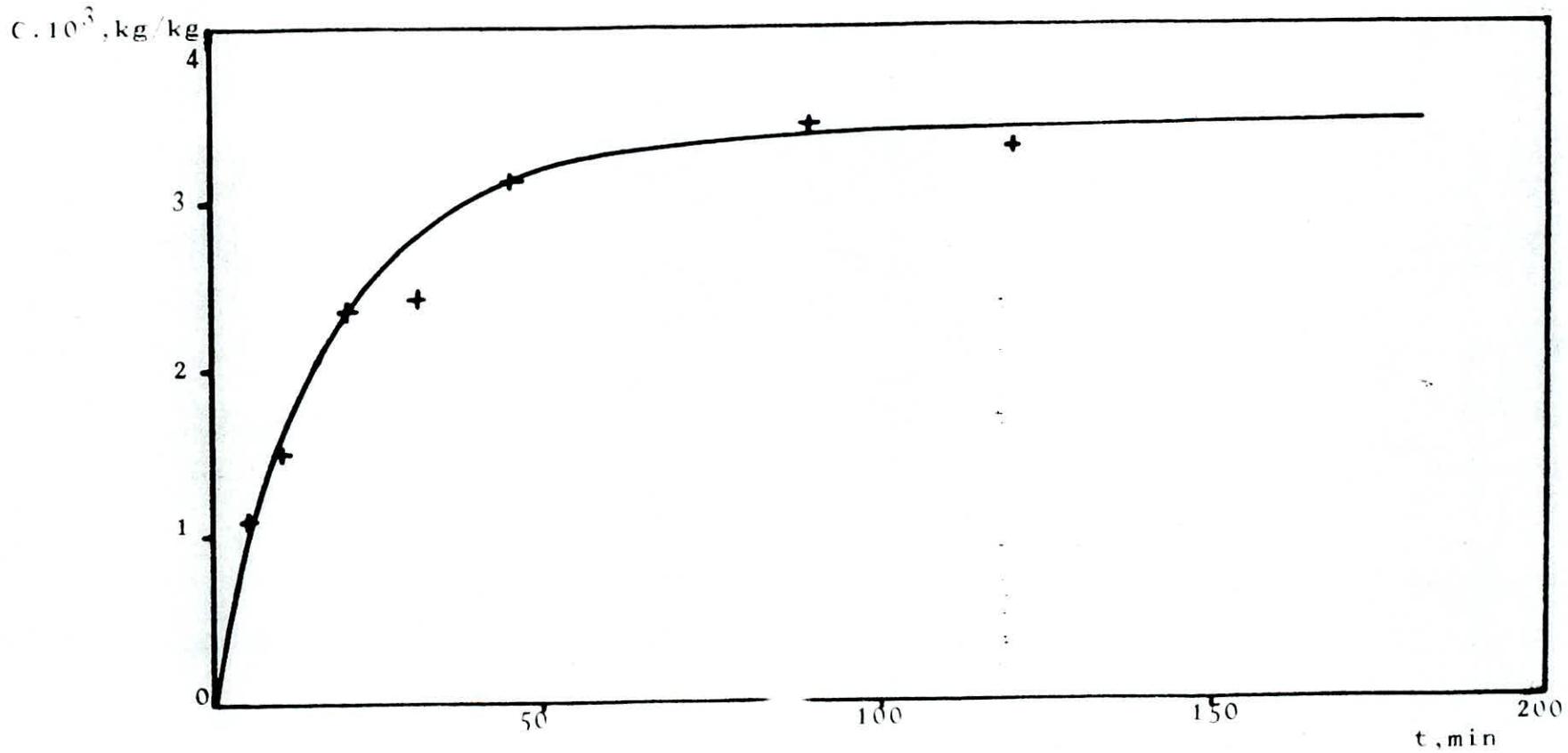


fig 12 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase
 liquide en fonction du temps d'extraction pour l'hydromodule
 $h=0,005 \text{ m}^3/\text{kg}$.

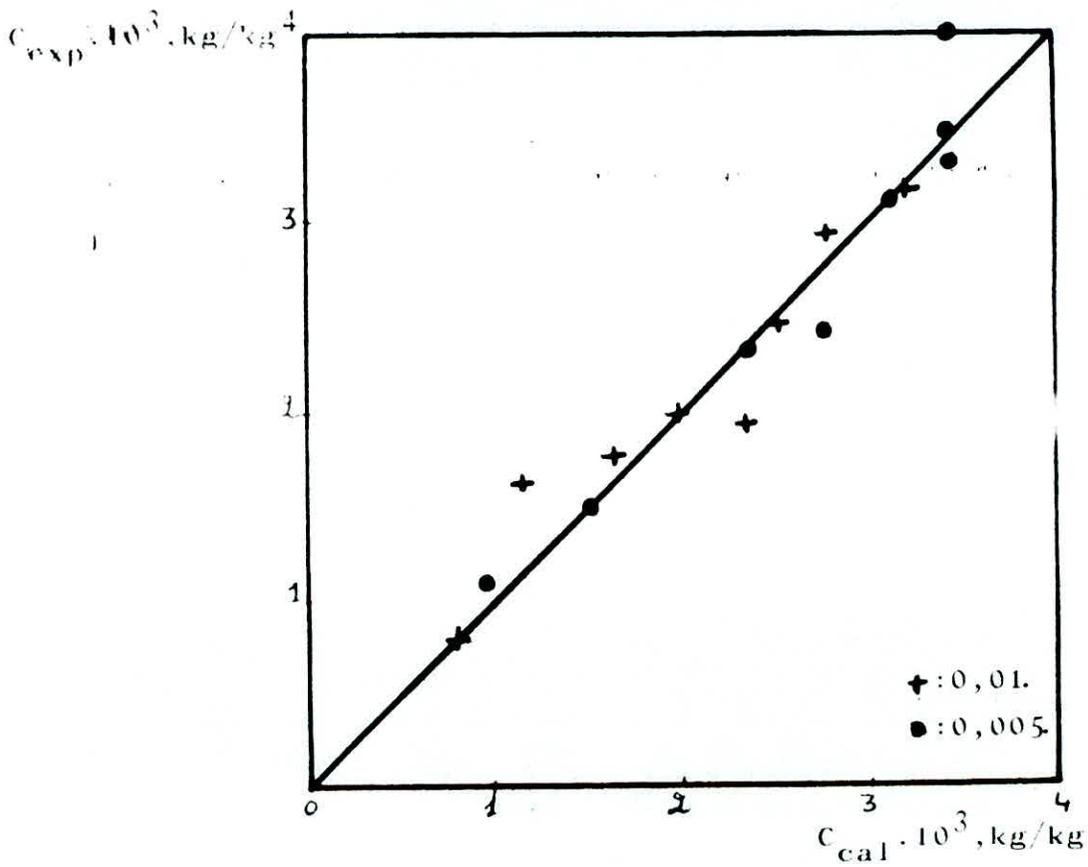


fig 13 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées à partir de la fonction standard, de la concentration en pipéritone dans la phase liquide pour les hydromodules $h = 0,01 \text{ m}^3/\text{kg}$ et $h = 0,005 \text{ m}^3/\text{kg}$.

$\cdot 10^3, \text{kg kg}$

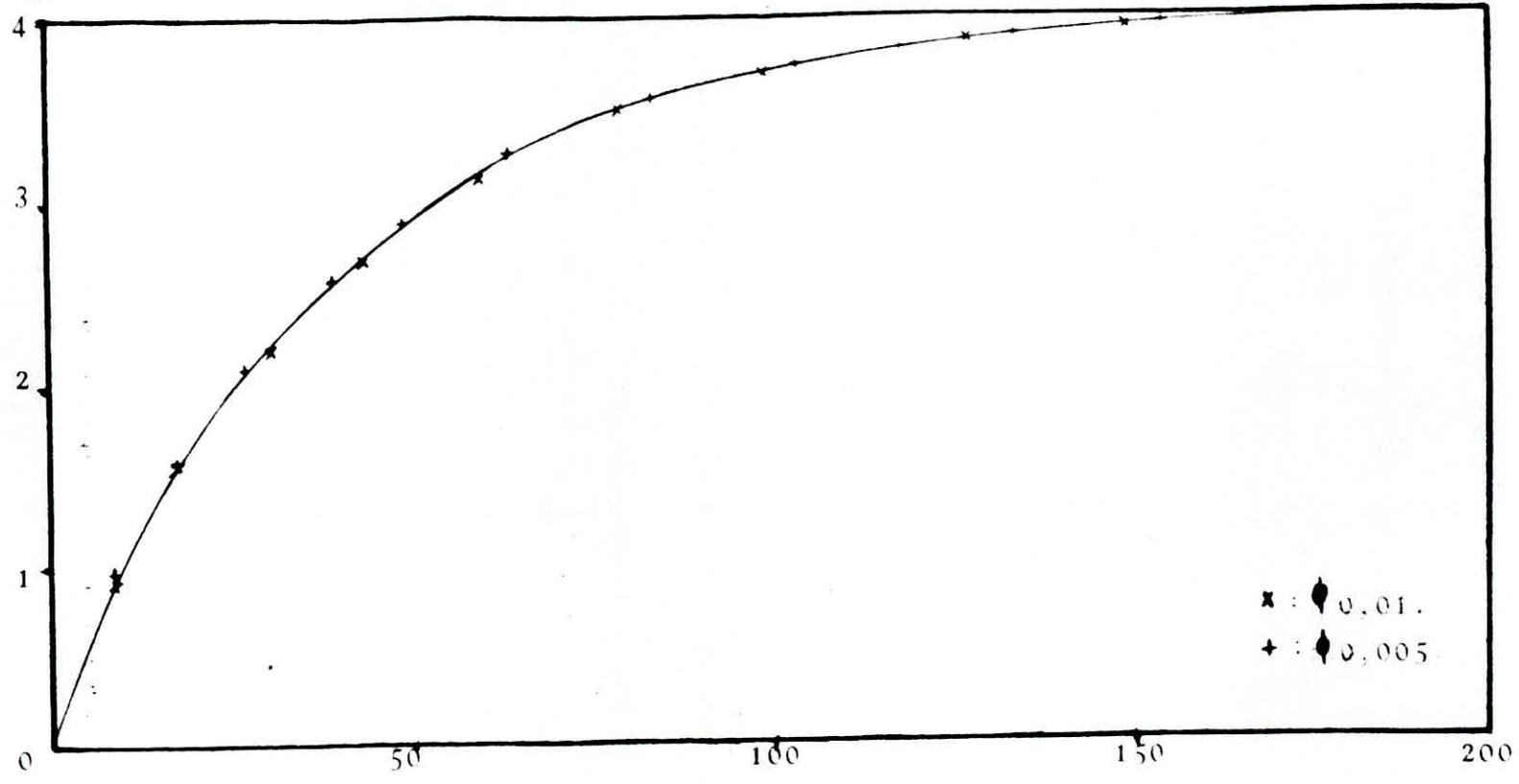


fig 14 : Representation graphique de la fonction standard ϕ .

par l'éther de pétrole est donnée par l'équation :

$$\bar{\Phi} = 1,004 - 0,973.e^{-0,0125.t} \quad |50|$$

Les coefficients de cette équation sont les moyennes arithmétiques de ceux des équations 48 et 49.

La fonction standard $\bar{\Phi}$ peut être utilisée pour déterminer la relation $C=f(t)$, pour un hydromodule quelconque. Pour cela, il y a deux façons de procéder :

1-Si l'on dispose des données C_e et C_o , on peut calculer le paramètre β et ensuite déterminer $C=f(t)$ suivant la méthode du paragraphe |3-2.

2-Si l'on ne dispose pas des données C_e et C_o , β peut être calculé à partir de la relation $\beta.h = \text{const}$, qui est valable pour les mêmes conditions opératoires, excepté l'hydromodule.

Nous avons tenté d'utiliser la fonction standard pour retrouver $C=f(t)$, pour l'hydromodule 0,007, par les deux méthodes décrites ci-dessus.

||-1-4-Détermination de $C=f(t)$ à partir de la fonction standard

||-1-4-1-Cas où les données C_e et C_o sont connues

A partir des valeurs expérimentales obtenues pour l'hydromodule 0,007 (tableau 6), nous avons déterminé l'équation suivante :

$$10^3 \times C_{0,007} = 3,44 - 3,06.e^{-0,054.t} \quad |51|$$

Cette dernière équation est représentée graphiquement sur la figure 15. Les concentrations de pipéritone C_e et C_o déterminées expérimentalement sont :

$$C_e = 3,43 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg} \quad \text{et} \quad C_o = 4,38 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg.}$$

Dans ce cas: $\beta = \frac{C_e}{C_o - C_e} = 3,6105.$

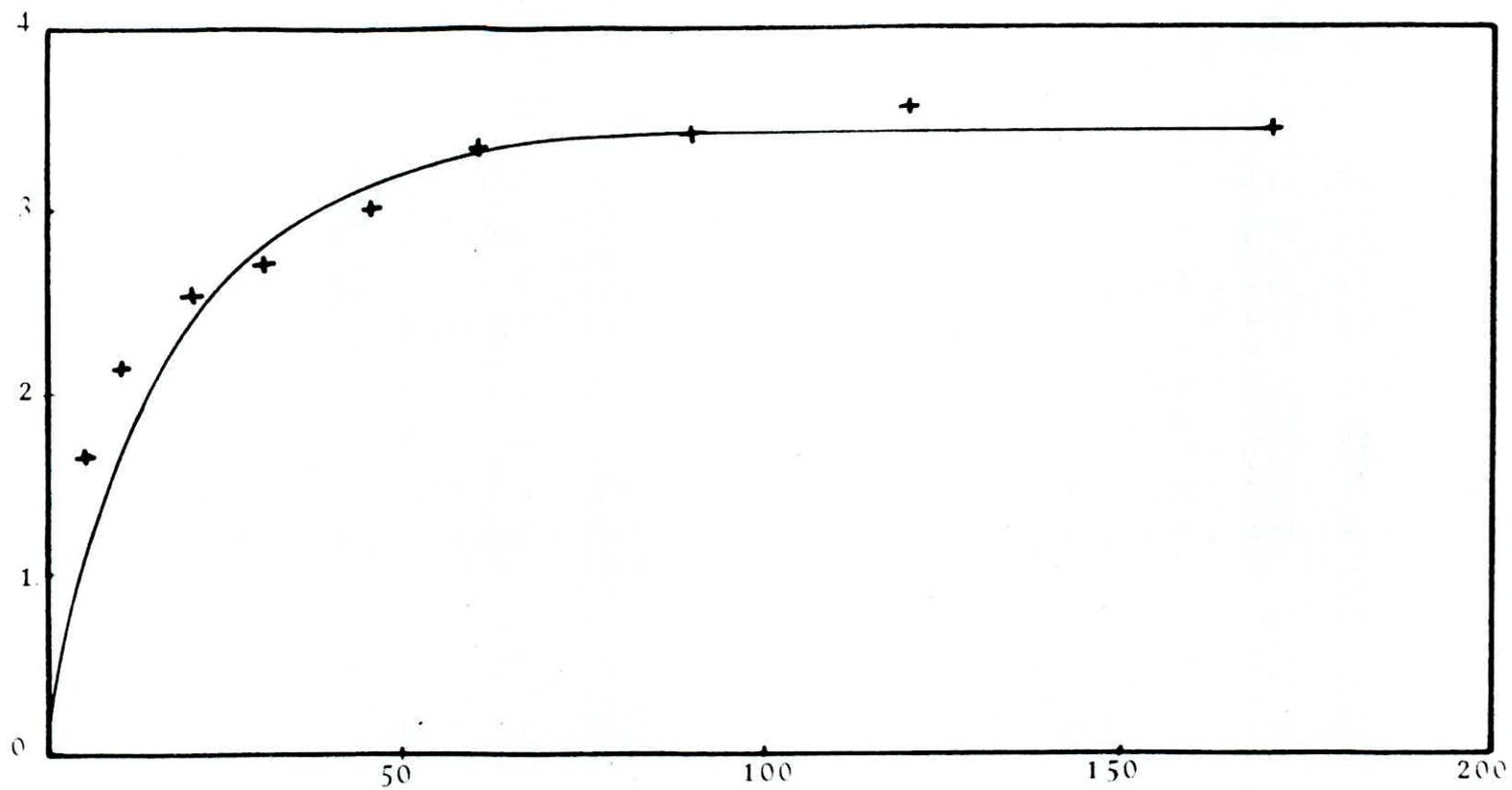


fig 15 : Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps ,determinée expérimentalement pour $h=0,007$.

En utilisant cette dernière valeur de β et la relation 50 et en suivant la procédure décrite au paragraphe | -3-2 , on obtient pour $C=f(t)$ l'équation suivante:

$$10^3 \times C_{0,007} = 3,44 - 3,00 \cdot e^{-0,0522 \cdot t} \quad | 52 |$$

Pour comparer les équations 51 et 52, nous avons calculé l'erreur relative sur leurs coefficients :

$$DA = \frac{3,44 - 3,44}{3,44} = 0 \%$$

$$DB = \frac{3,06 - 3,00}{3,06} = 1,96 \%$$

$$Da = \frac{0,0540 - 0,0522}{0,0540} = 3,33 \%$$

Les faibles écarts entre les coefficients de l'équation déterminée expérimentalement et celle trouvée à partir de la fonction standard ϕ , montrent bien que cette dernière représente correctement l'allure réelle de la courbe cinétique d'extraction pour l'hydrômodule 0,007.

Sur la figure 16, nous avons tracé la courbe calculée à partir de l'équation 52 et placé les points expérimentaux. Nous remarquons que cette équation est une bonne courbe moyenne car l'erreur par rapport aux points expérimentaux est visiblement très faible, à l'exception des trois premiers points pour lesquels la concentration en pipéritone est faible et donc l'erreur sur le dosage IR est assez importante.

|| -1-4-2- Cas où les données C_e et C_0 ne sont pas connues

Dans ce cas, on estime la constante $\beta \cdot h$ pour les essais qui ont servi à la détermination de ϕ :

$$\beta \cdot 0,01 = 0,023 \quad \text{et} \quad \beta \cdot 0,005 = 0,018.$$

$C \cdot 10^3, \text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$

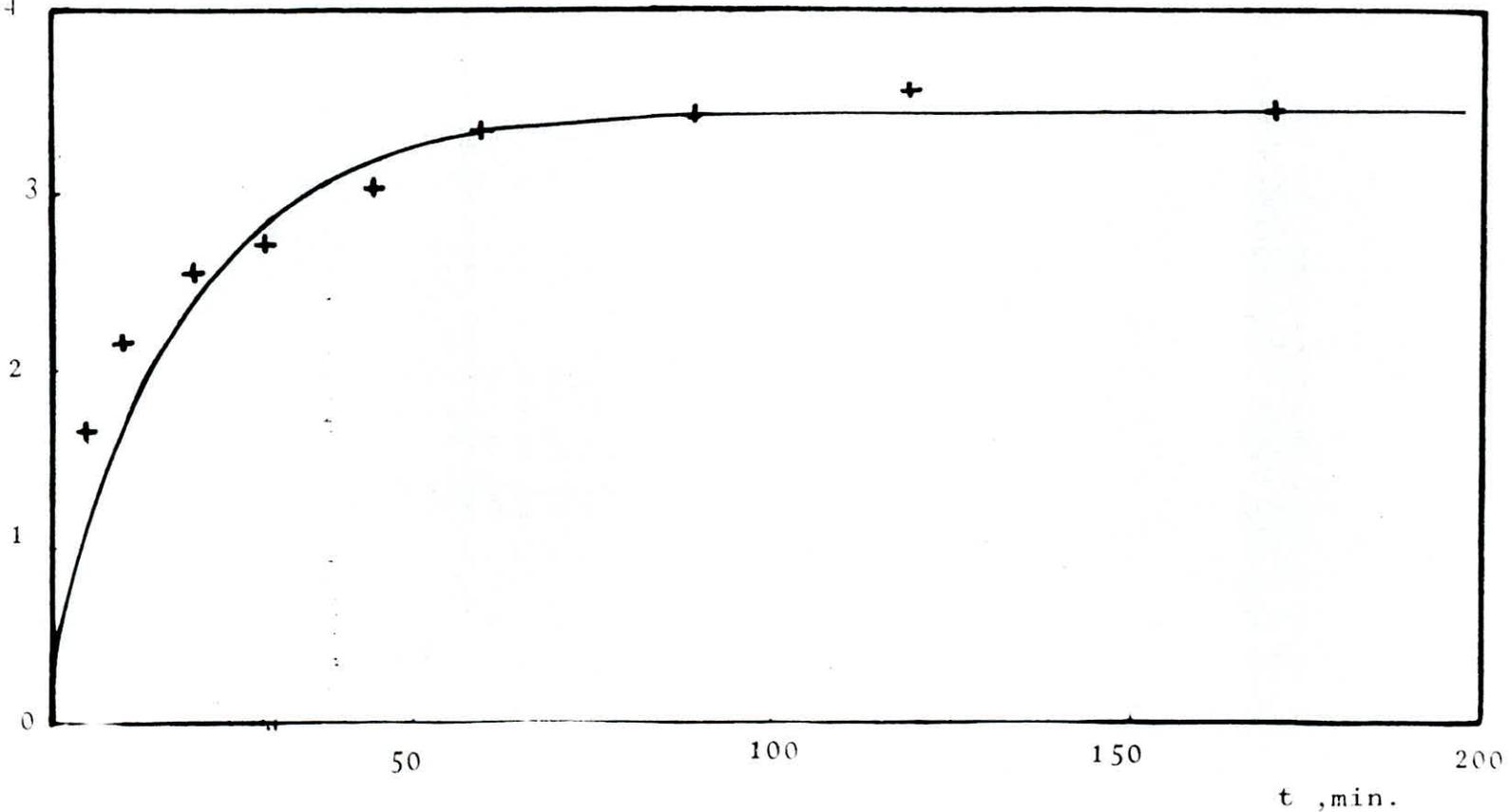


fig 16 : Variation de la concentration de pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps ,calculée à partir de la fonction standard dans le cas où les données C_o et C_e sont connues , pour $h=0,007 \cdot \text{m}^3/\text{kg}$.

On peut donc approximer: $\beta \cdot h = 0,02$.

Le paramètre β correspondant à l'hydromodule 0,007 est donc égal à 2,857.

A partir de ϕ et de β , nous avons déterminé, comme précédemment, l'équation $C=f(t)$ pour l'hydromodule 0,007, qui est :

$$10^3 C_{0,007} = 3,36 - 2,99 \cdot e^{-0,0446 \cdot t} \quad |53|$$

Pour comparer l'équation trouvée expérimentalement et celle calculée à partir de ϕ , nous avons estimé l'erreur relative sur les coefficients. Ainsi :

$$DA=2,33\% \quad , \quad DB=2,99\% \quad \text{et} \quad Da=17,41\%.$$

On constate que l'erreur sur les coefficients est plus importante que celle trouvée dans le cas où les données C_e et C_o sont connues. Cependant, cette erreur reste acceptable. Ce résultat était attendu, car nous n'avons pas respecté l'une des conditions exigées pour l'utilisation de la fonction standard, en l'occurrence le même taux d'humidité de la plante. De ce fait, la valeur β n'est pas rigoureusement constante. La courbe calculée se situe alors légèrement en dessous des points expérimentaux, mais son allure suit de près ces derniers (fig.17).

A la vue des résultats obtenus, nous pouvons affirmer que la fonction standard 50, peut être utilisée avec succès pour la détermination de la concentration en pipéritone dans la phase liquide à l'instant t , lors de l'extraction de l'Artémisia judaïca L. par l'éther de pétrole pour n'importe quelle valeur de l'hydromodule, à condition que les autres paramètres du procédé soient constants. Il est à remarquer toutefois qu'une légère variation de l'humidité de la plante, rend nécessaire la

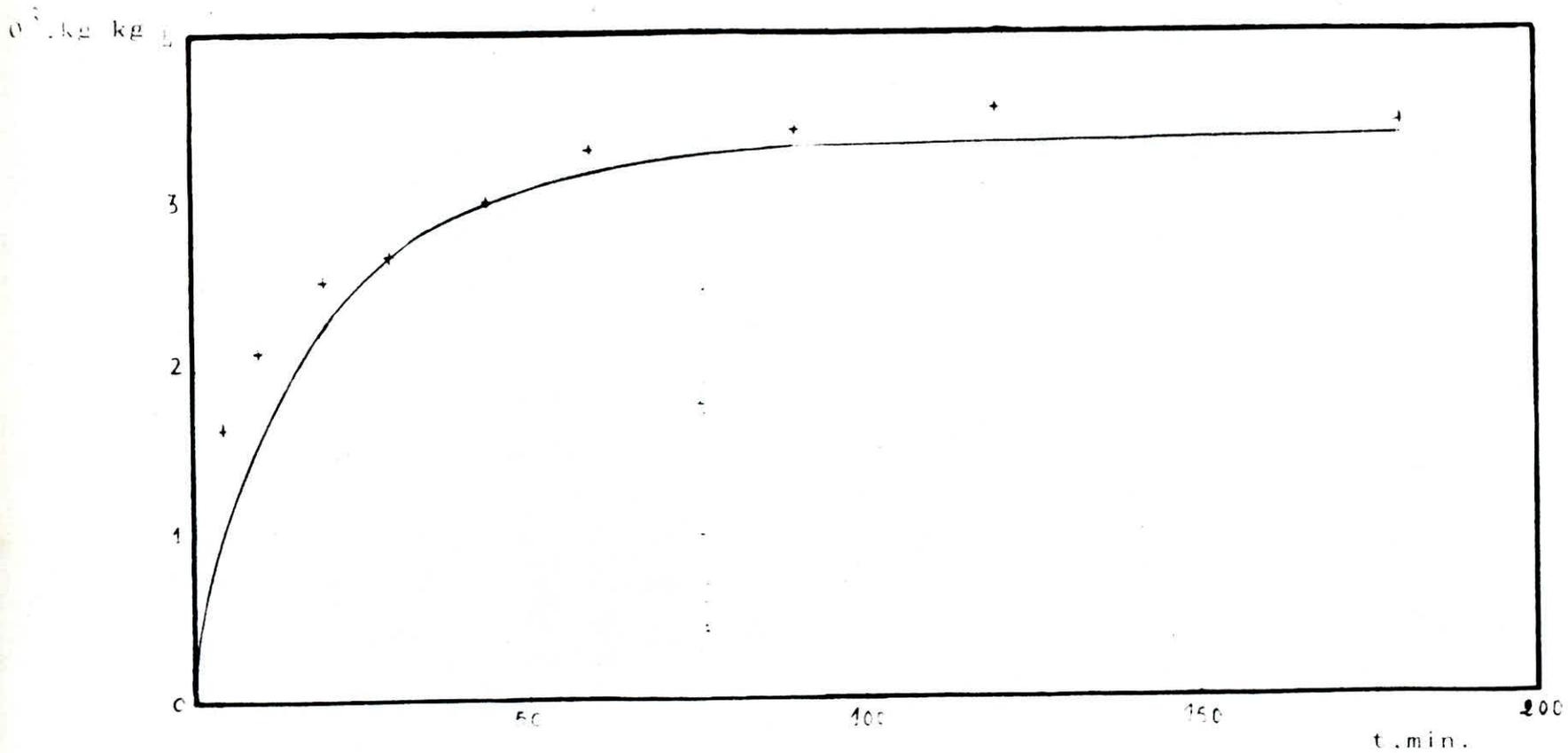


fig 17 : Variation de la concentration de pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps, calculée à partir de la fonction standard dans le cas où les données C_0 et C_e ne sont pas connues, pour $h=0.007\text{m}^3/\text{kg}$.

connaissance des données C_e et C_0 .

La détermination de la fonction standard ψ présente l'avantage important , qui consiste en la diminution du nombre d'expériences à réaliser , pour la mise en œuvre d'un procédé d'extraction.

||-2-Détermination de la fonction cinétique χ

Dans cette partie du travail, nous avons procédé à la détermination de la fonction cinétique, afin de vérifier son indépendance des conditions opératoires de l'extraction tels que le taux d'humidité de la plante, et la température (52).

||-2-1-Protocole expérimental

Nous avons effectué tout d'abord trois essais d'extraction, en utilisant pour chacun un échantillon représentatif de la plante de taux d'humidité différent, respectivement 12,5%, 10% et 4,75 % . Les autres paramètres ont été identiques pour tous les essais , à savoir : un hydromodule de $0,007 \text{ m}^3/\text{kg}$, une température de 20°C , une agitation de 200 tr/min et une durée d'extraction de 3 h.

Des prélèvements de volumes précis de la phase liquide ont été effectués à des intervalles de temps bien précis. Le dosage de la pipéritone par spectroscopie IR de l'ensemble des échantillons prélevés, nous a permis de suivre la variation de sa concentration dans la phase liquide au cours de l'extraction.

D'autre part , nous avons procédé à l'extraction de deux échantillons de la plante, de taux d'humidité respectivement 10 % et 4,75 %, à la température de 40°C . L'hydromodule, le degré d'agitation , la durée d'extraction et le protocole expérimental , étant les mêmes que précédemment.

Enfin , en utilisant respectivement les dispositifs expérimentaux des figures 9 et 10 , nous avons soumis à l'épuisement complet à 20°C , des échantillons de la plante de taux

- 1 -chauffe-ballon.
- 2 -ballon contenant le solvant chargé.
- 3 -statif.
- 4 -colonne vigreux.
- 5 -réfrigérant.
- 6 -colonne contenant la matière végétale dans le solvant.
- 7 -robinet de réglage du débit.

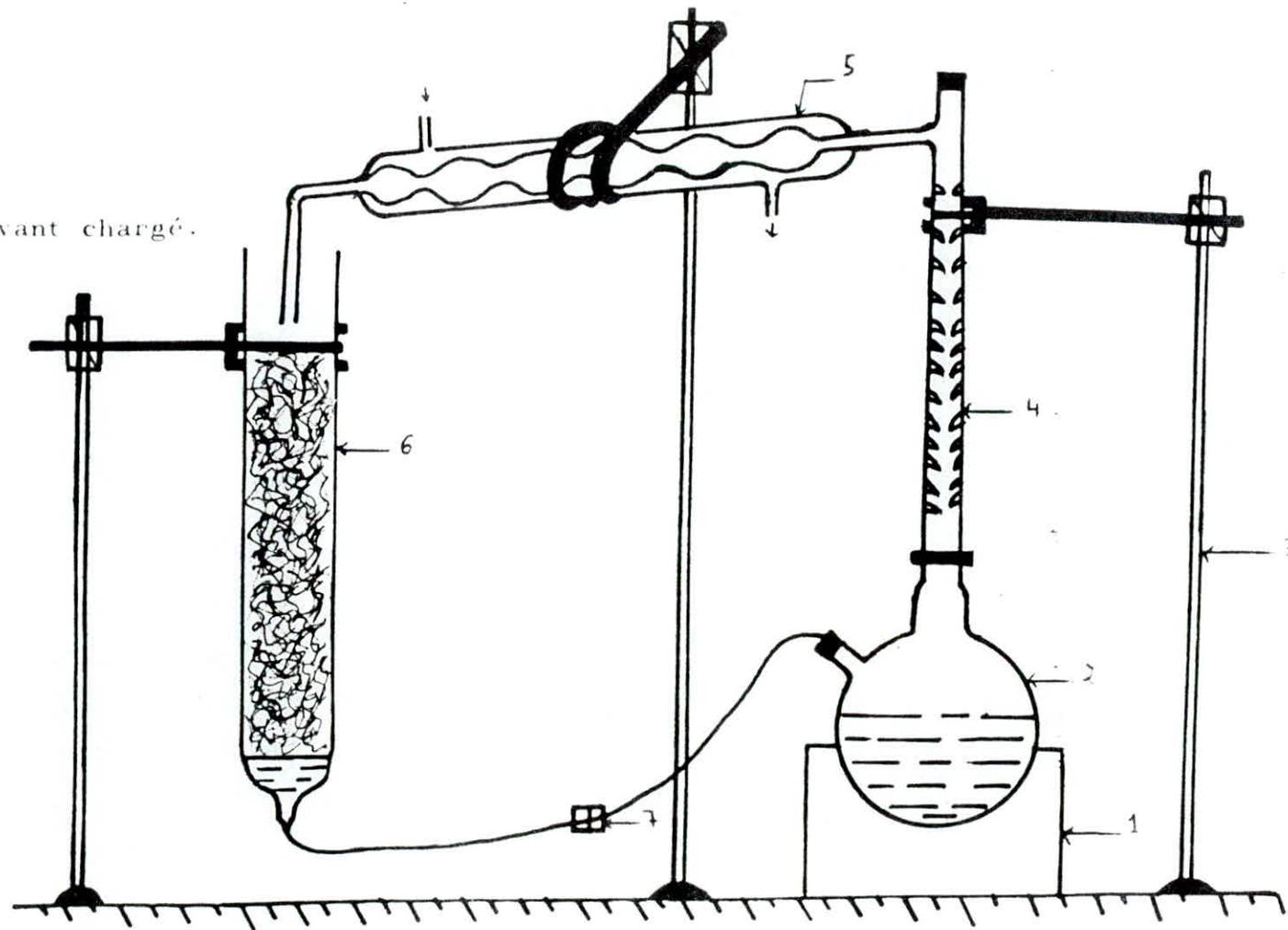


fig 9 : Appareillage d'extraction en continu à 20°C.

- 1-chauffe-ballon.
- 2-ballon contenant le solvant chargé.
- 3-statif.
- 4-colonne vigreux.
- 5-réfrigérant.
- 6-refrigérant à 20°C.
- 7-colonne à 40°C.
- 8-statif.
- 9-robot de réglage du débit.

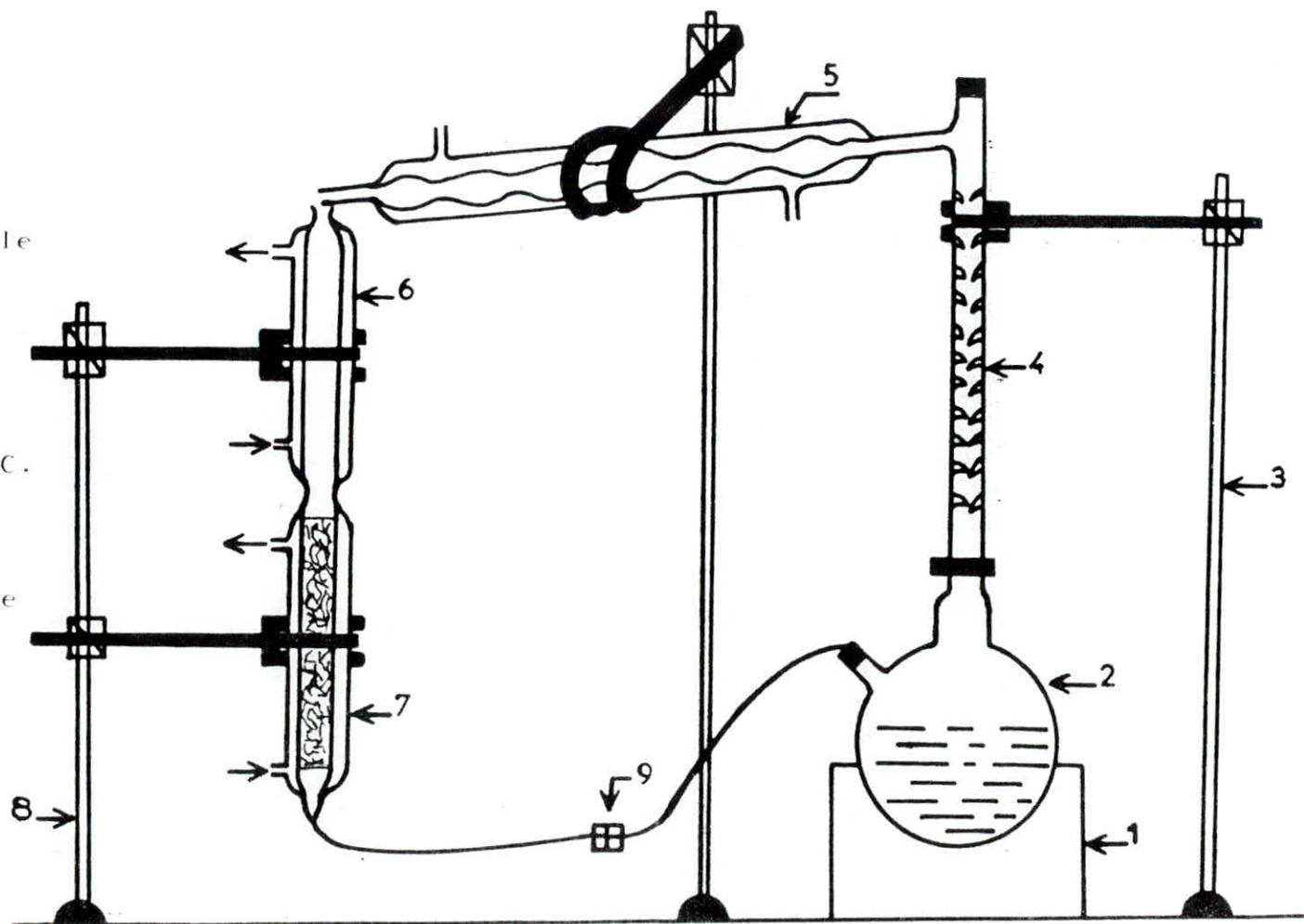


fig 10 : Appareillage d'extraction en continu à 40°C.

d'humidité 19,5 % ,12,5 % et 10 % ;et à 40°C ,des échantillons dont le taux d'humidité a été de 10 % et de 4,75 %. Le dosage de la pipéritone par spectroscopie IR des concrètes ainsi obtenues,nous a permis la détermination de C_0 ,pour les taux d'humidité et les températures sus-citées.

||-2-2-Résultats et discussion

Les résultats des essais effectués sont regroupés dans les tableaux 7 , 8 et 9 .

En utilisant les valeurs expérimentales obtenues pour la concentration de pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps,pour différents taux d'humidité et températures ,nous avons tracé les courbes cinétiques moyennes représentées sur les figures :15,18,19,20,21.Nous remarquons une particularité dans l'allure des courbes des essais d'extraction effectués à 40°C et à 20°C pour un taux d'humidité de 4,75 % (fig .20, 21, 19) .En effet ,la disposition des points expérimentaux suggère deux palliers.A notre avis ,le premier pallier pourrait correspondre à l'extraction de la pipéritone (c'est à dire de l'huile essentielle)contenue dans les poils sécreteurs superficiels de la plante. Ces derniers étant épuisés ,on observe un équilibre momentané dans la solution.Le deuxième pallier peut être attribué à l'extraction de l'huile essentielle contenue dans les glandes endogènes de la plante,devenues alors accessibles . L'hypothèse avancée s'applique aussi aux droites représentées à la figure 22,donnant la variation de C_0 en fonction du taux d'humidité H et de la température d'extraction. D'après cette dernière figure ,nous constatons que pour les humidités faibles et jusqu'à environ 10,5 %,l'épuisement complet

Tableau 7. Variation de la concentration en pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps et du taux d'humidité au cours de l'extraction de la concrète à 20°C.

H. %	12,50			10,00			4,75		
	C dosage IR, mg/ml	$h \cdot 10^3 \frac{m^3}{reel} \cdot kg$	$C \cdot 10^3 \frac{kg}{kg}$	C dosage IR, mg/ml	$h \cdot 10^3 \frac{m^3}{reel} \cdot kg$	$C \cdot 10^3 \frac{kg}{kg}$	C dosage IR, mg/ml	$h \cdot 10^3 \frac{m^3}{reel} \cdot kg$	$C \cdot 10^3 \frac{kg}{kg}$
5	0,10	7,45	1,42	0,22	7,40	1,64	0,12	7,43	0,80
10	0,25	7,36	1,84	0,29	7,34	2,14	0,19	7,36	1,40
15	—	—	—	—	—	—	0,25	7,29	1,82
20	0,30	7,27	2,84	0,35	7,23	2,54	0,29	7,21	2,09
30	0,41	7,18	2,94	0,38	7,12	2,71	0,34	7,14	2,44
43	—	—	—	—	—	—	0,42	7,07	2,97
45	0,42	7,09	2,98	0,43	7,00	3,02	—	—	—
50	—	—	—	—	—	—	0,40	7,00	2,80
60	0,48	7,00	3,33	0,40	6,80	3,32	0,49	6,93	3,40
75	—	—	—	—	—	—	0,51	6,86	3,50
90	0,47	6,91	3,25	0,50	6,77	3,40	0,55	6,79	3,80
120	0,47	6,82	3,17	0,53	6,66	3,55	0,66	6,71	4,44
180	0,43	6,73	2,89	0,53	6,55	3,43	0,68	6,64	4,52
240	0,50	6,64	3,32	—	—	—	—	—	—

Tableau 5 : Variation de la concentration de pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps et du taux d'humidité au cours de l'extraction de la concrète à 40°C.

H. %	10,00			4,75		
t, min	C dosage IR, mg/ml	$h \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ réel	$C \cdot 10^3 \text{ kg}/\text{kg}$	C dosage IR, mg/ml	$h \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{kg}$ réel	$C \cdot 10^3 \text{ kg}/\text{kg}$
5	0,19	7,46	1,42	0,35	7,43	2,57
10	0,23	7,39	1,70	0,33	7,32	2,39
15				0,39	7,25	2,86
20	0,31	7,31	2,24	0,43	7,18	3,11
30	0,33	7,24	2,38	0,48	7,11	3,43
40	—	—	—	0,54	7,04	3,77
45	0,36	7,17	2,58	—	—	—
50	—	—	—	0,57	6,97	3,99
60	0,42	7,10	2,98	0,58	6,89	3,98
75	—	—	—	0,58	6,82	3,94
90	0,40	7,03	3,44	0,50	6,75	3,97
120	0,55	6,06	3,83	0,65	6,68	4,37
180	0,64	6,80	4,30	0,71	6,61	4,71
210	—	—	—	0,74	6,54	4,84

Tableau 9 : Variation de $C_0 \times 10^3$ en fonction du taux d'humidité de la plante et de la température d'extraction .

H, % \ T, °C	19,50	12,50	10,00	4,75
20	3,01	4,06	4,38	—
40	—	—	4,44	5,85

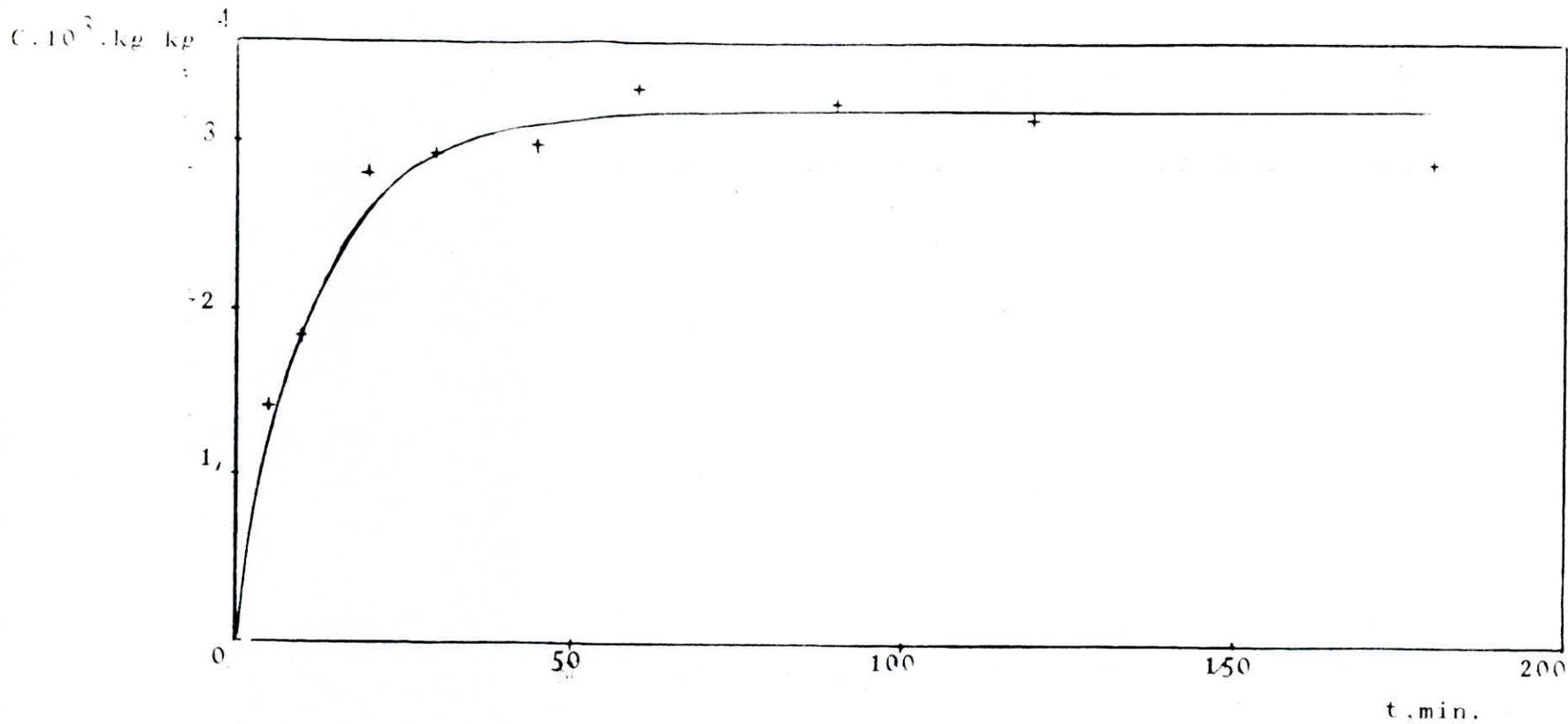


fig 18 :Variation de la concentration de pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps ($M=12,50\%$, $T=20^{\circ}\text{C}$).

$C \cdot 10^3, \text{kg kg}$

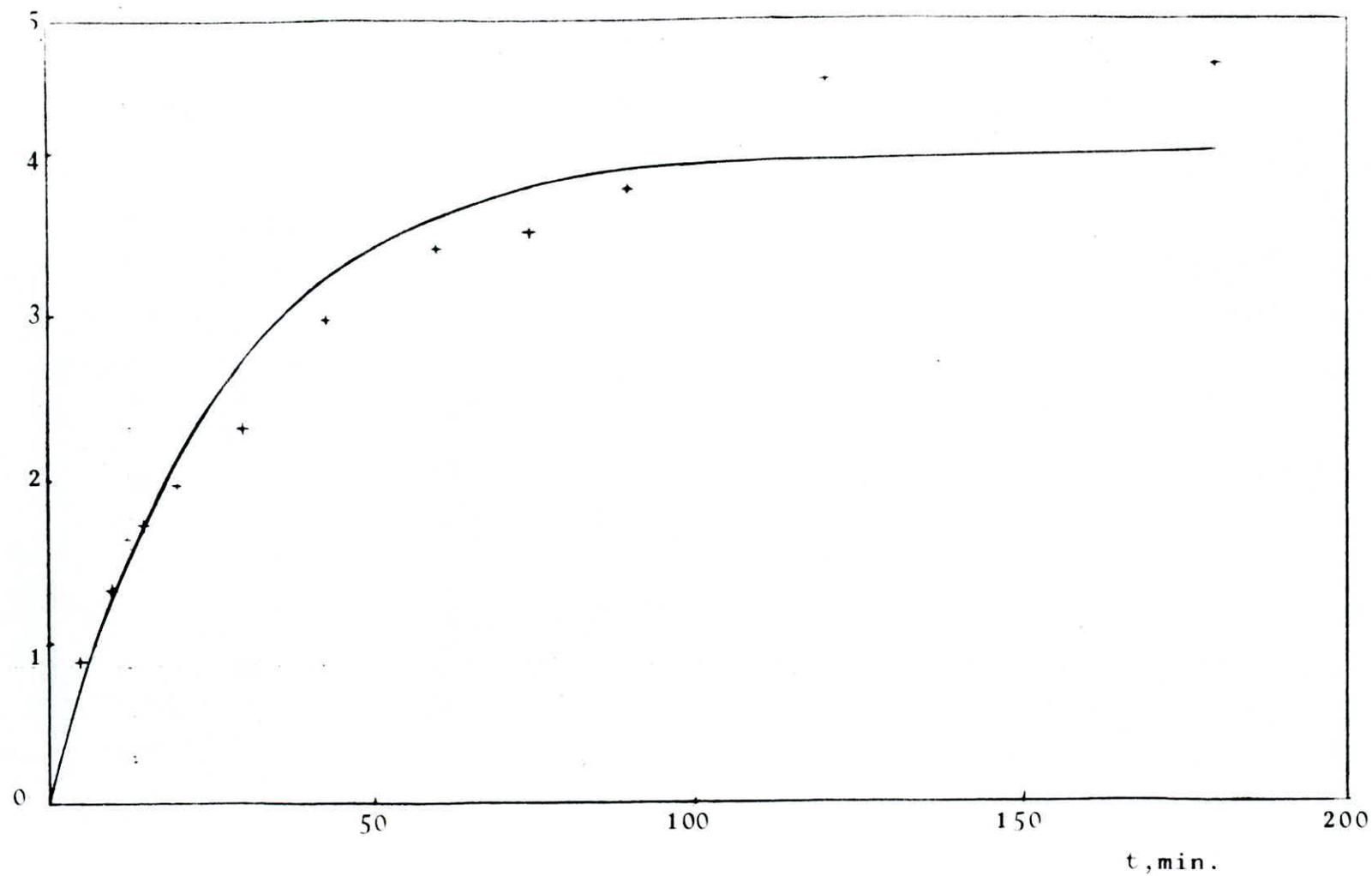


fig 10 : Variation de la concentration de pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps ($H=4,75 \%$, $T=20^{\circ}\text{C}$).

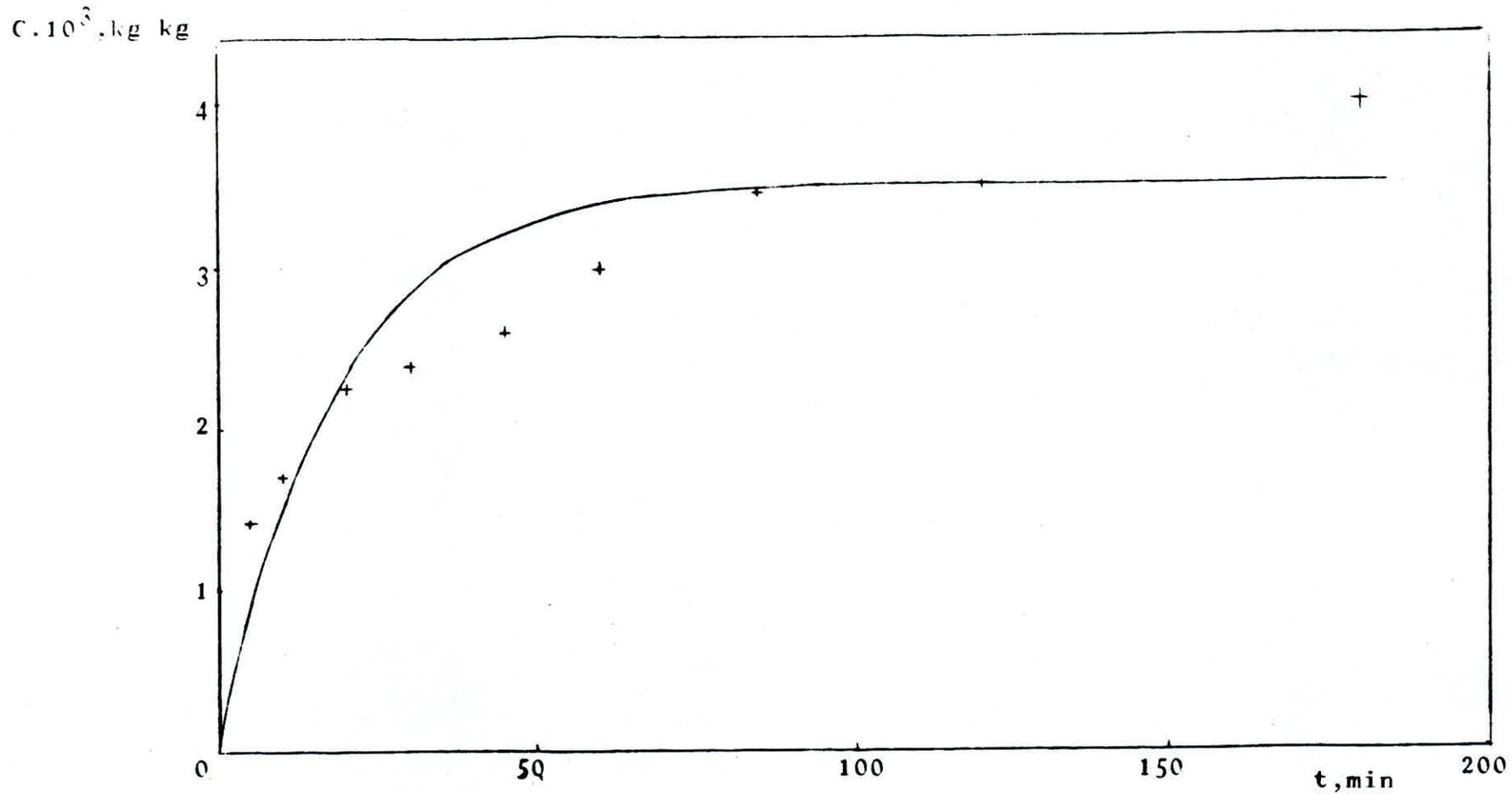


fig 20 : Variation de la concentration de pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps ($H=10,00\%$, $T=40^\circ\text{C}$).

$C \cdot 10^3, \text{kg/kg}$

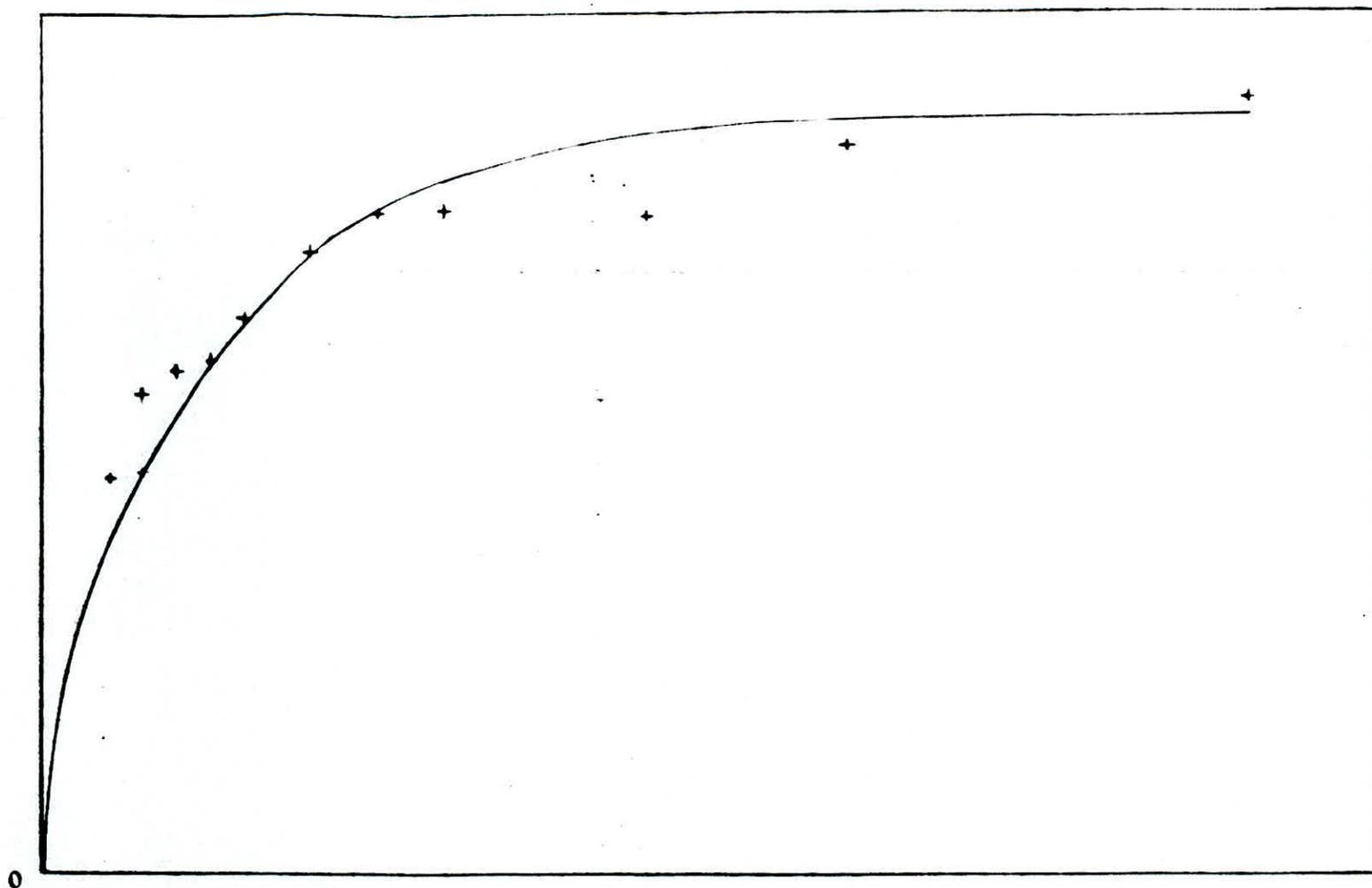


fig 21 : Variation de la concentration de pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps ($H=4,75 \%$, $T=40^\circ\text{C}$).

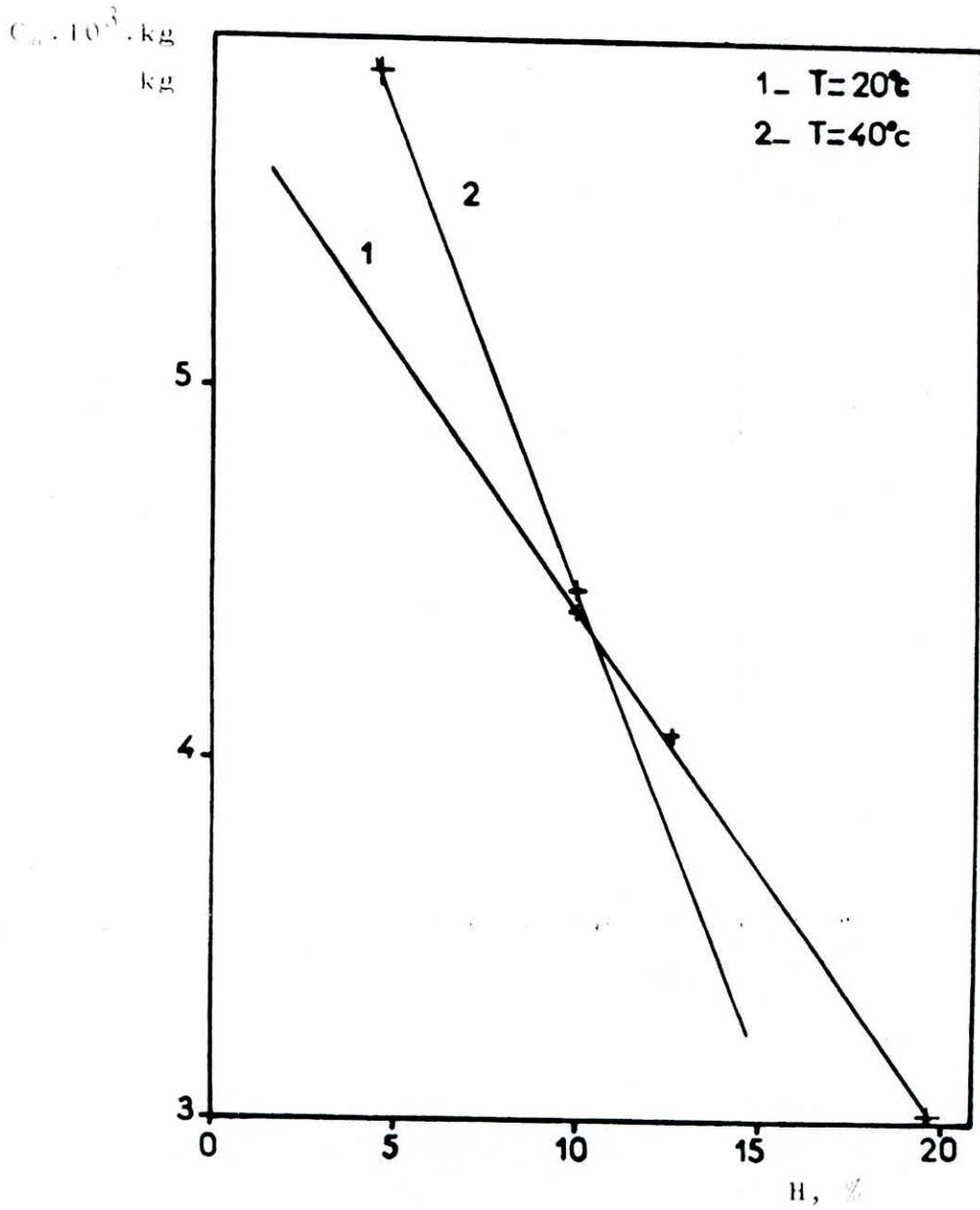


Fig 22: Variation de la concentration initiale de pipéritone en fonction du taux d'humidité et de la température.

à 40°C, donne un rendement meilleur en pipéritone que celui à 20°C. Cependant, pour une humidité supérieure à 10,5 %, le rendement n'est pas amélioré avec l'élévation de la température. Il serait donc profitable de travailler à 40°C, pour les humidités inférieures à 10,5 % et à 20°C, pour les humidités supérieures à cette valeur. De plus, nous constatons que lorsque l'humidité diminue, le rendement en pipéritone pour l'épuisement complet, augmente d'autant plus vite que la température est plus grande dans l'intervalle 20-40°C. Ceci est montré par la pente la plus raide pour la droite à 40°C. Ceci nous conduit à conclure qu'en combinant des conditions de température avoisinant 40°C et une humidité de la plante inférieure à 10,5 %, nous obtenons un rendement nettement meilleur.

||-2-3-Détermination des équations $C=f(t)$, $t_e=f(H)$ et $\bar{Y}=f(\bar{T})$

Pour chacune des courbes, représentées sur les figures 15, 18, 19, 20 et 21, nous avons établis, à partir des résultats expérimentaux, des équations du type : $C=A-B.e^{-a \cdot t}$. Les paramètres t_e et \bar{Y}_e à l'équilibre, dans chaque cas, ont été calculés à partir des équations 24 en prenant $b=10^{-3}$.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 10.

A la figure 23 est représentée graphiquement la relation $t_e=f(H)$ établie expérimentalement. Cette courbe peut être utilisée pour la détermination du temps d'équilibre, connaissant le taux d'humidité de la plante et prévoir donc la durée d'extraction.

A partir des temps d'équilibre, des équations $C=f(t)$, (tableau 10) et des valeurs de C_0 (tableau 9), nous avons

Tableau 10 : t_e , f_e et équations exprimant la variation de la concentration de chloritone dans la phase liquide en fonction du temps pour différents taux d'humidité de la plante :

T , °C	taux d'humidité H, %	equation de la courbe expérimentale : ($C \times 10^3 =$)	t_e , min	f_e
20	12,50	$C=3,20 - 3,00 \cdot e^{-0,0787 \cdot t}$	87,00	0,212
20	10,00	$C=3,44 - 3,06 \cdot e^{-0,054 \cdot t}$	125,75	0,215
20	4,75	$C=4,00 - 3,98 \cdot e^{-0,0382 \cdot t}$	180,70	0,224
40	10,00	$C= 3,50 - 3,40 \cdot e^{-0,0547 \cdot t}$	125,75	0,213
40	4,75	$C=4,60 - 3,80 \cdot e^{-0,0372 \cdot t}$	180,70	0,214

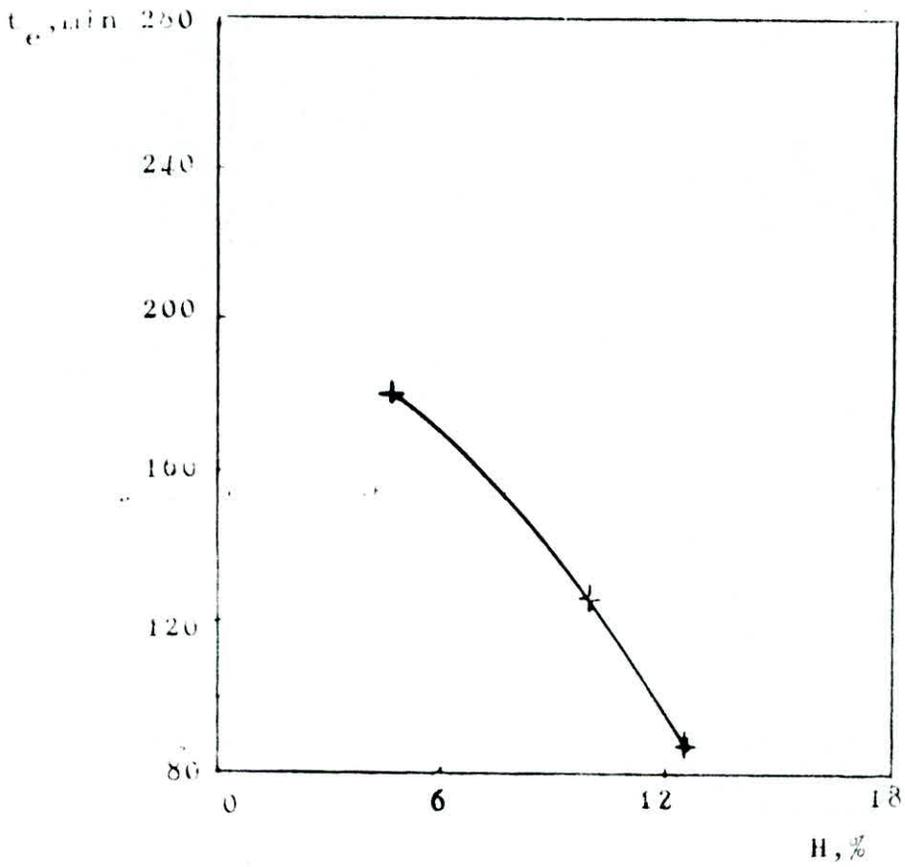


fig 23 : Représentation graphique de la relation entre le temps d'équilibre et le taux d'humidité de la plante.

calculé pour chacun des essais effectués à 20°C, les valeurs de \bar{t} et de γ à partir des équations 24 et 25. En plaçant ces points sur un même graphe $\gamma = f(\bar{t})$ (fig 24), nous constatons que l'ensemble des points dessinent une même courbe, qui peut être exprimée par l'équation :

$$\gamma = 0,213 + 0,787.e^{-6,89.t} \quad |54|$$

L'équation 54 est la fonction cinétique γ de l'extraction de l'*Artémisia judaïca* L. par l'éther de pétrole. Les résultats de cette étude montrent que cette fonction est indépendante du taux d'humidité H de la plante.

Pour vérifier l'invariance de γ en fonction de la température, nous avons calculé de la même façon les points $\gamma = f(\bar{t})$, pour les essais effectués à 40°C. En plaçant ces points sur un graphe représentant l'équation 54, on constate que l'allure de γ déterminée à 40°C, se confond avec celle obtenue à 20°C (fig.25). Ceci confirme que la fonction cinétique ne dépend pas de la température d'extraction.

Pour l'ensemble des essais effectués, nous avons calculé $C=f(t)$, à partir de γ et comparé ces équations avec celles établies à partir des résultats expérimentaux et nous avons estimé l'écart relatif pour chacun des coefficients (tableau 11). Nous avons constaté que cet écart relatif est faible. Donc ces équations $C=f(t)$ représentent bien les allures expérimentales. Nous pouvons maintenant affirmer que si l'on dispose des relations $\gamma = f(\bar{t})$ et $t_e = f(H)$, nous pourrions retrouver l'équation $C=f(t)$ pour n'importe quelles valeurs d'humidité de la plante et de températures d'extraction.

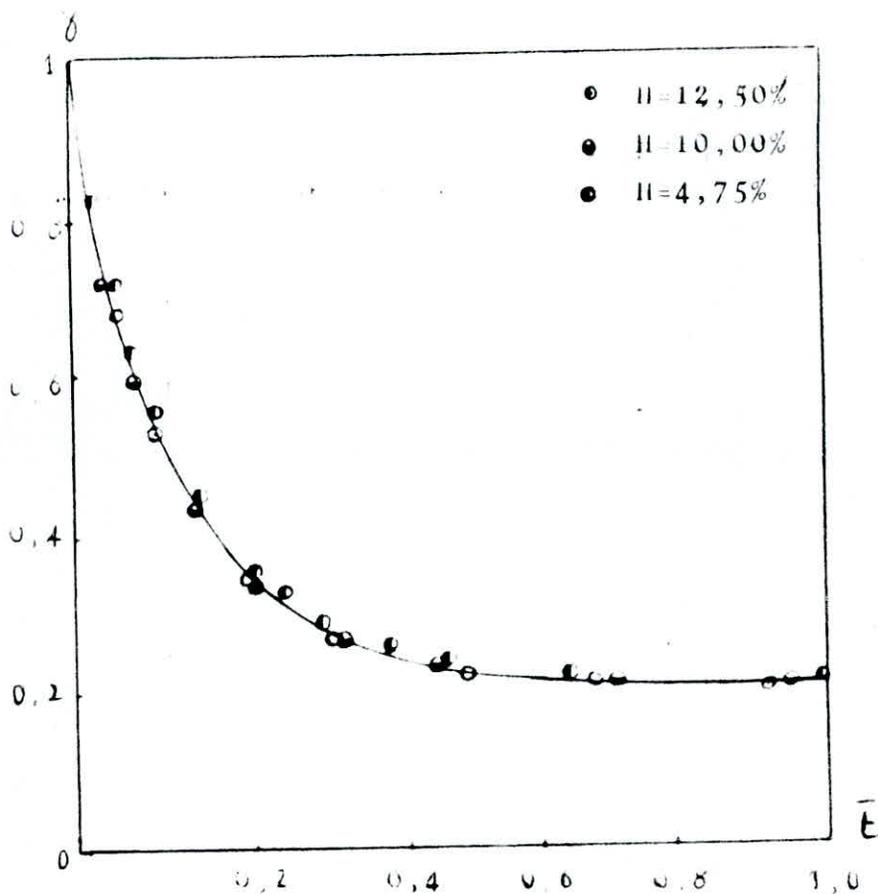


fig 24 : Représentation graphique de la relation entre la fonction cinétique et le temps relatif, à 20°C, pour différents taux d'humidité.

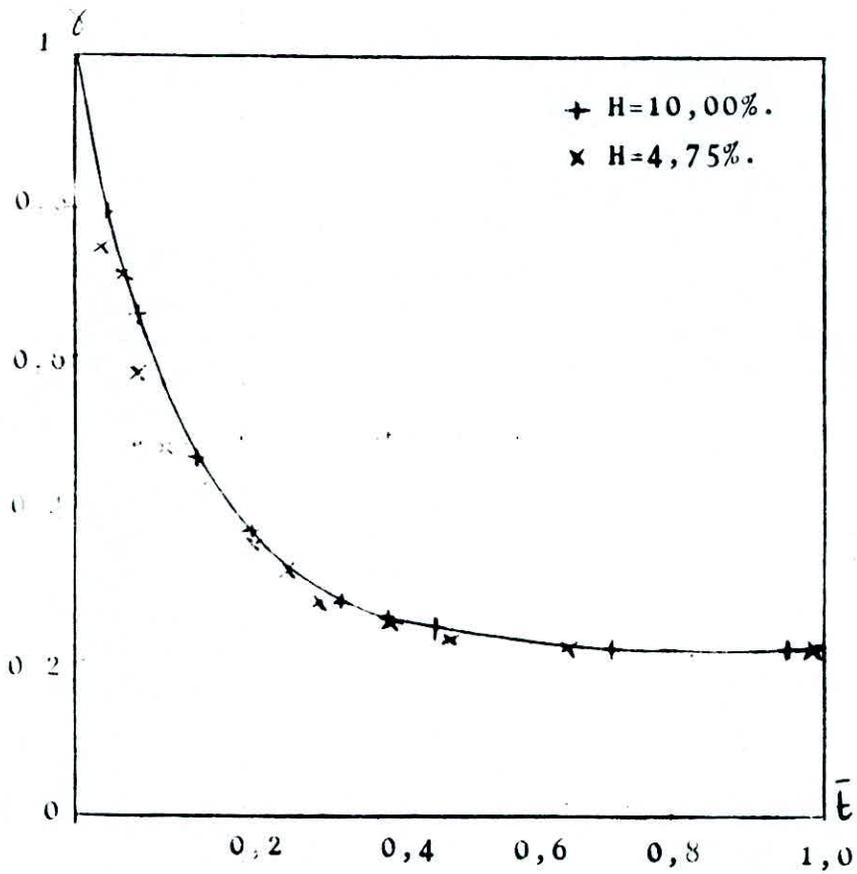


fig 25 : Représentation graphique de la relation entre la fonction cinétique et le temps relatif , à 40°C, pour différents taux d'humidité.

tableau 11: Comparaison des équations $C=f(t)$ déterminées expérimentalement et à partir de la fonction cinétique.

E	C	équation de la courbe expérimentale. ($C \times 10^3$)	équation dérivée à partir de γ ($C \times 10^3$)	erreur relative sur les coefficients		
				DA	DB	Dc
20	12,50	$C=3,20-3,06.e^{-0,0787t}$	$C=3,20-3,195.e^{-0,079.t}$	0,00	6,10	0,38
20	10,00	$C=3,44-3,06.e^{-0,054.t}$	$C=3,450-3,447.e^{-0,0547t}$	0,20	11,23	1,25
20	4,75	$C=4,00-3,98.e^{-0,0382.t}$	$C=4,053-4,050.e^{-0,0381t}$	1,31	1,73	0,07
40	10,00	$C=3,50-3,40.e^{-0,0547.t}$	$C=3,494-3,490.e^{-0,0547t}$	0,17	2,58	0,00
40	4,75	$C=4,60-3,80.e^{-0,0382.t}$	$C=4,604-4,600.e^{-0,0381t}$	0,09	17,30	2,36

CHAPITRE VII

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons procédé à l'extraction de la concrète de l'*Artémisia judaïca* L. par l'éther de pétrole et étudié l'influence du taux d'humidité de la plante, de la température d'extraction et de l'agitation, sur le rendement en concrète. Les résultats expérimentaux ont montré que la diminution du taux d'humidité, l'élevation de la température et l'agitation améliorent le rendement en concrète.

L'analyse qualitative par spectroscopie infra-rouge et par chromatographie en phase gazeuse a permis de constater la similitude de la composition de la partie volatile de la concrète et celle de l'huile essentielle et d'identifier la pipéritone comme étant leur constituant majeur.

En utilisant les possibilités qu'offre la spectroscopie infra-rouge pour le dosage des cétones dans un mélange, nous avons mis au point une méthode de dosage pour la pipéritone contenue dans la concrète de l'*Artémisia judaïca* L.. Ceci nous a permis de suivre l'évolution de la concentration de la pipéritone dans la phase liquide en fonction du temps au cours de l'extraction et d'entamer l'étude cinétique de cette extraction.

Afin de décrire le transfert de matière solide-liquide, nous avons déterminé deux des fonctions utilisées jusqu'à présent lors de l'extraction de solides d'origine minérale : la fonction standard et la fonction cinétique et testé la possibilité de leur application dans le cas de l'extraction par solvant de solides d'origine végétale.

Nous avons constaté que la fonction standard, déterminée pour un taux d'humidité de la plante constant, permet de retrouver, avec une précision suffisante la relation cinétique $C=f(t)$, pour n'importe quelle valeur de l'hydromodule.

Concernant la fonction cinétique, nous avons prouvé son invariance vis-à-vis de la température d'extraction et du taux d'humidité de la plante. Nous avons montré en outre, la possibilité d'établir les relations cinétiques $C=f(t)$, quelques soient les valeurs de la température d'extraction et du taux d'humidité de la plante, à condition que pour un hydromodule donné, la fonction cinétique soit connue.

Les résultats de l'étude cinétique nous ont permis de mettre en évidence, que la fonction standard et la fonction cinétique, peuvent être utilisées avec succès dans le domaine de l'extraction des solides d'origine végétale. La détermination de ces fonctions offre la possibilité de réduire le nombre d'essais lors des études préliminaires en vue de la mise en œuvre de l'extraction solide-liquide. Par ailleurs, ces deux fonctions permettent le calcul d'une troisième fonction: la fonction caractéristique, qui donne directement accès au calcul des réacteurs d'extraction. Ceci pourrait faire l'objet de travaux ultérieurs.

B I B L I O G R A P H I E

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - Beille L ,Précis de botanique pharmaceutique, 2ème édition revue et augmentée, Editions médicales Norbert Maloine, Paris, (1935).
- 2 - Harant H, Guide du naturaliste dans le midi de la France, Tome I, Editions Delachaux et Niestlé, Neuchâtel, (1983)
- 3 - Mahmoud Abbas Saleh, Volatile components of *Artémisia monosperma* and *Artémisia judaïca* growing in the Egyptian Deserts, Biochemical systematics and Ecology, Vol. 13, N° 3, pp. 265-269, (1985).
- 4 - El-Gadi A.A, Usages of some plants in Libyan folk-medicine, Tome II, Maison du livre national Benghazi, Tripoli, p. 9, (1989).
- 5 - Delanges Y , Les végétaux des milieux arides, Science et Découvertes, Editions Le Rocher, Monaco, (1988).
- 6 - Lator C.R, L'utilité des huiles essentielles pour les plantes désertiques, La parfumerie moderne, (1928-1929).
- 7 - Ozenda P, Flore du Sahara, 2ème édition revue et complétée du CNRS, pp. 441, 900, Paris, (1977).
- 8 - Bichari M, Projet de fin d'études, ENP, Algérie, (1989).
- 9 - Khafagy S.M, Seïf El-Din A.A, Jakupovic J, Zdero C, Bohlmann F, Glaucolide-like sesquiterpene lactones from *Artémisia judaïca*, Phytochemistry, Vol. 27, N° 4, pp. 1125-1128, (1988).

- 10 - Karawya M.S, Hifnawy M.S, El-Hawary S.S, Volatile oil of *Artemisia judaica* L., Proceedings of the VII^o international congress of Essential oil, Oct -7-11, pp.359-361,(1977).
- 11 - Maire R , Etude sur la flore et la végétation du sahara central :n^o3-Mission du Hoggar, Mémoire de la société de l'Afrique du nord.(1933).
- 12 - Ibn-El-Bitar, "Mophradat Ibn-El-Bitar", 3,4;75.
- 13 - Dawood El-Antaki, "Tazkaret Oli-El-Albar", 3^e ed.1, 202,(1923).
- 14 - Kaiser A, "The horticular Review of the Egyptian horticular Society", N^o.11,(1939).
- 15 - Saber A.H and Khafagy S.M.A, Proc. of the Pharm. Soc. of Egypt, 39(12),151,(1957).
- 16 - Khafagy S.M and Tosson S, Planta Medica, 10, 440, (1968).
- 17 - Galal E.E, Kandil A.A, Abdel Latif M, Kheder T and Khafagy S.M, Planta Medica, 25, 88, (1974).
- 18 - Saleh N.A.M, El-Negoumy S.I, Abd-Alla M.F, Abou-Zaïd M.M, Dellamonica G and Chopin, J. Phytochemistry .24, 201,(1985).
- 20 - Saleh N.A.M, El-Negoumy S.I, Abou-Zaïd M.M, Flavonoïds of *Artemisia judaica*.A. monosperma and A. herba-alba, Phytochemistry, Vol.26,N^o11, pp.3059-3064,(1987).
- 21 - Metwaly M.A, Jakupovic J, Youns M.I, Bohlmann F, Eudesmanolides from *Artemisia judaica*, Phytochemistry, Vol.24,N^o5,pp.1103-1104,(1985).
- 28 - Karawya M.S, Hifnawy M.S, El-Hawary S.S, A contribution to the study of the essential oil of *Artemisia judaica* L. growing in Egypt, Egypt. J. Pharm. Sci., 20, No. 1-4 , pp. 147 -152 (1979).

- 22 - Abdalla S.S, Abu-Zarga M,H, Effects of Cirsimaritin, a Flavone Isolated from *Artemisia judaica*, on Isolated Guinea-pig Ileum, *Planta Medica*, (1987).
- 23 - Eïd F.A, A Further Hydroperoxide from *Artemisia judaica*, *Pharmazie* 41,(1986).H.9
- 24 - Hamadi S, Projet de fin d'études, ENP, Alger,(1990).
- 25 - Roudnitska E, *Le Parfum, Que sais-je?*, Paris, (1980).
- 26 - Tatu H, *L'industrie moderne des parfums*, Ed. Baillière, Paris,(1932).
- 27 - Boutekdjiret C, Thèse de majister, ENP, Alger,(1990).
- 28 - Benyoussef M.E.H, Thèse de majister, ENP, Alger,(1990).
- 29 - Carré P, *Précis de technologie et de chimie industrielle*, Tome III, Ed.Librairie J.B.Baillière et fils, (1939).
- 30 - Scu-Salerno M, Blakeway J, La mousse de chêne, une base de la parfumerie, *Pour la science*, Mai 1987.
- 31 - Merad O, Projet de fin d'études, ENP, Alger, (1980).
- 32 - Naves Y .R, *Technologie des parfums naturels*, Masson, Paris, (1974).
- 33 - Leybros J, Frémeaux P, Opérations unitaires: extraction solide-liquide, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie et procédés chimiques*, J 2780,(1967).
- 34 - Bernard T, Primeau F, Bravo R, Gaset A, *Informations chimie* 298(10)1988.
- 35 - Boualiouamer A, Thèse de magister, USTHB, Alger, (1978).
- 36 - Wuithier P, *Raffinage et Génie Chimique* , Tome I, Ed. Technip, Paris,(1965).

- 37 - Gueorgiev E, Technologie des produits aromatiques et synthétiques, Plovdiv , pp.7-10, (1980).
- 38 - Audigié Cl, Principes des méthodes d'analyse biochimique, Tome I, Ed.Doïn, Paris, (1985).
- 39 - Browning D.R, Méthodes spectroscopiques. Masson, Paris,(1974).
- 40 - Allinger N.L, Cava M.P, De Jongh C, Johnson C.R, Chimie organique , Vol 1, Mc Graw-Hill,(1983).
- 41 - Silverstein R.M, Spectrometric identification of organic compounds, 2^eEd. John Wiley & Sons, New-York, (1967).
- 42 - Charchari S, Belabbes R, Dosage par spectroscopie infra-rouge du Camphre et de la Thuyone dans l'huile essentielle et dans la concrète d'Artémisia herba-alba Asso. EPPOS,N°3,Avril 1991.
- 43 - Mentzen B.F, Henniker C.J, Spectroscopies infra-rouge et Raman -9, Masson & Cie, Paris, (1974).
- 44 - Dimov N, Analyse organique, Ed.Technika, Sofia,(1980).
- 45 - Charchari S, Travaux en cours, ENP, Alger, (1991).
- 46 - Coulson J.M, Richardson J.F, Chemical engineering Unit operations SI Units, Vol.2, 3^e Ed.Pergamon Press, (1978).
- 47 - Mc Cabe, Smith and Harriot, Unit operations of chemical engineering, Forth Ed.,International Student Ed, Mc Graw-Hill,(1985).
- 48 - Mintchev A, Tendances actuelles de la production des produits aromatiques naturels, Editions de l'Institut Supérieur de technologie alimentaire, Plovdiv,(1986).

- 48 - Schwartzberg H.G, Treybal R.E, Ind.Eng.Chem.Fundamentals, N°1,(1968).
- 49 - Barker J.J, Treybal R.E, J.Am. Inst. Chem. Eng.,6,(1960).
- 50 - Niddlman S, J. Am. Inst. Chem. Eng., II,(1965).
- 51 - Andrei D, Mintchev and Minkov S.R, Use of the kinetic function in extraction of solids, Bulletin de la société chimique Beograd, 49(2) 25-29, (1984).

A N N E X E S

ANNEXE I

DETERMINATION DU TAUX

D'HUMIDITE

Pour le faire, il faut se munir de l'appareil de DEAN & STARR. Le réactif utilisé est le xylène ou le toluène. Nous procédons de la manière suivante:

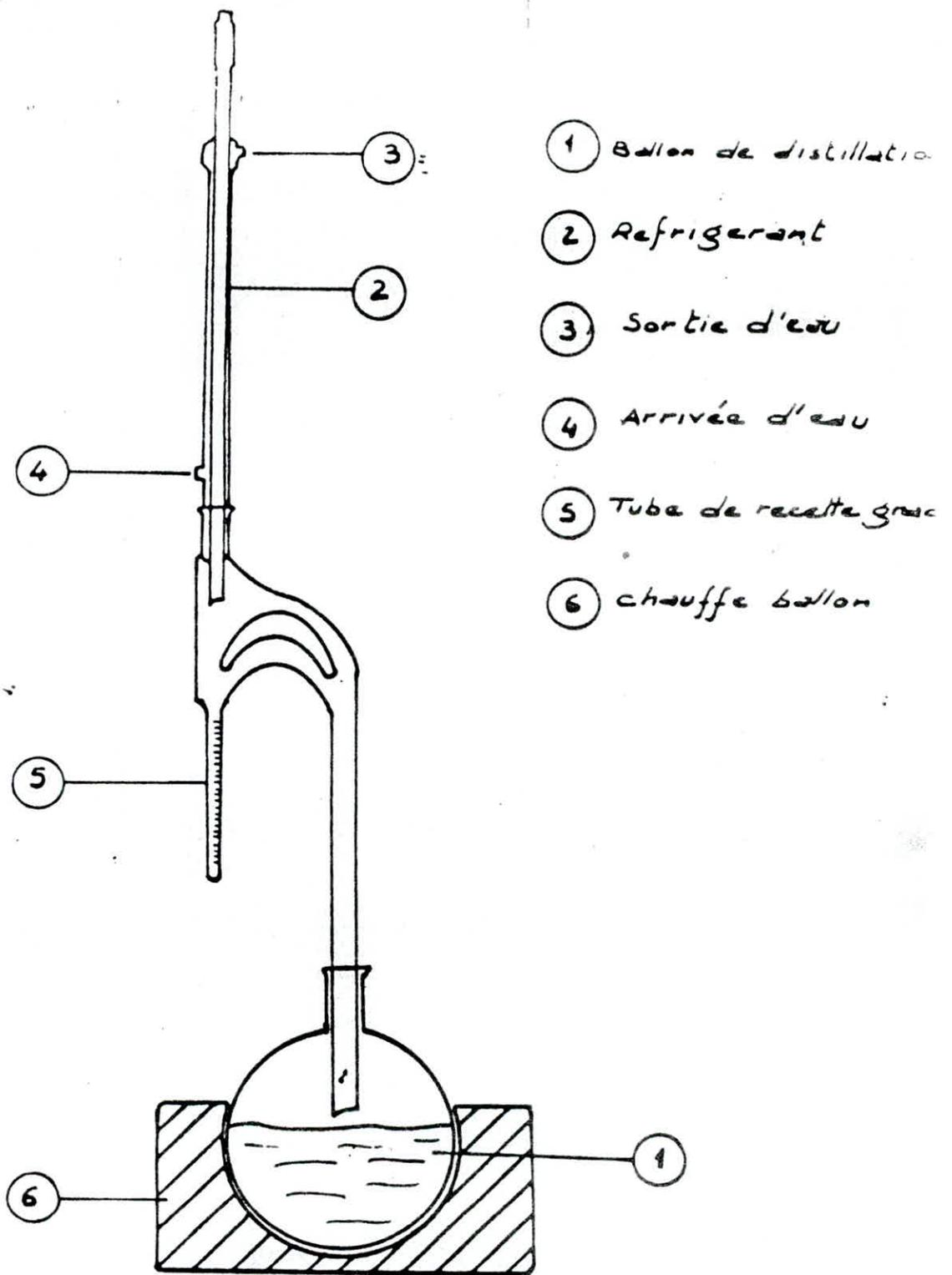
Dans un ballon de 500 millilitres, nous introduisons 20 à 30 grammes (20.01gramme) de matière végétale. Nous versons ensuite 200millilitres de xylène dans le ballon, que nous surmontons d'un réfrigérant muni d'un récipient gradué. Ensuite nous portons à reflux (2 à 3 gouttes par seconde) jusqu'au moment où le niveau d'eau reste constant et le solvant surnageant l'eau dans le récipient devient limpide, à la fin de l'opération, nous augmentons le chauffage dans le but de récupérer toutes les gouttes d'eau déposées sur les parois du réfrigérant; après refroidissement le volume d'eau est noté et le taux d'humidité est calculé par l'expression:

$$H = \frac{V \times 0.998}{G} \times 100$$

où H : représente le taux d'humidité (%)

V : représente le volume d'eau (millilitres)

G : représente la masse de matière végétale (grammes)



APPAREIL DE DEAN ET STARCK

A N N E X E I I

D O S A G E P A R S P E C T R O S C O P I E

I N F R A - R O U G E

PERKIN-ELMER 983

DATE

SAMPLE

OPERATOR

REPLOTTED SPECTRUM

SCAN MODE 4
NOISE FILTER 1
RESOLUTION 3.0
ORDINATE MODE ABS
RANGE 1690.0-1650.0
ABSOL. SCALE 3.00

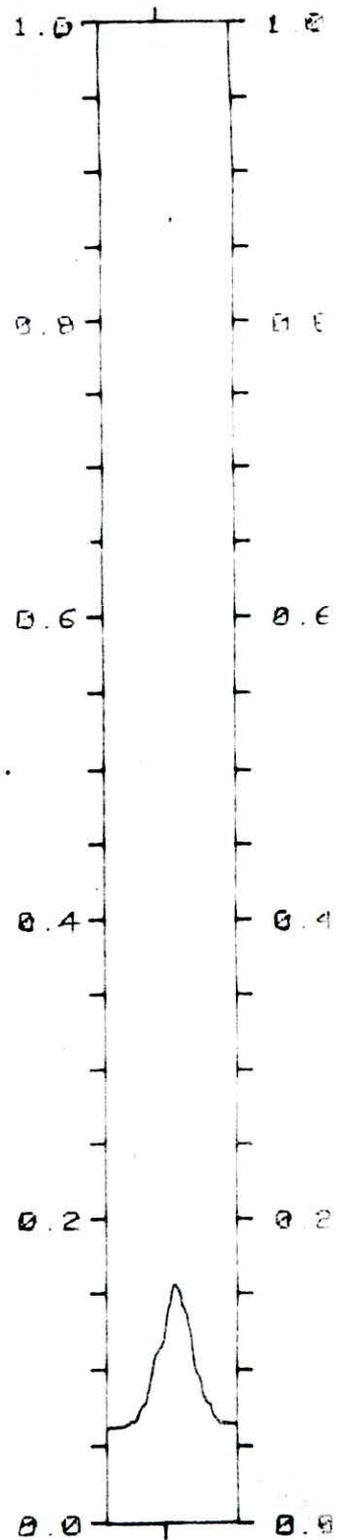
PEAK AREA

BASE 1 1665.5
PEAK 0000.0
BASE 2 1665.5
SLOPE 220.30
OFFSET .00000



1675

Solution à 1mg/ml.



1675

Solution à 5 mg/ml.

Droite d'étalonnage.

H=10,00%, h=0,005 m³/kg, T=20°C.

	SAMP	PATH	CONC		SAMP	PATH	CONC
5'	005	.00500	.22654	60'	060	.00500	.50953
	005	.00500	.24642		060	.00500	.47694
	005	.00500	.20826		060	.00500	.56995
	005	.00500	.22893		060	.00500	.52543
	010	.00500	.20429		060	.00500	.45230
	010	.00500	.31875		060	.00500	.50953
	010	.00500	.29411		090	.00500	.66057
	010	.00500	.22178		090	.00500	.76868
	010	.00500	.26629		090	.00500	.76868
	010	.00500	.27901		090	.00500	.73688
10'	010	.00500	.33545	90'	090	.00500	.69475
	010	.00500	.29576		090	.00500	.77027
	010	.00500	.23131		090	.00500	.71303
	010	.00500	.27821		090	.00500	.73767
	010	.00500	.26152		090	.00500	.72496
	010	.00500	.35373		090	.00500	.72575
	010	.00500	.27583		091	.00500	.70588
	020	.00500	.44117		092	.00500	.66136
	020	.00500	.51430		093	.00500	.65739
	020	.00500	.41096		094	.00500	.68123
20'	020	.00500	.45627	095	.00500	.75596	
	020	.00500	.49841	090	.00500	.71224	
	020	.00500	.48887	120	.00500	.69793	
	020	.00500	.45786	120	.00500	.72178	
	020	.00500	.45389	120	.00500	.67011	
	020	.00500	.47535	120	.00500	.72655	
	020	.00500	.47615	120	.00500	.69554	
	030	.00500	.50715	120	.00500	.67249	
	030	.00500	.51828	120	.00500	.70747	
	030	.00500	.45071	120	.00500	.66534	
30'	030	.00500	.51351	121	.00500	.71462	
	030	.00500	.53020	122	.00500	.64546	
	030	.00500	.48807	123	.00500	.65898	
	030	.00500	.44992	124	.00500	.75198	
	030	.00500	.48012	125	.00500	.66613	
	030	.00500	.48410	126	.00500	.70826	
	060	.00500	.46740	180	.00500	.88076	
	060	.00500	.45945	180	.00500	.86406	
	060	.00500	.54372	180	.00500	.86248	
	060	.00500	.50397	180	.00500	.85373	
60'	060	.00500	.49364				
	060	.00500	.50079				
	060	.00500	.54054				
	060	.00500	.54054				

$T=20^{\circ}\text{C}$, $H=10,00\%$, $h=0,01\text{ m}^3/\text{kg}$.

	SAMP	PATH	CONC		SAMP	PATH	CONC
5'	005	.00500	.14954	90'	090	.00500	.40935
	005	.00500	.15371		090	.00500	.40517
	005	.00500	.16791		090	.00500	.33249
10'	010	.00500	.32497		090	.00500	.25480
	010	.00500	.37510		090	.00500	.32080
	010	.00500	.31411		090	.00500	.33249
20'	010	.00500	.25480		090	.00500	.40601
	020	.00500	.32080		090	.00500	.38847
	020	.00500	.28622		090	.00500	.32832
	020	.00500	.34419		090	.00500	.39933
	020	.00500	.40100		090	.00500	.45530
	020	.00500	.36257		090	.00500	.46190
	020	.00500	.40100		090	.00500	.40183
	020	.00500	.34419		090	.00500	.38429
	020	.00500	.30659		090	.00500	.33503
	020	.00500	.36591	002	.00500	.41436	
30'	030	.00500	.32748	120'	002	.00500	.44026
	030	.00500	.33500		002	.00500	.37677
	030	.00500	.35588		002	.00500	.39014
	030	.00500	.33500		002	.00500	.35839
	030	.00500	.39933		002	.00500	.41436
	030	.00500	.40350		002	.00500	.39191
	030	.00500	.37092		002	.00500	.48621
	030	.00500	.45112		002	.00500	.49791
	030	.00500	.30659		002	.00500	.42857
	030	.00500	.28404		002	.00500	.49791
	045	.00500	.35004		002	.00500	.42940
	045	.00500	.35505		003	.00500	.61715
45'	045	.00500	.39431	180'	003	.00500	.59732
	045	.00500	.38095		003	.00500	.56841
	045	.00500	.38429		003	.00500	.70091
	045	.00500	.42102		003	.00500	.71679
	045	.00500	.37426		003	.00500	.66750
	060	.00500	.47702		003	.00500	.66666
	060	.00500	.44110		003	.00500	.53049
60'	060	.00500	.52365	003	.00500	.65331	
	060	.00500	.41667	003	.00500	.60651	
	060	.00500	.47451	003	.00500	.55054	
	060	.00500	.48287	003	.00500	.62489	
	060	.00500	.50710	003	.00500	.56474	
	060	.00500	.45614	003	.00500	.52213	
				003	.00500	.58226	

H 12.50% , h 0.007 m³/kg, T 20°C.

Solution	SAMP	PATH	CONC		SAMP	PATH	CONC		
10'	001	00500	4.9783	15'	045	00500	27919		
	002	00500	4.9766		045	00500	27157		
	003	00500	4.9459		050	00500	56292		
	040	00500	28480	60'	050	00500	47972		
	040	00500	25920		060	00500	43049		
	040	00500	25096		060	00500	49184		
	040	00500	25279		060	00500	49097		
	20'	015	00500	21249	90'	060	00500	47527	
		015	00500	13921		060	00500	45246	
		015	00500	19589		090	00500	52665	
015		00500	12731	090		00500	48452		
30'		020	00500	25004	120'	090	00500	48575	
		020	00500	16501		090	00500	47169	
		020	00500	21982		090	00500	46891	
		020	00500	18867		090	00500	42715	
		40'	020	00500	25079	180'	090	00500	45257
			020	00500	36636		090	00500	52114
	020		00500	46085	090		00500	46090	
	020		00500	42233	090		00500	50375	
	50'		020	00500	46275	240'	090	00500	43231
			020	00500	46711		090	00500	51857
020			00500	33787	090		00500	39567	
020			00500	29659	090		00500	46345	
60'			030	00500	44699	300'	090	00500	39659
			030	00500	31864		090	00500	36211
		030	00500	52024	090		00500	44147	
		030	00500	53031	090		00500	37011	
		70'	030	00500	43972	400'	090	00500	47024
			030	00500	21597		090	00500	41394
	030		00500	25545	090		00500	43536	
	030		00500	29119	090		00500	53482	
	80'		045	00500	27000	440'	090	00500	50040
			045	00500	40499		090	00500	51749
045			00500	21702	090		00500	44515	
045			00500	44922	090		00500	53300	
90'			045	00500	29182	480'	090	00500	50933
			045	00500	44971		090	00500	45154
		045	00500	42731					
		045	00500	42480					
			045	00500	32180				

H=10.00% , h=0.007 m³/kg, T=20°C.

SAMP	PATH	CONC
005	.00500	.16010
005	.00500	.21436
005	.00500	.21131
005	.00500	.26789
005	.00500	.25028
005	.00500	.27779
005	.00500	.25028
005	.00500	.20978
005	.00500	.22659
005	.00500	.23576
005	.00500	.24340
005	.00500	.22812
005	.00500	.20825
005	.00500	.25869
010	.00500	.29843
010	.00500	.34734
010	.00500	.31448
010	.00500	.31677
010	.00500	.34953
010	.00500	.33125
010	.00500	.33265
010	.00500	.23588
010	.00500	.32059
010	.00500	.29290
010	.00500	.29062
010	.00500	.31524
020	.00500	.27321
020	.00500	.31066
020	.00500	.36110
020	.00500	.35564
020	.00500	.40619
020	.00500	.38861
020	.00500	.37638
020	.00500	.31216
020	.00500	.34505
020	.00500	.40466
020	.00500	.34199
020	.00500	.31830
020	.00500	.38937
030	.00500	.32441
030	.00500	.45051
030	.00500	.42758
030	.00500	.38784
030	.00500	.36989
030	.00500	.34428
030	.00500	.33402
030	.00500	.39166
030	.00500	.35116
030	.00500	.43523
030	.00500	.35651
030	.00500	.38826
030	.00500	.37126

45'

60'

90'

SAMP	PATH	CONC
045	.00500	.46084
045	.00500	.40695
045	.00500	.41918
045	.00500	.50477
045	.00500	.42529
045	.00500	.41305
045	.00500	.44516
045	.00500	.35345
045	.00500	.42758
045	.00500	.36568
045	.00500	.39778
045	.00500	.44267
045	.00500	.48490
045	.00500	.46427
045	.00500	.42835
060	.00500	.44516
060	.00500	.45433
060	.00500	.43064
060	.00500	.51165
060	.00500	.44134
060	.00500	.47420
060	.00500	.48261
060	.00500	.52617
060	.00500	.49484
060	.00500	.52541
060	.00500	.46121
060	.00500	.54604
060	.00500	.50859
060	.00500	.50324
060	.00500	.49866
060	.00500	.52235
060	.00500	.48490
060	.00500	.47341
060	.00500	.49487
090	.00500	.46656
090	.00500	.46567
090	.00500	.45662
090	.00500	.43599
090	.00500	.48643
090	.00500	.49254
090	.00500	.53534
090	.00500	.51012
090	.00500	.55827
090	.00500	.48719
090	.00500	.48108
090	.00500	.44975
090	.00500	.47038
090	.00500	.53763
090	.00500	.51241
090	.00500	.54000
090	.00500	.52464
090	.00500	.47700

H=10,00%, h=0,007 m³/kg, T=20 °C.

(suite)

SAMP	PTH	CONC
120	.00500	.47353
120	.00500	.47379
120	.00500	.48273
120	.00500	.53840
120	.00500	.45434
121	.00500	.50504
120	.00500	.48414
120	.00500	.57256
120	.00500	.53477
120	.00500	.44898
120	.00500	.54293
120	.00500	.46045
120	.00500	.53840
120	.00500	.47555
120	.00500	.63698
120	.00500	.55139
120	.00500	.61329
120	.00500	.59495
120	.00500	.61941
120	.00500	.55863
120	.00500	.66813
120	.00500	.58837
180	.00500	.54604
180	.00500	.48832
180	.00500	.57137
180	.00500	.41588
180	.00500	.42338
180	.00500	.52807
180	.00500	.56534
180	.00500	.50805
180	.00500	.52749
180	.00500	.61433
180	.00500	.43407
180	.00500	.44593
180	.00500	.55674
180	.00500	.41612
180	.00500	.54293
180	.00500	.57279

410'

410'

H=4.75%, h=0,007 m³/kg, T=20°C.

SNMF	PATH	CONC									
005	00500	14357	030	00500	36219	075	00500	48412	180	00500	63223
005	00500	10137	030	00500	32142	075	00500	44264	180	00500	73277
005	00500	13600	030	00500	20384	075	00500	46969	180	00500	63473
005	00500	29848	030	00500	37441	075	00500	51234	180	00500	67240
005	00500	15259	030	00500	31264	075	00500	45021	180	00500	69063
005	00500	09942	030	00500	36050	075	00500	55555	180	00500	65656
005	00500	16656	030	00500	31046	075	00500	51695	180	00500	66444
005	00500	09849	030	00500	34343	075	00500	50252	180	00500	68759
005	00500	14636	030	00500	30936	075	00500	51233	180	00500	69733
005	00500	10339	043	00500	42965	075	00500	46572	210	00500	69733
010	00500	18732	043	00500	43001	075	00500	49170	210	00500	73629
010	00500	15442	043	00500	39089	090	00500	50463	210	00500	74422
010	00500	19877	043	00500	41217	090	00500	59152	210	00500	73957
010	00500	16053	043	00500	33874	090	00500	51695	210	00500	76362
010	00500	18614	043	00500	41255	090	00500	54302	210	00500	74276
010	00500	16630	050	00500	37391	090	00500	52561	210	00500	79562
010	00500	19490	050	00500	33152	090	00500	56385	210	00500	74793
010	00500	17023	050	00500	40548	090	00500	54604	210	00500	67365
015	00500	22372	050	00500	33946	090	00500	53844	210	00500	74025
015	00500	19805	050	00500	40259	090	00500	55563	210	00500	65460
015	00500	22763	050	00500	36979	120	00500	56636	210	00500	76062
015	00500	17352	050	00500	40692	120	00500	65836			
015	00500	25324	050	00500	41558	120	00500	64790			
015	00500	23015	050	00500	37590	120	00500	60966			
015	00500	24891	050	00500	36976	120	00500	67027			
015	00500	23230	050	00500	36255	120	00500	65524			
020	00500	27994	050	00500	36471	120	00500	70454			
020	00500	30411	060	00500	46176	120	00500	61435			
020	00500	29509	060	00500	48443	120	00500	67367			
020	00500	25324	060	00500	45827	120	00500	71248			
020	00500	24783	060	00500	39249	120	00500	67784			
020	00500	23160	060	00500	40917	120	00500	67316			
020	00500	23619	060	00500	49374	120	00500	71645			
020	00500	23196	060	00500	49331	120	00500	62229			
020	00500	23232	060	00500	50336	180	00500	64810			
020	00500	30555	060	00500	49250	180	00500	66955			
020	00500	24619	075	00500	50337	180	00500	74711			
020	00500	31899	075	00500	46176	180	00500	67099			
020	00500	29401	075	00500	49650	180	00500	67424			
020	00500	26551	075	00500	40020	180	00500	63333			

$H=10,00\%$, $h=0,007 \text{ m}^3/\text{kg}$, $T=40^\circ\text{C}$.

SAMP	FNTH	CONC	SAMP	FNTH	CONC	SAMP	FNTH	CONC	SAMP	FNTH	CONC
000	00500	1.0731	000	00500	41123	000	00500	1.1107	000	00500	36009
000	00500	1.0339	010	00500	35770	000	00500	1.0217	000	00500	37705
000	00500	1.1040	010	00500	75520	000	00500	1.0202	005	00500	43751
000	00500	1.0437	020	00500	77910	000	00500	47070	005	00500	34501
000	00500	1.0527	020	00500	71727	000	00500	49791	005	00500	34501
005	00500	15416	000	00500	22201	000	00500	44940	005	00500	35436
005	00500	23859	020	00500	72075	000	00500	49570	005	00500	29373
005	00500	30719	000	00500	27252	000	00500	57734	005	00500	40079
005	00500	21324	070	00500	71850	000	00500	42179	005	00500	41090
005	00500	21598	070	00500	77132	000	00500	54771	005	00500	36419
005	00500	19110	070	00500	74107	000	00500	55745	005	00500	31257
005	00500	10667	070	00500	76600	000	00500	50757	100	00500	32161
005	00500	12778	000	00500	29227	000	00500	56902	100	00500	40006
005	00500	06445	070	00500	77590	000	00500	46109	100	00500	55873
005	00500	16590	000	00500	29517	000	00500	56919	100	00500	41167
005	00500	08556	070	00500	77207	000	00500	50970	100	00500	59406
005	00500	24161	070	00500	78977	000	00500	56007	100	00500	49127
005	00500	17600	070	00500	70644	100	00500	45109	100	00500	52527
010	00500	21748	070	00500	75544	100	00500	54990	100	00500	59074
010	00500	17451	070	00500	75469	100	00500	55011	100	00500	70004
010	00500	11194	000	00500	27479	100	00500	54951	100	00500	47775
010	00500	27935	070	00500	72152	100	00500	49791	100	00500	40750
010	00500	23859	070	00500	75921	100	00500	49397	100	00500	59974
010	00500	20919	000	00500	25510	100	00500	56670	100	00500	51003
010	00500	11873	070	00500	74956	100	00500	50497	100	00500	47903
010	00500	24367	000	00500	27055	100	00500	49750			
010	00500	17370				100	00500	57790			
010	00500	24570				050	00500	70106			
010	00500	20156				050	00500	49377			
010	00500	22720				050	00500	49731			
010	00500	29510				050	00500	40510			
010	00500	26106				050	00500	41409			
010	00500	25141				050	00500	45907			
010	00500	19410				050	00500	49012			
010	00500	19261				050	00500	50052			
010	00500	20015				050	00500	77643			
020	00500	27327				050	00500	40106			
020	00500	29779				050	00500	70077			
020	00500	20910				050	00500	41745			
020	00500	71920				050	00500	76010			

$H = 4,75\%, h = 0,007 \text{ m}^3/\text{kg}, T = 40^\circ\text{C}.$

SHMF	FATH	CGMC	SHMF	FATH	CGMC	SHMF	FATH	CGMC	SHMF	FATH	CGMC
001	00500	1 0559	015	00500	35858	050	00500	56565	120	00500	60245
001	00500	1 0136	015	00500	40939	050	00500	60533	120	00500	67784
001	00500	1 0440	015	00500	43257	050	00500	55483	120	00500	67679
001	00500	1 0122	015	00500	40259	050	00500	58152	120	00500	68398
005	00500	38376	015	00500	37660	050	00500	52344	120	00500	70887
005	00500	35064	015	00500	32828	050	00500	53343	120	00500	63636
005	00500	37730	015	00500	40873	050	00500	57972	120	00500	64836
005	00500	36816	020	00500	45779	050	00500	54757	120	00500	65729
005	00500	25930	020	00500	43578	050	00500	57583	120	00500	62662
005	00500	40656	020	00500	48534	050	00500	53062	120	00500	58634
005	00500	30966	020	00500	41522	050	00500	56477	120	00500	65309
005	00500	33585	020	00500	43181	050	00500	57232	120	00500	64141
005	00500	32044	020	00500	41762	050	00500	58374	120	00500	64935
010	00500	31204	020	00500	45382	050	00500	57287	120	00500	64610
010	00500	25506	020	00500	37250	050	00500	63239	120	00500	67063
010	00500	28932	020	00500	51262	050	00500	60966	120	00500	65087
010	00500	34163	020	00500	41782	050	00500	52958	120	00500	70412
010	00500	29365	020	00500	41774	075	00500	52348	180	00500	73412
010	00500	30255	020	00500	43539	075	00500	56163	180	00500	64626
010	00500	35425	020	00500	12006	075	00500	52571	180	00500	72546
010	00500	31277	020	00500	53726	075	00500	55483	180	00500	64436
010	00500	26202	030	00500	44753	075	00500	58302	180	00500	77692
010	00500	31709	030	00500	44119	075	00500	22186	180	00500	69662
010	00500	38924	030	00500	48556	075	00500	58513	180	00500	77741
010	00500	33152	030	00500	54581	075	00500	55339	180	00500	69552
010	00500	35069	030	00500	48593	075	00500	52593	180	00500	67929
010	00500	31421	030	00500	52643	075	00500	59163	180	00500	75937
010	00500	29437	030	00500	44868	075	00500	54545	180	00500	70670
010	00500	23393	030	00500	43340	075	00500	52080	180	00500	62542
010	00500	29437	030	00500	49603	090	00500	62481			
010	00500	33116	030	00500	49655	090	00500	59199			
010	00500	28781	030	00500	43297	090	00500	57848			
010	00500	34812	040	00500	43160	090	00500	57811			
010	00500	37445	040	00500	53242	090	00500	61435			
010	00500	34668	040	00500	54581	090	00500	58477			
010	00500	32887	040	00500	53507	090	00500	57395			
010	00500	39466	040	00500	55683	090	00500	59487			
010	00500	31398	040	00500	50072	090	00500	55308			
010	00500	28427	040	00500	59098	090	00500	62967			
010	00500	27525	040	00500	51587	090	00500	53242			

