

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

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

**Département de Génie Chimique**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDE**

Pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**DEVELOPPEMENT DE MODELE DE  
TRANSFERT DE MATIERE AVEC DEUX  
CONSTANTES DE TEMPS**

Proposé par :

Pr :E.H.BENYOUSSEF

Présenté par :

KOUADRI BOUDJELTHIA El amin  
SALHI Farid

Dirigé par :

Pr :E.H.BENYOUSSEF

Année Universitaire 2007/2008

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

Adresse: B.P 182 16 200 El-Harrach-Alger

Tel : +213 21 52 53 01/03 Fax : +213 21 52 29 73

Site web : [www.enp.edu.dz](http://www.enp.edu.dz)

الملخص : تطوير نموذج انتقال المادة بثابتين للزمن

الهدف من هذه الدراسة هو شرح ظاهرة انتشار المادة في بذور القسيبر ودراسة مختلف النماذج المتعلقة بانتقال المادة ومنها النماذج المقترحة من طرف بن يوسف، و Sovova، النموذج المستند إلى الحل الرياضي لمعادلة انتقال المادة المقترح من طرف Crank و نموذج المستند إلى تحديد معامل انتقال المادة و عملنا يتلخص في التحقق من صحة الفرضيات المقترحة في هذه النماذج . مثل إعتبار الحد الأول فقط من السلسلة غير المنتهية، ومقارنة معاملات انتشار المادة المستنتجة من هذه النماذج.

الكلمات المفتاحية : معامل الانتشار ، انتقال المادة ، استخلاص صلب سائل.

**Résumé :            Développement de Modèle transfert de matière avec deux constantes de temps**

L'objet de cette étude est d'expliquer le phénomène de diffusion dans les graines de coriandre et d'étudier les différents modèles relatifs au transfert de matière à savoir : le modèle cité par Benyoussef et Coll, le modèle de Spiro et Sovova, le modèle basé sur la résolution analytique des équations de transfert cité par Crank et le modèle basé sur la détermination du coefficient de transfert. Notre travail consiste à vérifier l'acceptabilité des hypothèses émises lors de la modélisation du phénomène de transfert de matière, telles que, le fait de considérer que le 1<sup>er</sup> terme de la série infinie et comparer les valeurs des coefficients de diffusion données par les différents modèles.

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

**Abstract:            Development of mass transfer Model with two time-constants**

The object of this study is to explain the phenomenon of diffusion in seeds of coriandre and to study the various models relating to the transfer of matter to knowing:the model quoted by Benyoussef and , the model of Spiro and Sovova, the model based on the analytical resolution of the equations of transfer quoted by Crank and the model based on the determination of the coefficient of transfer. Our work consists in checking the acceptability of the assumptions put forth at the time of the modeling of the phenomenon of mass transfer, such as, the fact of considering that the 1<sup>st</sup> term of the infinite series and of comparing the values of the coefficients of diffusion given by the various models.

**Key words:** coefficient of diffusion, mass transfer, solid-liquid extraction

*Ce travail a été réalisé dans le cadre des activités de l'équipe « Valorisation des espèces végétales » du laboratoire valorisation des énergies fossiles sous la direction de professeur C.E CHITOUR.*

***Proposé et dirigé par :***

M : E.H.BENYOUSSEF

professeur à l'ENP

***Examiné par Le jury :***

Présidente : R.DERRICHE

Professeur à l'ENP

Examinatrice : F.MEZIANI

Chargée de cours à l'ENP

Examinatrice : F. MOHELLEBI

Docteur à l'ENP

## REMERCIEMENTS

*Tous nos remerciements vont à Dieu.*

*On tient à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à réaliser ce mémoire :*

*On tient à exprimer nos profonde reconnaissance et gratitude à monsieur : professeur **E.H.BENYOUSSEF**, de nous avoir fait profiter de ses conseils judicieux, de sa clairvoyance avérée et de la richesse de son expérience. Nous le remercions également pour sa patience et sa disponibilité.*

*On tient à remercier*

*M<sup>me</sup> R.DERRICHE, d'avoir acceptée de présider le jury*

*M<sup>me</sup> F.MEZIANI, d'avoir acceptée examiner ce travail*

*M<sup>me</sup> F.MOHELLEBI, d'avoir acceptée examiner ce travail*

## **LISTE DES FIGURES**

*Fig. I.1. (a) Fruit, (b) Coupe transversale. page 6*

*Schéma II-1 les régimes de diffusion page 19*

*Figure II.1 : Volume V page 23*

*Figure III-1 : schéma de l'appareillage de distillation page 30*

*Figure III-2: Particule sphérique avec des cellules intactes dans le noyau entourées par région des cellules cassées page 33*

*Fig. (III-3) : Élément de volume page 36*

*Fig. III.4 : La fraction de diffusion d'une sphère dans une solution agitée en fonction de  $(Dt/a^2)^{1/2}$  page 40*

*Figure (IV-1) : Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par le Modèle Cinétique. Page 41*

*Figure (IV-2) : simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par le modèle diffusionnel page 42*

*Figure(IV-3) : Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par le modèle Sovova.  $R^2 = 0.9995$  page 47*

*La figure (IV-4) : Variation du rapport  $\frac{f \exp\left(\frac{t}{T_1}\right)}{(1-f) \exp\left(\frac{t}{T_2}\right)}$  en fonction de temps page 50*

*Figure(IV-5) : Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par les deux modèles page 51*

*Figure IV-6 : Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par le modèle III pour les temps courts  $R^2 = 0.9763$  page 52*

*Figure IV-7 : Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par le 3<sup>ème</sup> modèle pour les temps longs  $R^2 = 0.9773$  page 53*

*Figure V.8 : Evolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, pour les temps courts et les temps longs page 54*

*Figure IV-9 : Rapport des deux termes de 3<sup>ème</sup> modèle en fonction de temps page 55*

*Figure IV-10 : Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par les deux modèles page 55*

*Figure V.7 : Simulation des résultats par 4<sup>ème</sup> modèle  $R^2 = 0.9983$  page 60*

## ***LISTE DES TABLEAUX***

*Tableau I.1.suivant regroupe la composition de l'huile essentielle et celle des acides gras constituant la partie lipidique. Page 7*

*TABLEAU.1 : Paramètres du modèle cinétique. Page 42*

*TABLEAU.2 : Paramètres du modèle diffusionnel. Page 42*

*Tableau 3 : les valeurs des paramètres pour le Modèle II de Sovova pge 46*

*Tableau IV.2 : Coefficients de diffusion et de transfert trouvés par les différents modèles page 56*

## SOMMAIRE

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

### CHAPITRE I

#### GENERALITE

I.1.1.Méthode d'extraction .....	2
I.1.1.1.Entraînement à la vapeur d'eau.....	3
I.1.1.2.Hydrodiffusion .....	3
I.1.1.3.Hydrodistillation .....	3
I.1.2. Facteurs influençant les performances de l'extraction .....	3
I.1.2.1. L'état du solide et du soluté.....	4
I.1.2.2. Taille et forme des particules .....	4
I.1.2.3.L'agitation du milieu.....	5
I.1.2.4. Durée d'extraction.....	5
I.1.2.5. Hydromodule. ....	5
I.2.La coriandre .....	6
I.2.1.Les huiles essentielles .....	6
I.2.2.Composition chimique.....	6
I.3.Processus de transfert de matière .....	7
I.4. La modélisation .....	8
I.4.1.Mise en équations d'un problème .....	8
I.4.2.Les contraintes d'un système .....	9
I.4.3.Approche mathématique .....	10
I.4.4.Concept de bilans .....	10

CHAPITRE.II  
TRANSFERT DE MATIERE

II.1- Flux de transfert de matière .....	11
II.2. Processus de transfert de matière .....	11
II.2.1- Théories de transfert de matière .....	13
II.3. Notions théoriques sur la diffusion .....	17
II.3.1. Mécanismes de diffusion.....	17
II.3.1.1. Mécanisme de type diffusionnel.....	17
II.3.1.2. Mécanisme de type capillaire.....	17
II.3.1.3. Diffusion dans les solides poreux.....	18
II.4. Lois de Fick .....	21
II.4.1. Définition du coefficient de diffusion.....	23
II.5.Cinétique de transfert de matière en diffusion moléculaire.....	23

CHAPITRE.IV  
PRESENTATION DES MODELES

III.1- III.1- Modèle I (selon BENYOUSSEF et Coll .....	26
III-2 III-2. Modèle II (selon Sovova) .....	29
III-2.1.Introduction.....	29
III.2.2.Modèle mathématique .....	30
III.2.3.Les hypothèses du modèle .....	30
III.2.4 III.2.4. Vitesse de transfert de matière.....	31
III.2.5.Particules .....	32
III.2.6 l'extraction à partir des particules homogènes .....	33
III.1- Modèle III.....	36
III-1.Equation de diffusion .....	36
III-1.3.Diffusion dans une sphère .....	38
III-1.3.1.Etat d'équilibre .....	38
III-1.3.2.Diffusion d'une solution agitée de volume limité .....	39



## CHAPITRE.IV

### LA SIMULATION ET DISCUSSION

IV.1. Modèle I .....	41
IV.2. Modèle II .....	43
IV.2.1. simulation par MATLAB .....	43
IV.3. Modèle III .....	51
IV.4. Discussion.....	56
IV.5. Modèle IV .....	58
IV.5.1. Développement mathématique.....	59
CONCLUSION.....	63



# INTRODUCTION

L'extraction solide fluide est un processus de transfert d'un ou de plusieurs solutés; d'un solide vers un fluide adjacent qui est le solvant d'extraction. Le dimensionnement des équipements d'extraction nécessite la connaissance de certains paramètres, souvent inexistant dans les banques de données tels que les coefficients de diffusion ou de transfert, qu'on ne peut atteindre que par étude des processus et modélisation du phénomène de transfert.

Les relations classiques utilisées en génie chimique concernant le transfert de matière dans les particules solides, ne peuvent pas être appliquées pour la description de la plupart des espèces végétales. Leur géométrie n'est généralement pas uniforme et leur structure interne est loin d'être homogène. La modélisation d'un système réel peut être confrontée au nombre et l'ampleur des simplifications, généralement pas complètement justifiables.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la modélisation de l'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre, obtenue par hydrodistillation en se basant sur les différents modèles rapportés dans la littérature.

En effet, plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le phénomène de transfert de matière lors de l'extraction des essences à partir des solides d'origine végétale. Parmi lesquels, celui basé sur la résolution numérique des équations de transfert de matière avec réaction chimique rapporté par Benyoussef et coll. [1], le modèle considérant des cellules entières et cassées dans le végétal, rapporté par Sovova et coll. [2,3], et enfin l'application des solutions analytiques des équations de transfert de matière dans les solides en régime transitoire et rapportées par Crank [4].

Notre objectif est d'appliquer ces différents modèles à une même série de résultats expérimentaux élaborée par Benyoussef et coll. [1], de comparer les simulation faites sur la base des différents modèles et de comparer les valeurs des coefficients de diffusion obtenus.



CHAPITRE I

GENERALITE

## **I.1- Procèdes d'extraction des huiles essentielles :**

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale, qui a pour but d'extraire ou de séparer, par dissolution dans un liquide, un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangés à un solide.

Le liquide d'extraction appelé solvant, dissout un composant cristallisé ou liquide, dénommé soluté, pour donner une solution ou extrait (solvant+soluté) et laisse un solide, appelé résidu, inerte ou insoluble, contenant très peu ou pas de soluté.

L'extraction solide-liquide est une opération très ancienne, utilisée depuis l'origine de toutes les civilisations pour retirer des plantes et de certains organes animaux, des produits alimentaires, pharmaceutiques ou odoriférants, en vue de la production de breuvages, drogues et parfums.[5]

Dans les industries alimentaires, pharmaceutique et de la parfumerie, très nombreux sont les cas d'extraction de produits naturels par l'eau, l'alcool et des solvants organiques tels que le benzène l'éther, l'essence et les solvants chlorés.

### **I.1.1-Méthode d'extraction :**

L'extraction solide-liquide la plus simple est l'opération à étage unique ou à simple contact. Elle consiste à mettre une certaine quantité de matière en contact avec la totalité du solvant nécessaire et à séparer le solide épuisé de la solution contenant le soluté. Cette extraction est souvent incomplète en raison du temps trop long nécessaire pour enlever tout le soluté du solide, même avec un très bon solvant, dans des conditions éloignées de la saturation en soluté.

Elle est utilisée, en discontinu, pour les opérations à petite échelle, en particulier, au laboratoire, et pour les extractions industrielles sommaires de produits peu onéreux. Elle peut être continue lorsque le solvant circule sans interruption dans le solide.[5]

Le choix d'un procédé d'extraction dépend en tout premier lieu de l'organe, la nature, la richesse en huile essentielle de la matière végétale à traiter et de la qualité d'huile essentielle recherchée. [6]

#### **I.1.1.1-Entraînement à la vapeur :**

Dans ce procédé d'extraction, le matériel végétal est soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau ascendant. Les vapeurs contenant les composés entraînaux sont condensés puis décantés au moyen d'un vase florentin [7].

#### **I.1.1.2-Hydrodiffusion :**

L'hydrodiffusion est un procédé d'extraction basé sur les mêmes principes que l'entraînement à la vapeur d'eau. La vapeur est introduite au dessus de la matière végétale et elle se déplace en flux descendant à travers celle-ci, en co-courant avec les eaux de condensation. A la sortie de l'extracteur, les vapeurs d'eau et d'huile, ainsi que les eaux de condensation, qui dans le cas de l'entraînement à la vapeur circulent à contre courant de la vapeur, sont refroidies et condensées. [7]

#### **I.1.1.3- Hydrodistillation :**

Cette technique consiste à immerger la matière végétale dans l'eau, selon sa densité elle peut soit flotter, soit être complètement immergée. L'ensemble, eau et matière végétale, est porté à l'ébullition. L'opération est généralement conduite à pression atmosphérique. La distillation peut s'effectuer avec ou sans recyclage, communément appelé cohobage, des eaux aromatiques obtenues après décantation. La composition chimique des huiles essentielles dépend largement de l'influence des conditions d'Hydrodistillation sur l'essence contenue dans la plante. [8]

### **I.1.2- Facteurs influençant les performances de l'extraction**

Lorsqu'on met en œuvre un procédé d'extraction ou de transfert de matière on est souvent contraint de définir les facteurs physico- chimiques intervenant dans le processus lui-même. Choisir une méthode d'extraction c'est définir les hypothèses sur les concentrations en

soluté des flux entrant et sortant et les débits de chaque phase sans oublier les caractéristiques de la phase solide (granulométrie, qualité, origine, hygrométrie,...). [9]

Ces paramètres peuvent agir sur la qualité de l'extrait, la vitesse d'extraction, ainsi François et Peric [10,11] ont pu mettre en évidence l'influence de plusieurs paramètres sur l'extraction.

### **I.1.2.1- L'état du solide et du soluté :**

La nature et l'état du solide ont une importance primordiale et déterminent le mécanisme de transfert de matière. Le solide peut se présenter sous différentes formes : un ensemble de particules compactes de diverses grosseurs, un ensemble de fines particules précipitées lors d'une réaction chimique, ou des fragments de consistances et de tailles variables, telles que les matières d'origine végétale.

Le soluté contenu dans ces corps est soit un solide, soit un liquide, stable ou non à la chaleur ou à l'atmosphère, réparti plus au moins régulièrement à des teneurs variables dans le solide.

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

Les solides d'origine végétale sont poreux, de structure complexe et présentent une teneur relativement faible en soluté recherché. Le soluté est localisé dans des cellules à parois très peu perméables ce qui rend son cheminement lent. Le processus est régi par la diffusion à travers une membrane (dialyse) ou la diffusion capillaire. Ainsi, c'est la diffusion interne qui gouverne le phénomène de transfert de matière.

### **I.1.2.2- Taille et forme des particules :**

En travaillant avec des particules fines, les surfaces d'échanges osmotiques seront d'autant plus importantes que la surface totale développée par les particules sera plus élevée et

que le rayon des particules sera plus faible. C'est pourquoi, dans la pratique, une extraction est toujours précédée d'une opération mécanique (découpage, râpure, broyage, etc,...).[8]

On peut également favoriser le rapport surface sur le volume en agissant sur la forme des éléments solides. [8]

### **I.1.2.3- L'agitation du milieu :**

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

### **I.1.2.4- Durée d'extraction :**

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

### **I.1.2.5- Hydromodule :**

L'hydromodule,  $h$ , appelé également le taux de solvant est le rapport entre le volume du solvant et la masse de solide à extraire. Il est exprimé en  $m^3/kg$ . [7]

L'hydromodule crée un gradient de concentration du soluté dans les deux phases, favorisant ainsi sa diffusion vers la phase liquide.



## I.2- La coriandre :

La matière sur laquelle nous avons appliqué les différentes modélisations dans ce travail c'est les graines de coriandre, la figure ci-dessous montre le fruit de coriandre et une coupe transversale.

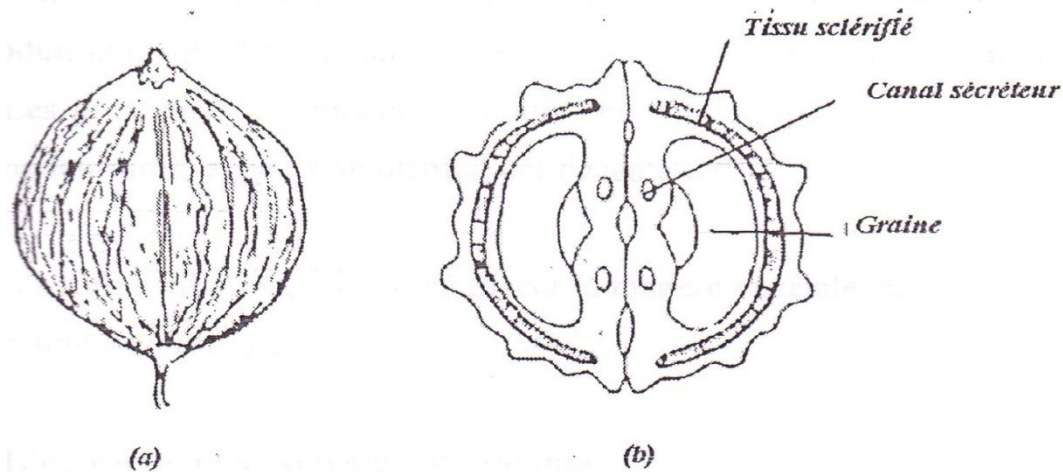


Fig. I.1. (a) Fruit, (b) Coupe transversale.

### I.2.1- Les huiles essentielles :

Les huiles essentielles sont des produits obtenus à partir d'une matière première d'origine végétale soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir des fruits de citrus, soit par Hydrodistillation. L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques. [12]

### I.2.2- Composition chimique :

La graine de coriandre contient de l'eau, des protéines, des fibres, de l'amidon, des sucres, des minéraux, des lipides et de l'huile essentielle, leur teneur en pourcentage varie selon la terre et le climat où la plante a été cultivée. A titre d'exemple, nous présentons dans le tableau I.1. la composition d'huiles obtenues par hydrodistillation des grains de coriandre

**Tableau I.1** : composition d'huiles essentielles obtenues par hydrodistillation des grains de coriandre [13,14]

Composé	Teneur	Composé	Teneur
<b><math>\alpha</math>-pinène</b>	0.31	<b>Octanal</b>	3.07
<b>Myrcène</b>	0.16	<b>Dodecane</b>	0.53
<b>p-cymene</b>	0.13	<b>Geranyl acetate</b>	1.75
<b>Cineol-1,8</b>	0.21	<b>Dodecanal</b>	Tr
<b><math>\gamma</math>-terpinene</b>	0.08	<b><math>\beta</math>-caryophyllene</b>	0.24
<b>Linalool</b>	80.33	<b><math>\alpha</math>-humulene</b>	0.33
<b>Camphre</b>	1.36	<b>Nerolidol</b>	0.15
<b>Terpinene 4-ol</b>	0.60	<b>Acide myristique</b>	4.04
<b><math>\alpha</math>-terpineol</b>	0.42		

### I.3- Processus de transfert de matière:

L'extraction solide-liquide, opération de transfert de matière d'un constituant d'une phase solide dans une phase liquide, est réalisée, en principe, simplement par contact intime du solide avec le solvant et séparation mécanique de la solution. Toutefois, une certaine quantité de solution est retenue à la surface du solide, ce qui oblige parfois à procéder à un lavage par élution.

On peut donc considérer théoriquement que l'opération comprend trois stades : passage du soluté dans le solvant (ou dissolution), lavage du solide par du solvant frais ou peu riche en soluté et séparation mécanique du solide.

Ces trois processus sont réalisés soit dans des appareils distincts, soit dans un appareil unique ; ils constituent l'étape de l'extraction solide-liquide.[5]

Stade 1 : la dissolution du soluté au sein des particules par le solvant

Stade 2 : la diffusion de la solution de l'intérieur du solide vers la surface extérieure de celui-ci

Stade 3 : la diffusion de la surface extérieure vers la masse restante du fluide à travers un film mince entourant les particules ; c'est la résistance opposée par ce film aux phénomènes d'échange qui détermine la vitesse de diffusion, généralement lente. Un moyen de réduire l'effet de film consiste, en particulier, à diminuer l'épaisseur de la couche fluide autour du solide, par le mouvement des particules. L'agitation du solide a donc un rôle d'augmenter la vitesse de diffusion à travers le film.[5]

L'aspect cinétique a beaucoup été étudié dans le domaine de l'extraction solide liquide, beaucoup moins quand le solide concerné est d'origine végétale, quelques travaux ont concerné, ces dernières décennies, le café, le thé et quelques autres végétaux. [10,11]

### **I.3- La Modélisation :**

La modélisation est une démarche qui permet, à partir de faits expérimentaux, de construire un outil mathématique reliant les sorties d'un système à ses entrées.

On entend par système une structure physique prise de manière isolée ; un cristalliseur, un réacteur chimique, un atelier... représentent autant d'exemples. Ses entrées sont les paramètres qui agissent sur son comportement. Elles peuvent être contrôlées ou non. Ses sorties sont les paramètres résultant des valeurs données aux entrées.

#### **I.3.1- Mise en équations d'un problème :**

Pour résoudre un problème de génie chimique, on est souvent tenté d'écrire un grand nombre d'équations mathématiques et il est parfois difficile d'être certain que ces équations sont toutes indépendantes les unes des autres. On n'est, d'autre part, jamais sûr d'avoir tenu compte de toutes les contraintes du système, c'est-à-dire de toutes les relations qui sont imposées par les principes, les lois et les règles de la physique, de la chimie.[15]

Quand un chercheur de laboratoire étudie un nouveau procédé chimique, il choisit généralement les conditions expérimentales de manière à isoler chaque phénomène et à déterminer une loi physique, ou chimique, non perturbée par d'autres facteurs.[15]

Au contraire, l'ingénieur de génie chimique n'a pas la liberté du choix, car il doit maîtriser le fonctionnement d'appareils industriels dont la qualité première est d'être le plus économiques possible et dont l'efficacité résulte de la combinaison de multiples facteurs, tels que le mélangeage des constituants, l'apport ou l'évacuation de la chaleur de la réaction, le régime d'écoulement des fluides et la répartition des temps de séjour des molécules dans la zone réactionnelle.[15]

### **I.3.2- Les contraintes d'un système**

Les contraintes d'un système s'expriment par des relations mathématiques entre les différents facteurs qui caractérisent ce système.

Dans la résolution d'un problème de génie chimique, il est parfois difficile d'être certain que l'on ait tenu compte de toutes les contraintes possibles et, inversement, il est difficile de s'assurer que les nombreuses relations mathématiques, que l'on est tenté d'écrire, sont réellement indépendantes les unes des autres. Il est donc important de dénombrer toutes ces relations et de montrer qu'elles peuvent être groupées en six familles seulement, soit :[15]

- lois d'équilibres statiques.
- lois cinétiques (physiques et chimiques).
- relations capacitatives.
- principes de conservation.
- formules de prix.
- Principe d'optimisation.

### **I.3.3- Approche mathématique :**

Deux problèmes sont à résoudre lorsque l'on cherche à créer des relations mathématiques entre entrées et sorties. Le premier consiste à sélectionner les variables influant le plus sur la sortie étudiée. Le second consiste à chercher la forme mathématique la plus appropriée.

Bien que le premier puisse être traité directement par identification, des outils statistiques peuvent aider, à partir de l'analyse des valeurs expérimentales, à déterminer les variables ayant le plus d'influence.

La recherche des relations est généralement empirique et se limite, le plus souvent, à l'emploi de relations polynomiales. Pour identifier le nombre optimal de paramètres (qui doit être le plus faible possible), des tests statistiques sur le résidu entre valeurs expérimentales et valeurs calculées sont nécessaires. Mais, pour pallier les inconvénients de ces lois polynomiales (comportements non physiques en dehors des plages de calage, valeurs non bornées lorsque les variables deviennent trop grandes), il est souvent intéressant d'utiliser d'autres fonctions mathématiques sélectionnées pour leurs caractéristiques géométriques.[16]

### **I.3.4- Concept de bilans**

La modélisation de type génie chimique permet d'établir un modèle de procédé à partir des lois fondamentales de la physique et de la chimie telles que la conservation de la masse, le premier principe de la thermodynamique, les équilibres entre phases, les lois de transfert... Dans leur formulation la plus générale, ceux-ci s'écrivent :[16]

$$(\text{ce qui rentre}) + (\text{ce qui se crée}) = (\text{ce qui sort}) + (\text{ce qui s'accumule})$$



## CHAPITRE II

## TRANSFERT DE MATIERE

### II.1- Flux de transfert de matière :

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

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

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

Où :

$N_j$  est le flux de transfert de matière (moles/m<sup>2</sup>s) ;

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

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

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

Avec :

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

$T_j$  : le flux de transfert de matière par transport (moles/m<sup>2</sup>s). [17,18]

### II.2. Processus de transfert de matière :

Le transfert du soluté (huile essentielle ou concrète) dans une phase fluide (le solvant) exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale de ce phénomène, c'est-à-dire la vitesse de transfert, cette vitesse résultante est régie par la succession de trois étapes, mises en évidence par Angélices [19] , il s'agit de :

**1.** Imbibition et dissolution du soluté de surface (poches sécrétrices exogènes), c'est une étape rapide, elle est basée sur la théorie de transfert de matière en phase liquide. Elle est appelée étape de lavage.

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

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

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

**3.** Transfert du soluté vers la masse restante du solvant, cette étape sera influencée par la vitesse d'écoulement du solvant dans les espaces vides restants des pores capillaires qui est lente, lors de cette étape ce sera la vitesse d'écoulement qui imposera la loi de vitesse et non la diffusion. [9, 20,21]

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

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



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

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

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

Le nombre de Biot (Bi) permet de comparer l'importance relative de ces deux résistances. C'est un nombre adimensionnel défini par le rapport de la résistance diffusionnelle interne et de la résistance diffusionnelle externe. [21]

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

$$Bi = \frac{Kl}{PD} \quad (\text{II.3})$$

Avec  $P$  : le coefficient de partage

$D$  : le coefficient de diffusion

$K$  : le coefficient de transfert de matière

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

Plusieurs théories et modèles ont été développés pour expliquer le processus de transfert de matière entre phases. Toutes ces théories supposent une résistance nulle à l'interface et admettent que l'équilibre thermodynamique est atteint quasi instantanément en l'absence de réactions

chimiques interfaciales et de substances tensioactives adsorbées à l'interface, ce qui aurait pour effet d'apporter une résistance supplémentaire.

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

Nous distinguons trois théories :

- ❖ La théorie du double film,
- ❖ La théorie de pénétration,
- ❖ Modèle de Toor et Marchelo

#### **a) Théorie de Lewis et Withman (double film)**

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

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

Ce modèle peut se résumer en un principe de base qui repose sur l'hypothèse que les zones où sont localisées les résistances de transfert peuvent être remplacées par deux couches de chaque

côté de l'interface, dans lesquelles le transfert se fait par diffusion moléculaire. Le gradient de concentration est linéaire dans chacune des couches et s'annule à l'extérieur.

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

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = 0 \quad (\text{II.4})$$

Avec les conditions aux limites cotées liquide :

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

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

$$N(t) = \frac{D}{\delta} (C_i - C_0) \quad (\text{II.5})$$

Avec un coefficient de transfert égal à :

$$K = \frac{D}{\delta} \quad (\text{II.6})$$

### b1) Théorie de la pénétration

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

- Le cœur de la phase à laquelle on applique le modèle est parfaitement agité ;
- Des éléments issus du cœur viennent à l'interface, ils y séjournent tous un temps identique au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnelle, avant de retourner se mélanger avec le cœur de la phase ;
- Les éléments fluides viennent séjournier à la surface durant un temps très court pendant lequel s'effectue le transfert, si bien que le régime permanent n'a pas le temps de s'établir ;
- L'équilibre est réalisé à l'interface. [22,23]

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} \quad (\text{II.7})$$

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

$$N(t) = \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = (C - \bar{C}) \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

Ce qui donne un coefficient de transfert :

$$K = \left( D / \pi t \right)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

## **b2) Théorie de pénétration avec renouvellement de l'interface**

### **Modèle de Danckwerts**

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

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

$$N = (C - \bar{C}) \left( \frac{D}{\bar{\theta}} \right)^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

Ce qui donne un coefficient de transfert moyen :

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

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

### **c)Modèle de Toor et Marchelo**

Partant de l'idée de Danckwerts sur la distribution des temps de séjour, ces auteurs admettent que si la durée de vie de l'élément de fluide à la surface est suffisamment longue, le régime

permanent a le temps de s'établir. Ainsi, pour les faibles temps de séjour, le système obéit à la théorie de la pénétration, alors que pour les temps de séjours relativement longs, le système satisferait le modèle de film. [25]

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

La diffusion est le processus au cours duquel la matière est transférée d'une région de l'espace vers une autre région, du fait du mouvement aléatoire des molécules, par la suite de l'existence d'un gradient de concentration.

L'agitation moléculaire produit de nombreux chocs entre les molécules qui sont par conséquent diffusées. Pour que la diffusion ait lieu, il faut que la distribution dans l'espace de la substance soit non homogène. Ainsi, aussitôt qu'existe une hétérogénéité de concentrations, on observe une évolution spontanée vers l'uniformité de ces concentrations. [26,27]

La notion de vitesse de transfert de matière au sein d'un substrat solide est difficile d'accès car il est impossible de définir l'allure des cheminements au travers desquels s'effectue le transfert.

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

#### **II.3.1. Mécanismes de diffusion**

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

##### **II.3.1.1. Mécanisme de type diffusionnel**

C'est le transfert d'un soluté par diffusion à partir d'une solution concentrée vers une solution diluée. Simultanément, on observe une diffusion du solvant à travers une membrane en sens inverse. C'est le cas typique de l'extraction des graines oléagineuses. [9]

##### **II.3.1.2. Mécanisme de type capillaire**

Certains processus d'extraction solide liquide sont apparentés à l'hydrodynamique des phénomènes capillaires, comme l'extraction de l'huile des flocons de soja. [9]

### II.3.1.3. Diffusion dans les solides poreux

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

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

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

- ✓ Résistance additionnelle due à la proximité des molécules diffusantes aux parois des capillaires,
- ✓ Une augmentation de la vitesse du milieu due dans un certain cas à la dégradation du solide. [21]

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

$$D_l = D_s \left(1 + \pi\right) \left(1 + \frac{2,4r_m}{R_c}\right) (1 + p) \quad (\text{II.12})$$

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

$r_m$  : le rayon des molécules diffusantes,

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

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

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

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d^n} \quad (\text{II.13})$$

Où,  $n$  est le nombre de moles,

$d$  : le diamètre des molécules,

Le nombre de Knudsen est défini par :

$$N_k = \frac{\lambda}{d_p} \quad (\text{II.14})$$



Schéma II-1 les régimes de diffusion

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

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

$$D_{ef} = \frac{1}{\left[ \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \right]} \quad (\text{II.15})$$

### a) La diffusion moléculaire

La diffusion dans les solides poreux d'origine végétale est affectée par la taille et la forme des pores. Dans le cas de dépôts exogènes, elle se fait rapidement par mouvement moléculaire sur la surface. C'est ce qu'on appelle diffusion surfacique, elle se produit dans le sens des concentrations décroissantes sur la surface.

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

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

$$D_{AB} = \frac{7,4 * 10^{-2} * (\psi_B)^{0,5} T}{\eta_B * V_A} \quad (\text{II.16})$$

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

$M_B$  : Masse moléculaires du solvant,

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

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

$V_A$ : Le volume molaire du soluté A à son point d'ébullition normal

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

Dans le cas d'une phase gazeuse, le coefficient de diffusion du soluté A dans le solvant B peut être calculé à l'aide de la relation de Bird [28]

$$D_m = \frac{1.88 \cdot 10^{-4} T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$D_m$  : le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 / \text{s}$ ),

$M_A, M_B$  : masses moléculaires de A et de B,

P : la pression ( $\text{N}/\text{m}^2$ ),

T : la température (k),

$\sigma_{AB}$  : libre parcouru moyen (nm)

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

$$D_a = \frac{\varepsilon D_{AB}}{\tau} \quad (\text{II.17})$$

Où  $\varepsilon$  est la porosité du solide ;

$\tau$  : La tortuosité des pores.

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



En effet, la section libre pour la diffusion est proportionnelle au taux de vide interstitiel (porosité). Le flux de diffusion de matière ramené à la surface totale du solide est égal à  $\varepsilon$  fois celui ramené à la section de pores.

La longueur des cheminements (tortuosité) de diffusion est plus grande que la ligne droite dans la direction du flux principal de diffusion. Le flux estimé à partir des équations de diffusion doit être multiplié par le taux de vide interstitiel  $\varepsilon$  et divisé par le facteur de tortuosité  $\tau$  qui est plus grand que l'unité. [9,20]

### b) Diffusion de Knudsen

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

$$D_K = 1,49 * 10^2 \left[ \frac{\varepsilon}{S_S} \rho \right] \left[ \frac{T}{M_A} \right]^{0,5} \quad (\text{II.18})$$

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

$\rho$  : La masse volumique du solide ;

$M_A$  : La masse molaire du soluté.

Souvent dans le cas de solide poreux et à cause de la structure complexe, le milieu hétérogène est considéré comme un milieu homogène équivalent pour lequel le flux de transfert s'exprimerait en fonction de la diffusivité apparente. [21]

### c) Diffusion surfacique

Des molécules adsorbées sur une surface solide présentent une très grande mobilité. Le transfert de matière par mouvement moléculaire sur la surface est appelé diffusion surfacique (ou de surface). La diffusion se produit dans le sens des concentrations décroissantes sur la surface. [9]

## II.4. Lois de Fick

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

Soit  $J$  la densité de flux de particules, c'est à dire la quantité de particule qui traverse, par unité de temps, une surface unité placée perpendiculairement à la direction de la diffusion. Si la substance est homogène, c'est-à-dire sa concentration est constante, la densité  $J$  est nulle et il n'y a aucun transfert de matière. Dans le cas contraire, un transfert de matière se produit du fait de la variation de la concentration d'un point à un autre.

L'intuition physique confirmée par l'expérience, suggère que la densité de courant est d'autant plus grande que la variation de concentration  $C(x)$ , par unité de longueur, est importante. [26]

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

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{II.19})$$

Où :

$J$  : la densité de flux de transfert est exprimée en  $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ou  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ .

$C$  : la concentration de l'espèce diffusante exprimée en  $\text{g.m}^{-3}$  ou  $\text{mol.m}^{-3}$ .

La constante de proportionnalité  $D$  représente le coefficient de diffusion dont l'unité est indépendante de celle de la quantité de matière diffusante. Elle s'exprime toujours en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

Le signe (-) indique que le flux global a pour direction celle des concentrations décroissantes.

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

Dans le cas général  $J$  s'écrit :

$$J = -D \vec{\text{grad}}(C) \quad (\text{II.20})$$

L'équation (II.20), appelée **première loi de Fick**, a été proposée en 1855 par le physiologiste Allemand Adolf Fick (1829-1901). Les idées de base pour la diffusion ont été émises en ce qui concerne les liquides, mais se généralise au cas des gaz et des solides. Elle est analogue à celle de Fourier concernant le transfert de chaleur. La plupart des processus de diffusion satisfont très bien cette relation sauf lorsque la concentration  $C$  est extrêmement faible, très élevée ou varie

brusquement sur une courte distance de sorte que le raisonnement statistique n'est plus applicable.

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

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=cste} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{t=cste} \quad (\text{II.21})$$

L'intégration de cette équation différentielle aux dérivés partiels au second ordre, donnera la fonction  $C(x, t)$  qui est la solution cherchée, cette solution va dépendre des conditions initiales et des conditions aux limites particulières [17]

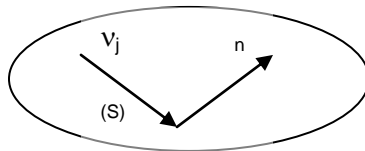
#### II.4.1. Définition du coefficient de diffusion

En considérant une seule dimension, le coefficient de diffusion est défini comme étant le flux de transfert de la substance diffusante normal à une surface unité d'une section considérée, divisé par le gradient de concentration dans cette section, donnée par l'équation (II.19). [26,29]

#### II.5. Cinétique de transfert de matière en diffusion moléculaire

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

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



**Figure II.1 : Volume V**

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

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

Soit :

$$E - S \pm R = A \quad (\text{II.22})$$

$$E - S = - \int_S \vec{n} * (C_j * \vec{v}_j) * dS \quad (\text{II.23})$$

$$R = \pm \int_V r_j dv \quad (\text{II.24})$$

$$A = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{II.25})$$

Compte tenu des expressions précédentes l'équation devient :

$$- \int_S \vec{n} * (C_j * \vec{v}_j) * dS \pm \int_V r_j dv = \int_V \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{II.26})$$

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

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

Ou encore :

$$- \text{div} N_j \pm r_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{II.28})$$

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

$$N_j = J_j + T_j \quad (\text{II.29})$$

$$N_j = -D \vec{\text{grad}}(C_j) + C_j * v \quad (\text{II.30})$$

Avec

$$v_i = \frac{\sum_{j=1}^i C_j * v_j}{\sum_{j=1}^i C_j} \quad (\text{II.31})$$

$$-div(C_j \vec{v}_j - D \overrightarrow{grad} C_j) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \pm r_j \quad (\text{II.32})$$

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

$$-div(C_j \vec{v} - D \overrightarrow{grad} C) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{II.33})$$

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

$$D \nabla C_j = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{II.34})$$

Avec

$\nabla C_j$  égal à :

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

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

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

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

L'intégration analytique de la seconde loi de Fick aboutit à une fonction en série dont l'expression dépend des conditions aux limites et de la forme géométrique.



## CHAPITRE.III

### PRESENTATION DES MODELES

## Nomenclature :

$a$  : diamètre de particule cm

$a$  : surface spécifique,  $\text{cm}^{-1}$

$A$  : aire interfaciale ,  $\text{cm}^2$

$D$  : Le coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$D_0$  : coefficient de diffusion apparent (au temps  $t = 0$ ),  $\text{cm}^2/\text{s}$

$D_a$  : coefficient de diffusion apparent,  $\text{cm}^2/\text{s}$

$e$  : fraction des cellules cassées

$F$  : facteur de forme.

$K_c$  : Pseudo-constante de réaction,  $\text{s}^{-1}$

$K$  : Le coefficient de transfert ( $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$ )

$k_v$  : coefficient de partage vapeur-liquide

$k_w$  : coefficient de partage liquide-cellule cassia

$m$  : constante d'équilibre.

$M$  : masse de matière végétale sèche, kg

$n$  : nombre de particule

$N$  : la masse de matrice végétale, kg

$N_w$  : la masse d'eau kg

$q$  : masse relative du soluté dans la phase fluide, % de masse de matière végétale sèche

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

$R, r$  : distance radiale, cm

$t$  : variable temps, s

$T_1, T_2$  : constante de temps, s

$V_{\text{particule}}$ : volume de la particule solide,  $\text{cm}^3$

$V_{\text{pores}}$  : volume du vide dans la particule solide,  $\text{cm}^3$

$X_0$  : concentration initiale en soluté

$X$  : concentrations de soluté, % de matière végétale sèche

$W$  : débit de soluté à l'interface,  $\text{kg/h}$

$B_1, B_2, h, f, p_1, p_2$  : paramètre de modèle

$X_b$  : concentration massique dans les cellules cassées,  $\text{g (huile) kilogramme}^{-1}$  (matrice)

$X_I$  : concentration massique dans les cellules intactes,  $\text{g (huile) kilogramme}^{-1}$  (matrice)

$X_s$  : concentration massique dans le séparateur,  $\text{g (huile) kilogramme}^{-1}$  (l'eau)

$X_u$  : concentration massique dans la matériel non traité,  $\text{g (huile) kilogramme}^{-1}$  (matrice)

$X_v$  : concentration massique dans la phase vapeur,  $\text{g (huile) kilogramme}^{-1}$  (vapeur)

$X_w$  : concentration massique dans l'eau bouillante,  $\text{g (huile) kilogramme}^{-1}$  (l'eau)

$Y$  : rendement d'huile essentielle,  $\text{g (huile) kilogramme}^{-1}$  (matrice)

$Y_\infty$  : rendement asymptotique,  $\text{g (huile) kilogramme}^{-1}$  (matrice)

$Z$  : débit adimensionnelle .



### ***Lettres grecques***

$\alpha$  : paramètre sans dimensions

$\beta$  : concentration sans dimensions dans le jet de distillateur

$\gamma$  :  $\left(\frac{N_W}{N}\right)$  rapport d'eau-matrice, kilogramme kilogramme<sup>-1</sup>

$\delta$  : distance du milieu du noyau de particules à sa surface, m

$\lambda$  : dimension caractéristique de noyau de particules  $\frac{volume}{surface}$ , m

$\rho_s$  : densité de matrice, kg/ m<sup>3</sup>

$\tau$  :  $\frac{kt}{\lambda}$  temps sans dimensions.

### **Indices**

l : soluté libre, f: soluté lié

### III.1- Modèle I (selon BENYOUSSEF et Coll )

Ce modèle est basé sur la résolution numérique des équations de transfert de matière avec réaction chimique rapporté par Benyoussef et coll. [1]

#### Expériences

L'hydrodistillation de 60 grammes de graines de coriandre a été menée, pendant 9 heures, selon le protocole opératoire suivant:

Le matériel végétal, baignant dans l'eau bouillante, est disposé dans un ballon à deux cols et relié à un réfrigérant. La vapeur d'eau produite entraîne les constituants volatils, qui après condensation dans le réfrigérant, sont recueillis dans le récipient de recette. L'huile est ensuite séparée du distillat par extraction liquide-liquide au moyen de l'éther diéthylique.

La spécificité de ces particules réside dans leur forme sphérique de 4 millimètres de diamètre moyen et leur structure interne poreuse.

Nous avons déterminé la masse volumique apparente de la particule solide qui est de  $367.5\text{Kg/m}^3$ . [1]

Le rendement est défini comme étant le rapport de la masse d'huile essentielle sur la masse de matière végétale sèche. L'erreur expérimentale sur le rendement en huile essentielle a été estimée par étude statistique, en déterminant le plus grand écart par rapport à la valeur moyenne de dix essais répétitifs dans les conditions opératoires optimales; cet écart est inférieur à 4%. [1]

#### Modélisation

De nombreux modèles ont été proposés avec des succès divers afin de décrire la diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse fluide. D'après le modèle de la couche limite, basé sur l'hypothèse que la particule est entourée d'un film mince, qui introduit une résistance supplémentaire au transfert de matière, le gradient de concentration est linéaire dans la couche et s'annule à l'extérieur [30-31].

#### - Les hypothèses

Afin de décrire le processus de transfert de matière, nous utilisons plusieurs hypothèses simplificatrices :

1- L'entraînement des constituants volatils, d'un substrat végétal, par la vapeur d'eau est un processus de transfert entre la particule solide et la phase fluide (structure poreuse de la graine et dépôts endogènes de l'huile essentielle). [31]

2 - Dans le cas de l'hydrodistillation, on considère que le système se comporte comme un lit fluidisé (les particules solides ne se touchent pas et sont en suspension dans le liquide) à trois phases (solide, liquide et vapeur). On pourra ainsi supposer que les phases liquides et solides sont parfaitement mélangées, alors que la phase gazeuse pourra être supposée en écoulement piston [31].

3 - les particules solides sont assimilés à des formes géométriques simples de distance radiale caractéristique R.

4 - Puisque les propriétés moyennes de l'huile essentielle varient peu, celle-ci sera considérée comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes; c'est à dire que le soluté est considéré comme ayant la même propriété diffusionnelle, bien qu'il soit en réalité composé d'une grande variété de constituants [32].

5 - La répartition initiale du soluté est considérée comme étant homogène.

6 - En prenant en considération la symétrie du problème, les concentrations en soluté libres et lié chimiquement,  $X_l$  et  $X_f$  respectivement ne dépendent que de la variable spatiale (r) et du temps [33].

7 - La diffusion du solvant est négligeable devant les autres étapes du processus, et la vitesse de réaction est décrite par l'équation suivante [33]:

$$V_c = K_c \cdot X_f \quad (\text{III-1.1})$$

où  $K_c$  représente la pseudo-constante de vitesse.

8 - A l'interface, il y a évaporation du soluté, de ce fait l'équilibre liquide-vapeur est atteint quasi instantanément:

$$q(t) = m \cdot X_l \quad (\text{III-1.2})$$

Où:  $q(t)$  est la masse relative de soluté dans la phase vapeur.

### - Les équations à intégrer

1-Pour le soluté lié chimiquement on a :

$$\frac{\partial X_f(t, r)}{\partial t} = - K_c \cdot X_f(t, r) \quad (\text{III-1.3})$$

2-Pour le soluté libre on a :

$$\frac{\partial X_1(t, r)}{\partial t} = D_a \cdot \frac{\partial^2 X_1(t, r)}{\partial r^2} + \frac{2 \cdot D_a}{r} \cdot \frac{\partial X_1(t, r)}{\partial r} + K_c \cdot X_f(t, r) \quad (\text{III-1.4})$$

**- Les conditions initiales**

Au temps  $t = 0$  on a:  $q(0) = 0$  dans la phase vapeur,  $X_1(0, r) = 0$ ,  $X_f(0, r) = X_0$ . Cette concentration initiale est assimilée à la quantité maximale extractible.

**- Les conditions aux limites**

1- Au centre de la particule la concentration en soluté est maximale, du fait de la symétrie du problème :

$$\text{Pour } r = 0 : \quad \left[ \frac{\partial X_1(t, r)}{\partial r} \right]_{r=0} = 0 \quad (\text{III-1.5})$$

2- L'équilibre liquide-vapeur est atteint quasi instantanément:

$$\text{Pour } r = R : \quad X_1(t, R) = \frac{q(t)}{m} \quad (\text{III.6})$$

3- A l'interface, nous considérons l'égalité des débits de soluté sortant des pores et celui qui passe dans la phase fluide;

•Le débit de soluté à l'interface, sortant des pores du solide est donné par la première loi de Fick [34]:

$$W = 36 (-Da \cdot A) \cdot M \left[ \frac{\partial X_1(t, r)}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (\text{III-1.7})$$

A représente l'aire interrassiale solide-fluide  $A = V_{\text{particule}} \cdot (F/R)$ .

$A = 3/R$  dans le cas d'une sphère.

R : représente la distance radiale.

$V_{\text{particule}}$  : volume de la particule solide.

M : masse de matière végétale sèche.

•Le débit massique de soluté à l'interface du coté fluide est donné par:

$$W = 36 \cdot M \frac{dq(t)}{dt} \quad (\text{III-1.8})$$

Pour tenir compte de l'accessibilité de plus en plus difficile du soluté au cours de l'avancement de l'opération d'extraction, un coefficient dépendant de la concentration résiduelle en soluté a été introduit par A.Lalou et Coll. [33], sous la forme:

$$D = D_0 \cdot X_f^\alpha \quad (\text{III-1.9})$$

Où  $X_f$  est la concentration moyenne du soluté lié chimiquement dans la particule solide qui est une fonction du temps et donnée par l'expression suivante:

$$X_f(t) = \frac{1}{R} \int_0^R X_f(t, r) dr \quad (\text{III-1.10})$$

Le modèle décrit dans cette partie comporte quatre paramètres,  $K_c$ ,  $D_0$ ,  $\alpha$  et  $m$ , qui doivent être déterminés ; la résolution de ces systèmes d'équations ne peut pas être établit analytiquement, pour cela nous utiliserons des méthodes numériques.

Dans le second cas on considère que le transfert du soluté dans les particules est un phénomène purement diffusionnel.

Les hypothèses émises au préalable restent valables, sauf que dans ce cas le terme relatif à réaction chimique est nul ( $X_f = 0$ ). La discrétisation de la variable spatiale, par la méthode des différences finies nous permet d'obtenir un système d'équations différentielles ordinaires. Les équations discrètes obtenues sont intégrées au cours du temps par une des méthodes de Runge Kutta. Nous avons opté pour la méthode de Runge-Kutta-Merson d'ordre 4, celle-ci permet d'apporter des corrections aux concentrations à chaque étape. C'est une méthode adaptable à toutes les situations et très sophistiquée, aussi bien sur le plan mathématique, que sur le plan physique [35].

Il existe de nombreuses méthodes d'optimisation pour trouver le minimum d'une fonction  $E(h)$ , les plus connues sont celles du gradient ou de Gauss Newton. Cependant, la méthode de Levenberg et Marquart présente l'avantage de condenser les deux algorithmes en un seul [36,37].

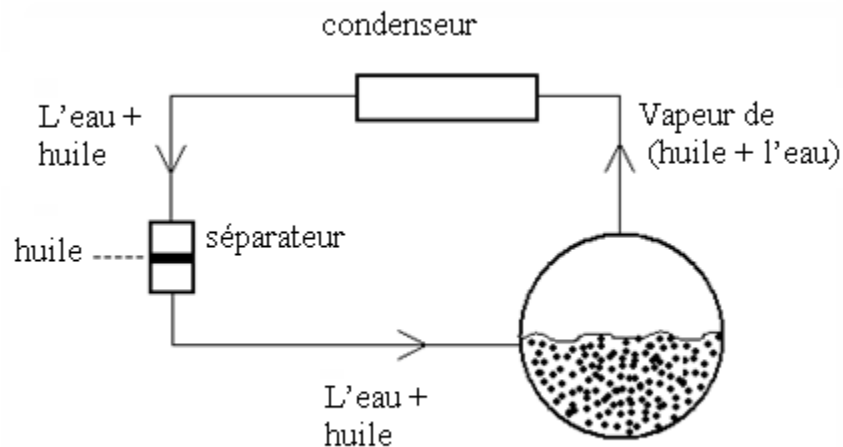
## III-2. Modèle II (selon Sovova) :

### III-2.1.Introduction

Les auteurs ayant développé ce modèle, considèrent que le soluté serait situé dans des sites différents. En effet il propose que dans la matière végétale, une partie du soluté serait localisée dans des cellules à parois intactes donc difficilement extractible et une autre fraction du soluté située dans des cellules à parois cassées donc extractible plus facilement.

### III.2.2.Modèle mathématique :

Le modèle simule l'hydrodistillation dans un appareil de type unger constitué d'un extracteur, un condenseur et un décanteur (figure III-1). L'extracteur ou l'alambic contient des particules de matière végétale immergées dans l'eau bouillante. Les vapeurs produites constituées d'eau et d'huile essentielle sont envoyées vers un condenseur qui après condensation vont dans le décanteur, après décantation la phase aqueuse pouvant contenir des composés hydro solubles ou fine gouttelettes d'huile essentielle en suspension et renvoyées.



*Figure III-1 : schéma de l'appareillage de distillation*

### III.2.3.Les hypothèses du modèle :

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

- L'huile essentielle est un pseudo-composant, ces propriétés sont constantes tout au long du processus.
- Les particules sont considérées comme étant de même taille, de forme identique et de même teneur initiale en soluté.
- Initialement nous avons une fraction  $e$  d'huile essentielle dans des cellules à parois cassées, facilement accessible, une fraction  $1-e$  dans des cellules à parois intactes.

- L'eau bouillante avec les particules solide et les bulles de vapeur est supposée comme un lit fluidisé parfaitement mélangé.
- La masse de vapeur dans l'extracteur, le condensateur, le séparateur, la tuyauterie est très faible devant la masse d'eau bouillante dans l'extracteur, ce qui permet de la négliger dans le bilan massique.
- Les résistances de transfert de matière sont supposés négligeables dans les cellules végétales cassées.
- Les résistances de transfert de matière sont supposées négligeable dans les tissus végétaux supposés cassés, l'eau bouillante est dans la phase vapeur, ce qui permis l'établissement instantané des équilibres entre phases.

$$x_v = k_v x_w = k_v k_w x_b \quad (\text{III-2.1})$$

- La concentration initiale au sein des particules intactes est égale à la concentration dans les particules non traitées.

$$x_i(t=0) = x_u \quad (\text{III-2.2})$$

- La concentration en huile essentielle  $x_s$  est supposée dans le flux liquide allons de décanteur, retournant dans l'extracteur. Le rendement en huile essentielle s'écrit

$$Y = \frac{Q}{N} \int_0^t (x_v - x_s) dt \quad (\text{III-2.3})$$

#### III.2.4. Vitesse de transfert de matière:

Comme l'équilibre entre les régions des cellules cassées et l'eau bouillante et la phase vapeur est établie quasi instantanément. Le flux de transfert provenant des cellules intactes est :

[2,3]

$$-\{\text{volume de noyau}\} n \rho_s \frac{dx_i}{dt} = k \{\text{surface de noyau}\} n \rho_s (x_i - x_v) \quad (\text{III-2.4})$$

là où  $n$  est le nombre de particules dans l'extracteur,  $\rho_s$  est la masse de matière végétale par unité de volume de particules solide,  $x_i$  est la concentration moyenne en soluté au sein de particule,  $x_b$  est la concentration moyenne en soluté en cellules cassées et  $k$  est le coefficient de

transfert de matière. Après introduction de la dimension caractéristique de noyau  $\lambda = \{\text{volume de noyau}\}/\{\text{surface de noyau}\}$ , l'équation précédente sera :

$$-\frac{dx_i}{dt} = \frac{k}{\lambda}(x_i - x_v). \quad (\text{III-2.5})$$

### III.2.5.Particules :

Les particules sont considérées homogènes concernant la concentration en huile essentielle mais pas en terme de structure, comme les parois au voisinage de la surface sont considérées cassées, mais pas celles qui se trouve au sein de noyau.

La fraction volumique de la région des parois cassées est  $e$ . la (figure III-2) montre ce type de particules à  $t=0$ , une partie d'huile essentielle contenue dans des cellules à parois cassées a déjà été dissoute dans l'eau bouillante et la concentration dans le noyau de la particule est égale à celle de la matière non traitée. Le bilan massique pour les régions avec des parois cassées s'écrit

$$eN(x_u - x_b) = N_w x_w \quad \text{Pour } t = 0. \quad (\text{III-2.6})$$

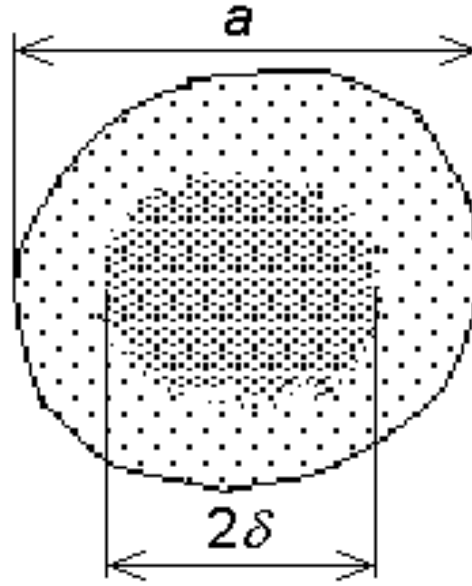
Comme les particules cassées, l'eau et la vapeur sont supposées être en équilibre, en accord avec l'équation (III.2.1), les conditions initiales sont

$$x_i = x_u \quad x_b = \frac{e}{e + \gamma k_w} x_u, \quad x_w = \frac{k_w e}{e + \gamma k_w} x_u, \quad x_v = \frac{k_v k_w e}{e + \gamma k_w} x_u \quad \text{pour } t = 0 \quad (\text{III-2.7})$$

La particule est une sphère de diamètre  $a$  et de diamètre de noyau  $2\delta$ , son volume de noyau est  $(\pi/6)(2\delta)^3 = (1-e)(\pi/6)a^3$ . Ainsi, le rapport entre le noyau et les dimensions de particules est  $2\delta = (1-e)^{1/3}a$ , surface de noyau est  $\pi(1-e)^{2/3}a^2$ , et la dimension caractéristique de noyau est

$$\lambda = \frac{\text{volume de noyau}}{\text{surface de noyau}} = \frac{a}{6}(1-e)^{1/3}. \quad (\text{III-2.8})$$





**Figure III-2:** Particule sphérique avec des cellules intactes dans le noyau entourées par région des cellules cassées

### III.2.6. l'extraction à partir des particules homogènes

Le bilan de matière pour l'huile essentielle dans l'extracteur est :

$$(1-e)N \frac{dx_i}{dt} + eN \frac{dx_b}{dt} + N_w \frac{dx_w}{dt} + Q(x_v - x_s) = 0. \quad (\text{III-2.9})$$

En remplaçant  $x_b$  et  $x_w$  par  $x_v$  à partir de l'équation (III-2.1) on trouve

$$(1-e)N \frac{dx_i}{dt} + \left( \frac{eN}{k_v k_w} + \frac{N_w}{k_v} \right) \frac{dx_v}{dt} + Q(x_v - x_s) = 0 \quad (\text{III-2.10})$$

On utilise les termes adimensionnels

$$\alpha = \gamma k_w + e, \quad (\text{III-2.11})$$

$$\beta = \frac{x_s}{k_v k_w x_u}, \quad (\text{III-2.12})$$

$$Z = \frac{Q k_v k_w \lambda}{N k \alpha}. \quad (\text{III-2.13})$$

$$\tau = \frac{k}{\lambda} t. \quad (\text{III-2.14})$$

$$\gamma = N_w/N$$

On remplace l'équation (III-2.1) et (III-2.14) dans (III-2.5)

$$\frac{dx_i}{d\tau} + x_i - \frac{x_v}{k_v k_w} = 0 \quad (\text{III-2.15})$$

L'équation (III-2.15) dans (III-2.10)

$$(1-e)N \left( \frac{x_v}{k_v k_w} - x_i \right) + \left( \frac{eN}{k_v k_w} + \frac{N_w}{k_v} \right) \frac{dx_v}{d\tau} + \frac{Q\lambda}{k} (x_v - x_s) = 0 \quad (\text{III-2.16})$$

$$-(1-e)N x_i + \left( \frac{eN}{k_v k_w} + \frac{N_w}{k_v} \right) \frac{dx_v}{d\tau} + \left( \frac{Q\lambda}{k} + (1-e) \frac{N}{k_v k_w} \right) x_v = \frac{Q\lambda}{k} x_s \quad (\text{II-2.17})$$

On multiplier par  $\frac{k_v k_w}{N\alpha}$

$$-k_v k_w \frac{1-e}{\alpha} x_i + \frac{dx_v}{d\tau} + \left( \frac{1-e}{\alpha} + Z \right) x_v = Z x_s \quad (\text{III-2.18})$$

Par l'application de la transformée de Laplace à l'équation (III-2.15)

$$s x_i - x_u + x_i - \frac{x_v}{k_v k_w} = 0 \quad \Rightarrow \quad x_i = \frac{1}{1+s} \left( x_u + \frac{x_v}{k_v k_w} \right) \quad (\text{III-2.19})$$

Et pour l'équation (III-2.18)

$$-k_v k_w \frac{1-e}{\alpha} x_i + s x_v - \frac{e k_v k_w}{\alpha} + \left( \frac{1-e}{\alpha} + Z \right) x_v = \frac{Z x_s}{s} \quad (\text{III-2.20})$$

En remplaçant l'équation (III-2.19) dans (III-2.20)

$$-k_v k_w \frac{1-e}{\alpha} \frac{1}{1+s} \left( x_u + \frac{x_v}{k_v k_w} \right) + s x_v - \frac{e k_v k_w}{\alpha} + \left( \frac{1-e}{\alpha} + Z \right) x_v = \frac{Z x_s}{s} \quad (\text{III-2.21})$$

L'arrangement de l'équation (III-2.21) donne

$$\left( s^2 + \left( 1 + \frac{1-e}{\alpha} + Z \right) s + Z \right) \frac{x_v}{k_v k_w} - \frac{1}{\alpha} (e s + 1) x_u = \frac{Z x_s}{k_v k_w} + \frac{Z x_s}{s k_v k_w} \quad (\text{III-2.22})$$

On donne

$$h = 1 + \frac{1-e}{\alpha} + Z \quad (\text{III-2.23})$$

Remplaçant (III-2.23) dans (III-2.22)

$$\left( s^2 + h s + Z \right) \frac{x_v}{k_v k_w} - \frac{1}{\alpha} (e s + 1) x_u = \frac{Z x_s}{k_v k_w} + \frac{Z x_s}{s k_v k_w} \quad (\text{III-2.24})$$

On a

$$p_1 = \frac{1}{2}(h + \sqrt{h^2 - 4Z}) \quad (\text{III-2.25})$$

$$p_2 = \frac{1}{2}(h - \sqrt{h^2 - 4Z}) \quad (\text{III-2.26})$$

L'équation (III-2.24) devient

$$(s + p_1)(s + p_2) \frac{x_v}{k_v k_w} = \frac{es}{\alpha} x_u + \frac{1}{\alpha} x_u + \frac{Zx_s}{k_v k_w} + \frac{Zx_s}{sk_v k_w} \quad (\text{III-2.27})$$

$$\frac{x_v}{k_v k_w} = \left( \frac{s}{(s + p_1)(s + p_2)} \right) \frac{e}{\alpha} x_u + \left( \frac{x_u}{\alpha} + \frac{Zx_s}{k_v k_w} \right) \left( \frac{1}{(s + p_1)(s + p_2)} \right) + \frac{Zx_s}{k_v k_w} \left( \frac{1}{s(s + p_1)(s + p_2)} \right) \quad (\text{III-2.28})$$

La transformée inverse de l'équation (III-2.28)

$$\frac{x_v}{k_v k_w x_u} = \left( \frac{p_1}{p_1 - p_2} \exp(-p_1 z) - \frac{p_2}{p_1 - p_2} \exp(-p_2 z) \right) \frac{e}{\alpha} + \left( \frac{1}{\alpha} + Z\beta \right) \left( \frac{-1}{p_1 - p_2} \exp(-p_1 z) + \frac{1}{p_1 - p_2} \exp(-p_2 z) \right) + \beta + \beta \left( \frac{p_2}{p_1 - p_2} \exp(-p_1 z) - \frac{p_1}{p_1 - p_2} \exp(-p_2 z) \right) \quad (\text{III-2.29})$$

L'arrangement de l'équation (III-2.29)

$$\frac{x_v}{k_v k_w x_u} = \beta + \frac{1}{2\alpha} \left[ e - \alpha\beta - B_2 \exp(-p_1 z) + e - \alpha\beta + B_2 \exp(-p_2 z) \right] \quad (\text{III-2.30})$$

2.30)

Avec

$$B = \frac{2(1 + \alpha\beta Z - h e + \alpha\beta)}{\sqrt{h^2 - 4Z}} \quad (\text{III-2.31})$$

On remplace  $x_v - x_s$  dans l'équation (III-2.3) par  $x_v - \beta k_v k_w x_u$  de l'équation (III-2.30) on trouve

$$Y = Y_\infty \left[ 1 - f \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - 1 - f \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right], \quad T_2 > T_1 \quad (\text{III-2.32})$$

Avec

$$T_\infty = [1 - \beta \gamma k_w + 1] x_u \quad (\text{III-2.33})$$

$$f = \frac{Z}{2p_1} \frac{e - \alpha\beta - B}{1 - \beta \gamma k_w + 1} \quad (\text{III-2.34})$$

$$T_1 = \frac{\lambda}{kp_1} \quad (\text{III-2.35})$$

$$T_2 = \frac{\lambda}{kp_2} \quad (\text{III-2.36})$$

### III.3- Modèle III :

Ce modèle est basé sur la résolution analytique d'équation de transfert de matière.

#### III-3.1. Equation de diffusion :

Le transfert de la chaleur par conduction est également dû aux mouvements moléculaires aléatoires, il y a une analogie évidente entre ce processus et le processus de transfert de matière. Ceci identifié par Fick (1855), qui amis la première fois la diffusion sur une base quantitative. La théorie mathématique de la diffusion dans les substances isotropes est donnée par l'équation. [4]

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III-3.1})$$

Cette équation est dite 1<sup>er</sup> loi de Fick

On considère un élément de volume de la forme du parallélépipède rectangulaire dont les cotes sont  $2dx$ ,  $2dy$ , et  $2dz$ . le centre de l'élément est de coordonnées  $P(x, y, z)$ , de concentration  $C$ .

$ABCD$  et  $A'B'C'D'$  sont les surfaces perpendiculaires à l'axe de  $x$  comme le montre la figure (fig. III-3)

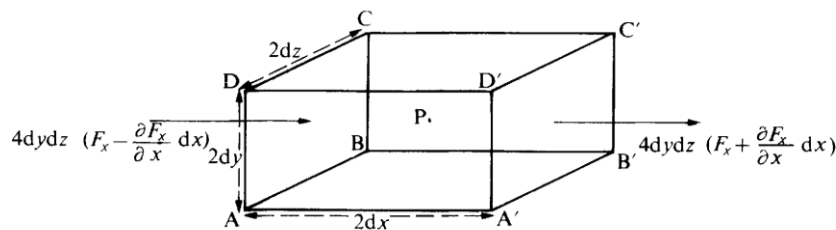


Fig. (III-3) : Elément de volume

Alors le débit de matière à la surface  $ABCD$  de coordonné  $x-dx$  est donné par

$$4dydz \left( F - \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right) \quad (\text{III-3.2})$$

Là où  $F_x$  est le flux de transfert par l'unité de surface dans le plan  $P$ . de même le taux de transfert dans la surface  $A'B'C'D'$  de coordonné  $x+dx$  est donné par

$$4dydz \left( F + \frac{\partial F_x}{\partial x} dx \right)$$

Le transfert entre les deux plans sera

$$-8dxdydz \frac{\partial F_x}{\partial x}$$

De même à partir des autres plans nous obtenons

$$-8dxdydz \frac{\partial F_y}{\partial y} \quad \text{et} \quad -8dxdydz \frac{\partial F_z}{\partial z}$$

L'accumulation est donné par

$$8dxdydz \frac{\partial C}{\partial t}$$

On obtient l'équation de la diffusion dans un parallélépipède

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (\text{III-3.3})$$

Par l'utilisation des coordonnées cylindrique,

$$\begin{cases} X = r \cos\theta \\ Y = r \sin\theta \end{cases}$$

Nous obtenons l'équation de la diffusion dans un cylindre.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( rD \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( rD \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right\} \quad (\text{III-3.4})$$

De même pour une sphère avec,

$$\begin{cases} X = r \sin\theta \cos\Phi \\ Y = r \sin\theta \sin\Phi \\ Z = r \cos\theta \end{cases}$$

Nous obtenons l'équation de la diffusion dans une sphère.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( D \sin\theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right\} \quad (\text{III-3.5})$$

Toutes ces équations de diffusion peuvent être exprimées par l'équation

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \text{ grad } C) \quad (\text{III-3.6})$$

### III-3.2. Diffusion dans une sphère

Si nous nous limitons aux cas dans lesquels la diffusion est radiale, l'équation de la diffusion pour un coefficient de diffusion constant prend la forme

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (\text{III-3.7})$$

$$\text{si} \quad u = Cr \quad (\text{III-3.8})$$

$$\text{Alors l'équation (III-3.7) s'écrit :} \quad \frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (\text{III-3.9})$$

Les solutions des problèmes de flux radial dans une sphère peuvent être déduites immédiatement à partir des solutions des problèmes linéaires correspondants.

### III-3.3. Etat d'équilibre

Dans ce cas l'équation est

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad a < r < b \quad (\text{III-3.10})$$

Donc la solution générale est

$$C = B + \frac{A}{r} \quad (\text{III-3.11})$$

$A$  et  $B$  sont des constantes à déterminer à partir des conditions limite.

Si dans la sphère creuse,  $a \leq r \leq b$ , la surface  $r = a$  est maintenue à une concentration constante  $C_1$  et  $r = b$  à  $C_2$ , donc.

$$C = \frac{aC(b-a) + bC(r-a)}{r(b-a)} \quad (\text{III-3.12})$$

La quantité de la substance diffusante  $Q_t$  qui traverse la surface à temps  $t$  est donné par

$$Q_t = 4\pi D t \frac{ab}{b-a} (C_2 - C_1) \quad (\text{III-3.13})$$

Si  $Q_t$  est mesuré dans un système dépendant de la concentration, la valeur moyenne du coefficient de diffusion obtenu à partir (III-3.13) est  $\frac{\int_{C_2}^{C_1} D dC}{(C_1 - C_2)}$

### III-3.4. Diffusion d'une solution agitée de volume limité

Supposons que la sphère occupe l'espace  $r < a$ , alors que le volume du bain de la solution (à l'exclusion de l'espace occupé par la sphère) est  $V$ . la solution initialement ne contient pas de soluté, et la concentration du soluté dans la sphère est toujours uniforme et initialement  $C_0$

La quantité totale de soluté libéré par la sphère  $M_t$  après le temps  $t$  est exprimée comme une fraction de la quantité correspondante après temps infini par la relation. [4]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\alpha^2q_n^2} e^{\left(\frac{-Dq_n^2t}{R^2}\right)} \quad (\text{III-3.14})$$

de là où les  $q_n$  sont les racines différentes de zéro de l'équation

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3+\alpha q_n^2} \quad (\text{III-3.15})$$

et  $\alpha = 3V/(4\pi a^3)$ , le rapport des volumes de la solution et la sphère, ou si il y a un facteur  $K$  entre le soluté à l'équilibre dans la sphère avec la solution  $\alpha = 3V/(4\pi a^3 K)$ . Le paramètre  $\alpha$  est exprimé en termes de fraction échangée à l'équilibre par la relation

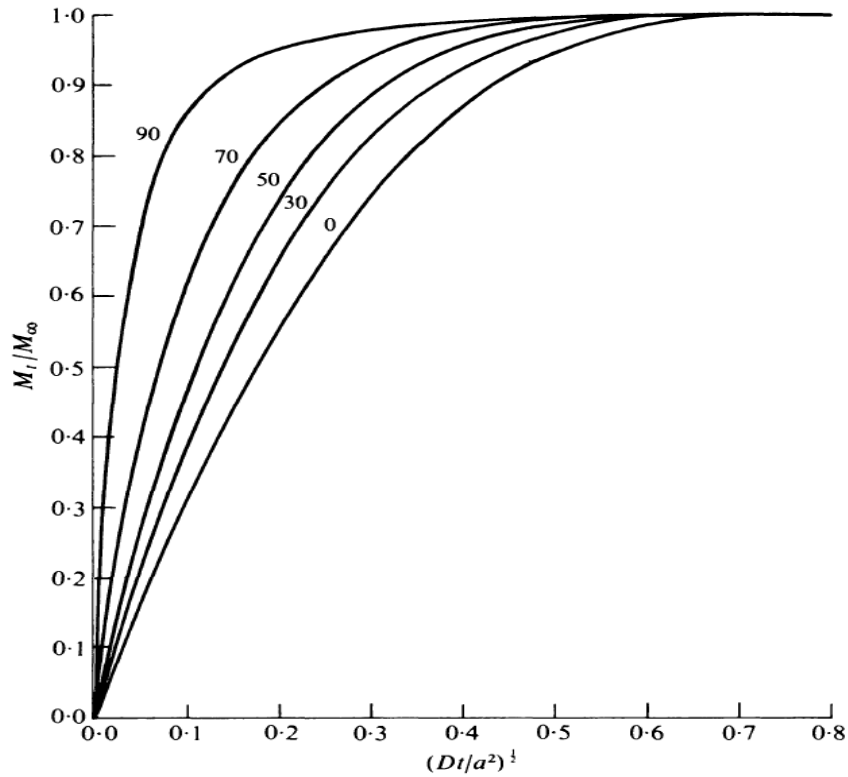
$$\frac{M_\infty}{4\pi a^3 C_0} = \frac{1}{1+\frac{1}{\alpha}} \quad (\text{III-3.16})$$

Les solutions de l'équation (III-3.15) sont données dans le (tableau A,1) pour plusieurs valeurs de  $\alpha$ .

Au début de l'extraction c-a-d pour les temps courts Crank [4] propose la solution rapportée par Carman et Hall en 1954 [38]

$$\frac{M_t(t)}{M_t(\infty)} = 6 \left( \frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \left[ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{nR}{\sqrt{Dt}} \right] - 3 \frac{Dt}{a^2}$$

Dans (fig. III.4)  $\frac{M_t}{M_\infty}$  en fonction de  $\left(\frac{Dt}{a^2}\right)^{\frac{1}{2}}$  est tracé pour cinq fractions échangées à l'équilibre.



**Fig. III.4 :** La fraction de diffusion d'une sphère dans une solution agitée en fonction de  $(Dt/a^2)^{1/2}$





CHAPITRE.IV

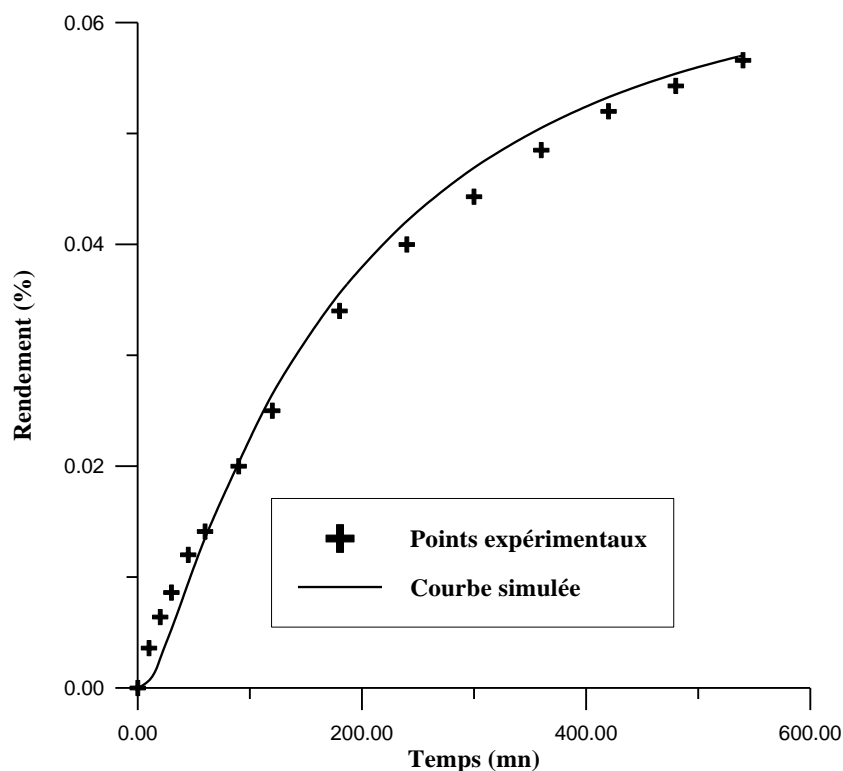
SIMULATION ET DISCUSSION

### IV.1. Modèle I :

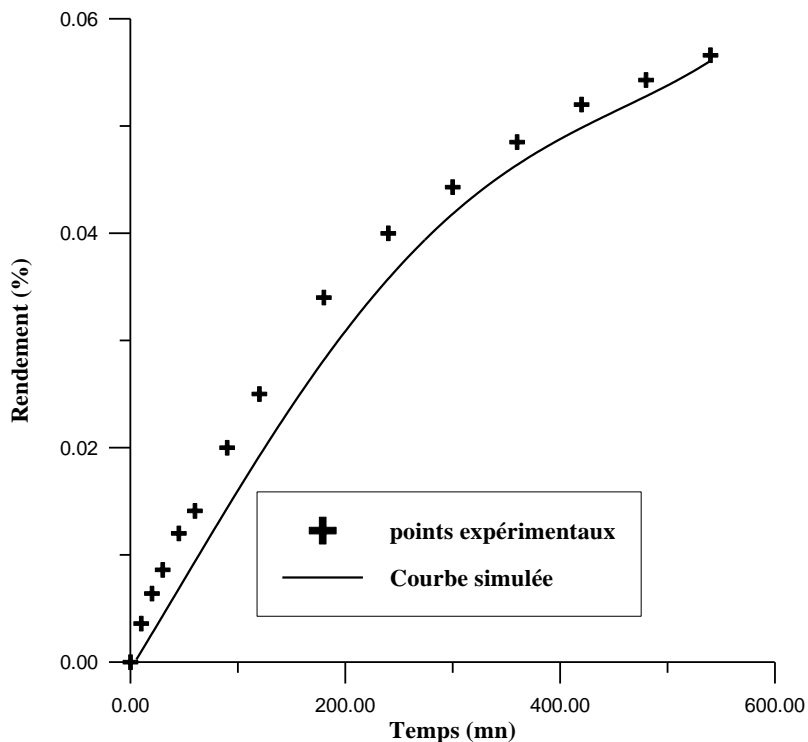
Ce Modèle comporte quatre paramètres,  $Kc$ ,  $D_0$ ,  $\alpha$  et  $m$ , qui doivent être déterminés ; la résolution de ces systèmes d'équations ne peut pas être établit analytiquement, pour cela des méthodes numériques ont été utilisées [1].

Il existe de nombreuses méthodes d'optimisation pour trouver le minimum d'une fonction  $E(h)$ , les plus connues sont celles du gradient ou de Gauss Newton. Cependant, la méthode de Levenberg et Marquart présente l'avantage de condenser les deux algorithmes en un seul [35,36].

L'application de ces modèles à l'huile essentielle a donné les courbes cinétiques représentées sur les figures (IV-1) et (IV-2).



*Figure (IV-1) : Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par le Modèle Cinétique.*



*Figure (IV-2) : simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par le modèle diffusionnel.*

Les tableaux IV.1 et IV.2 donnent les valeurs des paramètres pour les modèles cinétique et diffusionnel.

**TABLEAU IV.1 : Paramètres du modèle cinétique.**

Paramètres	$D_0(10^{-13}m^2/s)$	$K_C(10^{-3}S^{-1})$	$\alpha(10^{-2})$	m
Huile essentielle	9.86	5.02	5.01	0.29

**TABLEAU IV.2 : Paramètres du modèle diffusionnel.**

Paramètres	$D_0(10^{-13}m^2/s)$	$\alpha(10^{-1})$	m
Huile essentielle	4.67	2.95	0.29

## IV.2. Modèle II:

La simulation du Modèle décrit par l'équation (III-2.32), exige la détermination des quatre paramètres  $Y_{\infty}$ ,  $f$ ,  $T_1$  et  $T_2$ , la résolution de ce système ne peut pas être établit analytiquement, pour cela nous avons utilisé le logiciel (MATLAB 7.4) afin de calculer les différentes paramètres et simuler les résultats expérimentaux.

### IV.2.1. Simulation par MATLAB :

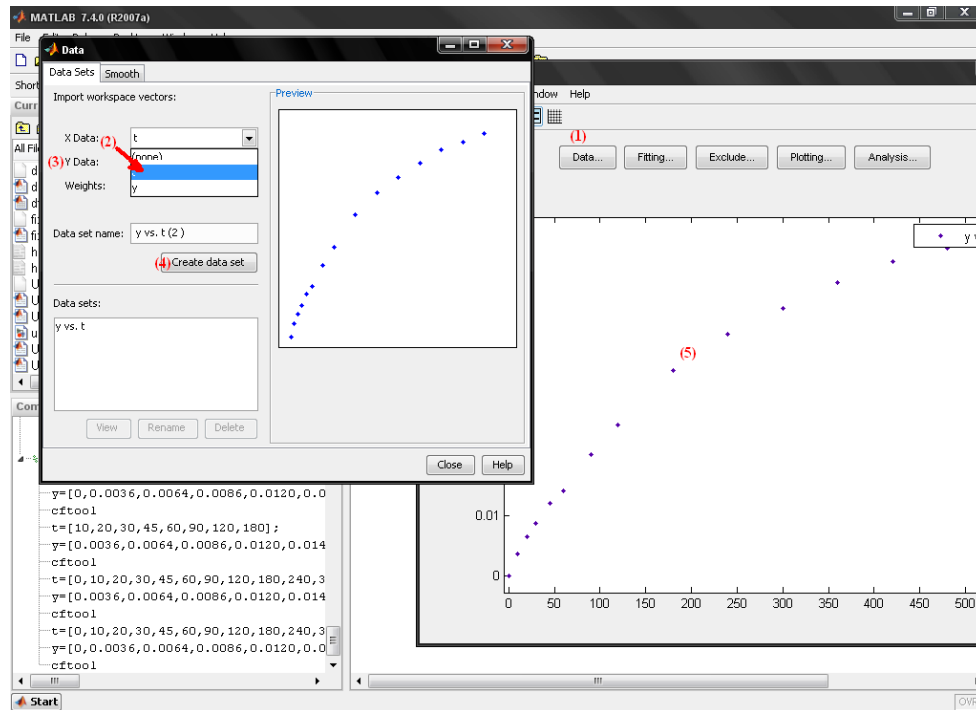
Dans une première étape on introduit les valeurs de notre expérience, puis la commande « **cftool** »

```

MATLAB 7.4.0 (R2007a)
File Edit Debug Desktop Window Help
Current Directory: D:\z sah\doc\MATLAB
Workspace
All Files
Type Size
data.cft CFIT File 10 KB
data.m M-file 4 KB
dtdlab.mat MAT-file 1 KB
fix_pom.asv Editor Autosave 1 KB
fix_pom.m M-file 1 KB
hs_err_pid1968.log LOG File 15 KB
hs_err_pid760.log LOG File 15 KB
Untitled.asv Editor Autosave 1 KB
Untitled.m M-file 1 KB
Untitled1.m M-file 1 KB
Untitled1.mdl Model 16 KB
Untitled2.m M-file 1 KB
Untitled3.m M-file 1 KB
Command History
y=[0,0.0036,0.0064,0.0086,0.0120,0.0141,0.0200,0.0250,0.0340,0.0400,0.0443,0.0485,0.0566];
cftool
t=[0,10,20,30,45,60,90,120,180];
y=[0,0.0036,0.0064,0.0086,0.0120,0.0141,0.0200,0.0250,0.0340,0.0400,0.0443,0.0485,0.0566];
cftool
t=[10,20,30,45,60,90,120,180];
y=[0.0036,0.0064,0.0086,0.0120,0.0141,0.0200,0.0250,0.0340,0.0400,0.0443,0.0485,0.0566];
cftool
t=[0,10,20,30,45,60,90,120,180,240,300,360,420,480,540];
y=[0.0036,0.0064,0.0086,0.0120,0.0141,0.0200,0.0250,0.0340,0.0400,0.0443,0.0485,0.0566,0.0656,0.0752,0.0858];
cftool
Command Window
>> t=[0,10,20,30,45,60,90,120,180,240,300,360,420,480,540]
t =
Columns 1 through 13
0 10 20 30 45 60 90 120 180 240 300 360 420
Columns 14 through 15
480 540
>> y=[0.0036,0.0064,0.0086,0.0120,0.0141,0.0200,0.0250,0.0340,0.0400,0.0443,0.0485,0.0566,0.0656,0.0752,0.0858];
y =
Columns 1 through 8
0.0036 0.0064 0.0086 0.0120 0.0141 0.0200 0.0250 0.0340
Columns 9 through 14
0.0400 0.0443 0.0485 0.0520 0.0543 0.0566
>> cftool

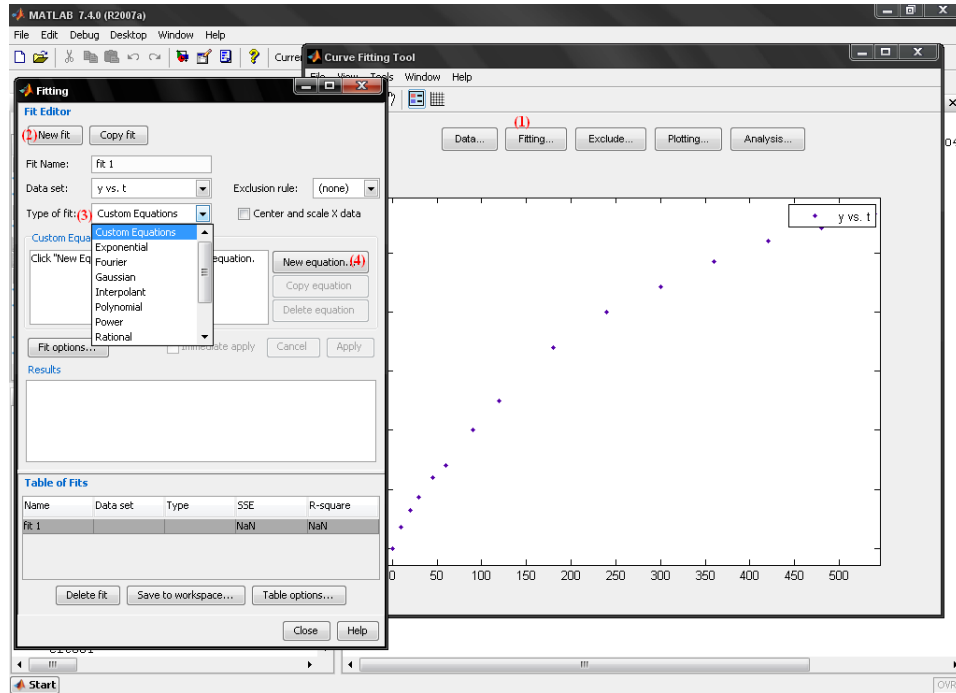
```

Dans la 2<sup>me</sup> étape on utilise la commande « **data** » (1), puis on sélectionne les repères x et y (2), (3), afin de tracer les points expérimentaux par la commande « create data set »(4).



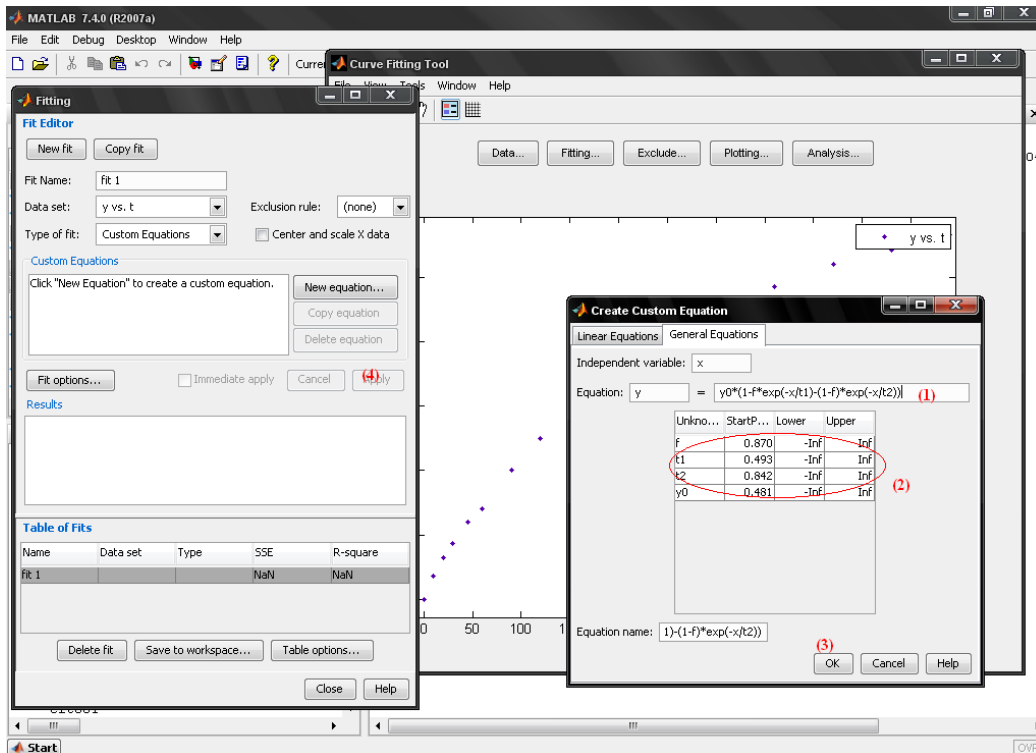
Après avoir tracé les points expérimentaux on passe à l'insertion de l'équation. On utilise la commande

- 1- « **Fiting** »
- 2- « **New Fit** »
- 3- On sélectionne le type de l'équation « **Type of Fit** » (*Custom Equations*)
- 4- « **New equaton** »

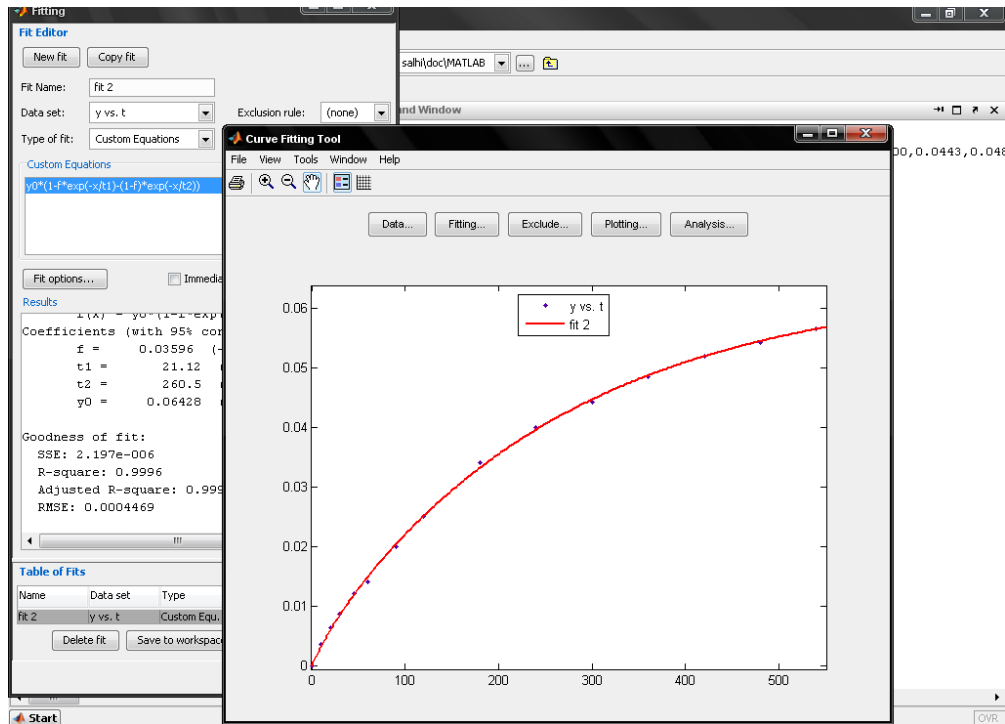


Après avoir sélectionné le type de l'équation

- 1- On introduit l'équation du Modèle
- 2- On définit le domaine de variation de chaque paramètre et sa valeur initiale



En fin on aura la simulation par le modèle, et les valeurs des paramètres

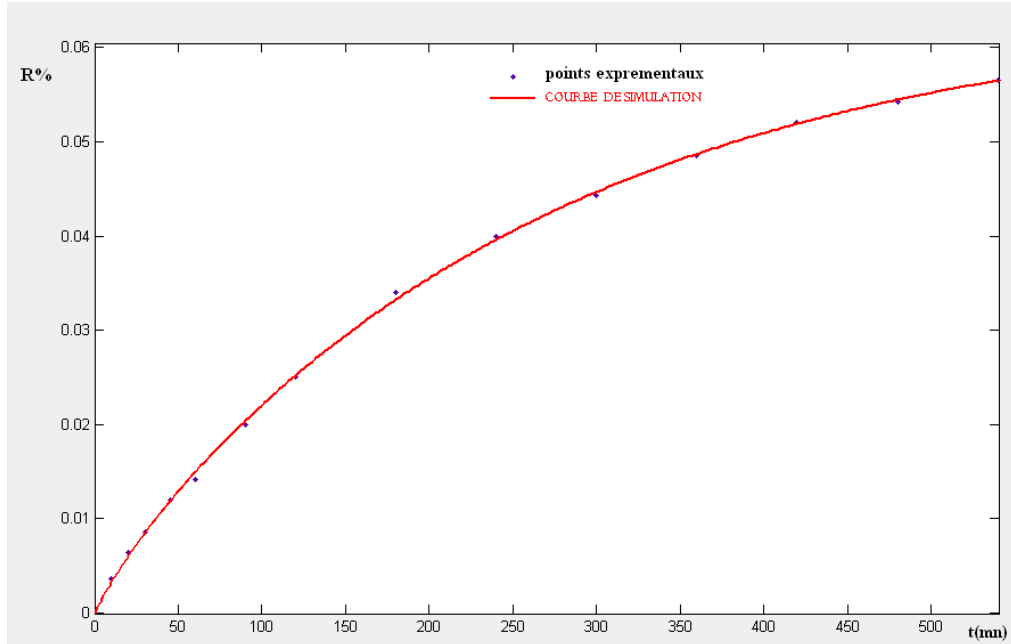


Le tableau 3 donne les valeurs des paramètres pour le modèle II de Sovova

*Tableau 3 : les valeurs des paramètres pour le Modèle II de Sovova*

$f$	$T_1$	$T_2$	$Y_\infty$
0.03596	21.12	260.5	0.064

La figure (IV-3) donne la simulation du modèle II de Sovova



**Figure(IV-3) :** Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par le modèle II de Sovova.  $R^2 = 0.9995$

Pour la détermination des autres paramètres de ce modèle on a procédé comme suite :

De l'équation (III-2.25) et l'équation (III-2.26) on a

$$P_1 \cdot P_2 = Z$$

Et

$$P_1 + P_2 = h$$

De l'équation (III-2.34) et (II-2.35)

$$P_1/P_2 = T_2/T_1$$

Et par l'équation (III-2.23)

$$h = 1 + \frac{1-e}{\alpha} + Z$$

On ne peut pas déterminer la valeur de  $e$  directement mais on peut limiter le domaine de variation de  $(1-e)/\alpha$  qui est entre 0 et 1



Donc on peut calculer ces différents paramètres pour

$$h = 1 + Z$$

et pour

$$h = 2 + Z$$

Avec un système de quatre équations à quatre inconnues. On trouve les valeurs suivantes :

✓ Pour  $h = 1+Z$

$P_1$	$P_2$	$h$	$Z$
<b>12.33</b>	1	13.33	12.33

A partir des équations (III-2.8), (III-2.31), (III-2.33), (III-2.34), on peut déterminer les valeurs du tableau suivant :

$r$	B	$\lambda$	k(m/s)
<b>0.098</b>	0.062	0.644	$4.1 \cdot 10^{-8}$

À partir de l'équation donnée par Sovova [2]

$$D=0.6\lambda k$$

On trouve

$$D = 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$$

✓ Pour  $h = 2+Z$

$P_1$	$P_2$	$h$	$Z$
<b>11.1145</b>	0.9011	12.0157	10.0157

Et de même façon on trouve valeurs pour la deuxième limite montré dans le tableau suivant :

$r$	B	$\lambda$	k(m/s)
<b>0.126</b>	0.047	0.638	$4.08 \cdot 10^{-8}$

$$D=0.6\lambda k$$

Donc on trouve

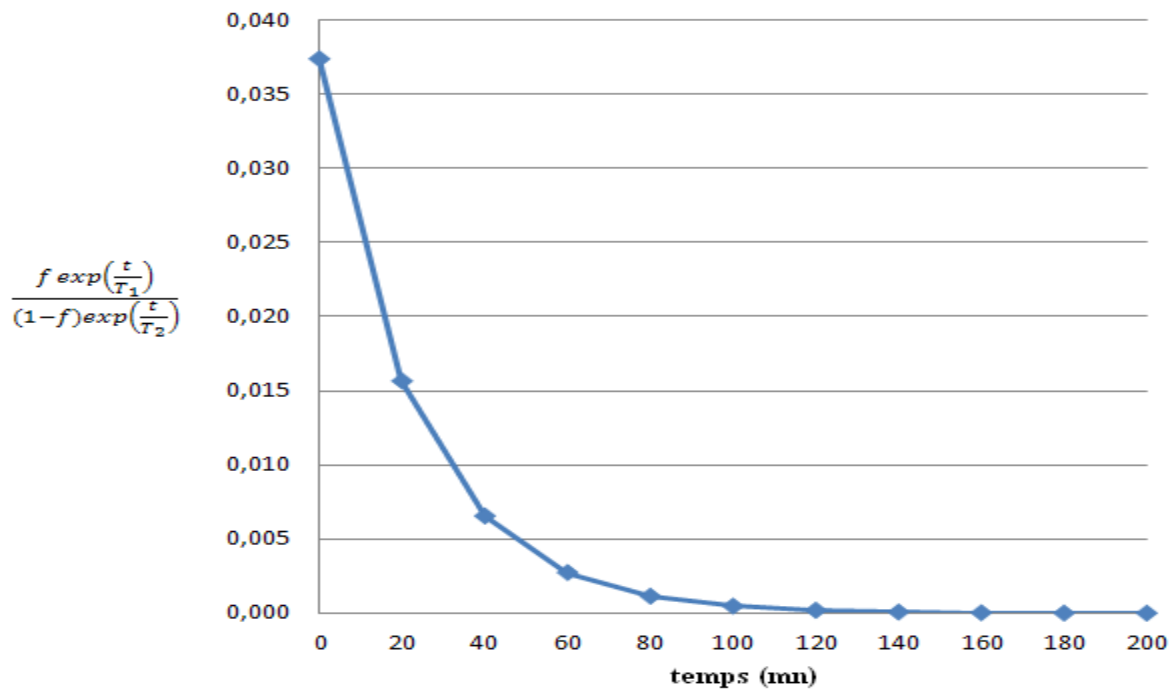
$$D = 1.56 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$$

On remarque que les deux valeurs du coefficient de diffusion sont très voisines pour les deux valeurs limites donc on peut prendre une valeur moyenne des deux. En effet la valeur de coefficient de diffusion est

$$D = 1.53 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$$

On remarque que la valeur de  $f$  est très faible par rapport à 1. Pour voir l'influence de premier terme, on va calculer le rapport des deux termes de l'équation de modèle de Sovova

La figure (IV-4) montre la variation du rapport  $\frac{f \exp\left(\frac{t}{T_1}\right)}{(1-f) \exp\left(\frac{t}{T_2}\right)}$  en fonction de temps



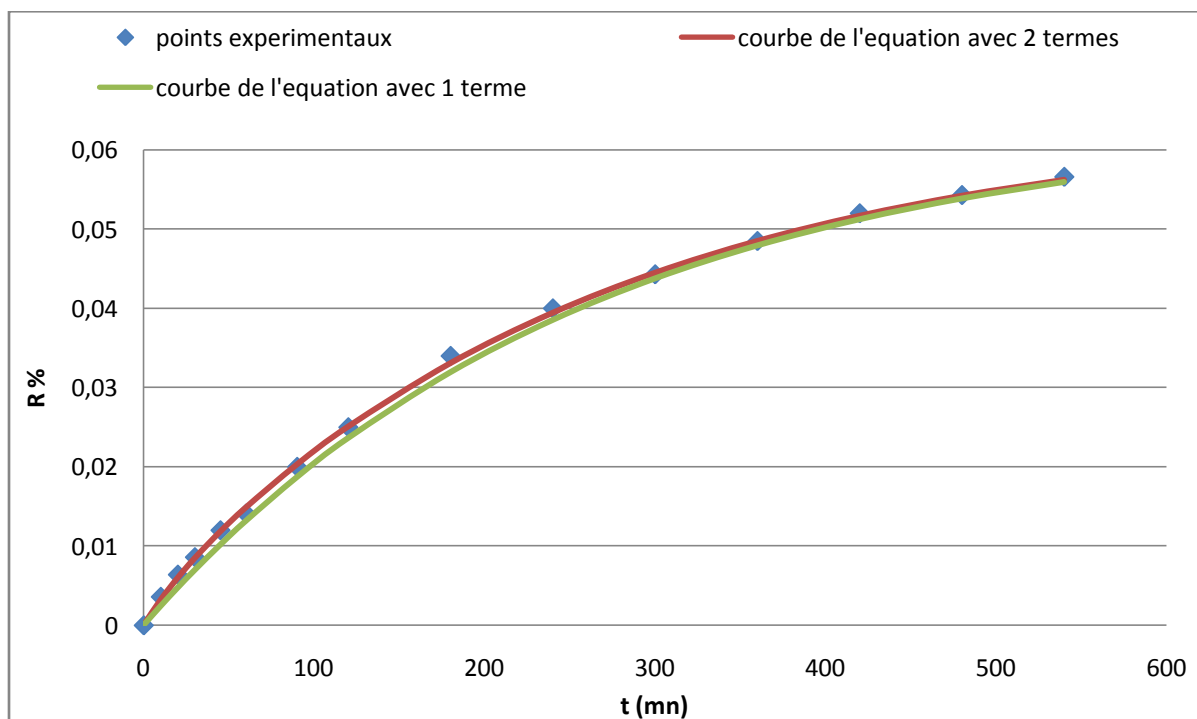
La figure (IV-4) : Variation du rapport  $\frac{f \exp\left(\frac{t}{T_1}\right)}{(1-f) \exp\left(\frac{t}{T_2}\right)}$  en fonction de temps

L'application de ce modèle montre que la contribution du terme relatif à la seconde constante de temps à un apport qui n'excède pas les 4% donc cette apport est de l'ordre de l'erreur expérimentale et la précision apporté par celui-ci ne nous semble pas significatif et ce sur toute la durée d'extraction.

Notons qu'au cours de processus l'apport du terme relatif aux parois cellulaires cassées est décroissent pour s'annulé après deux heures de traitement. Ce comportement pourrait être dû soit au fait que l'apport de la seconde constante de temps n'est pas significatif, soit que dans notre cas de l'exemple utilisée, il n'y ait pas de soluté dans des sites facilement accessible et que tout les sites sont accessibles à la vapeur de la même manière.

Pour rendre compte de l'apport du second terme exponentiel dans le modèle de sovova nous avons considérés la valeur de coefficient de diffusion trouvée précédemment c.-à-d. en tenant compte des deux constantes de temps et nous n'avons considérés que le terme relatif aux cellules intactes.

Les résultats de ces simulations sont représentés dans la figure (IV-5)



**Figure(IV-5) :** Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par les deux modèles

Ces courbes montrent bien que les deux modèles simulent parfaitement les points expérimentaux, avec une très légère amélioration de la simulation au début de l'extraction, apporté par le modèle avec deux constantes de temps.

### IV.3- Modèle III:

Par la méthode numérique précédente (MATLAB), nous avons établis les équations donnant l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps (équation de Crank) dans deux domaines de temps

✓ Temps courts : définis comme étant les premiers instants de l'extraction.

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

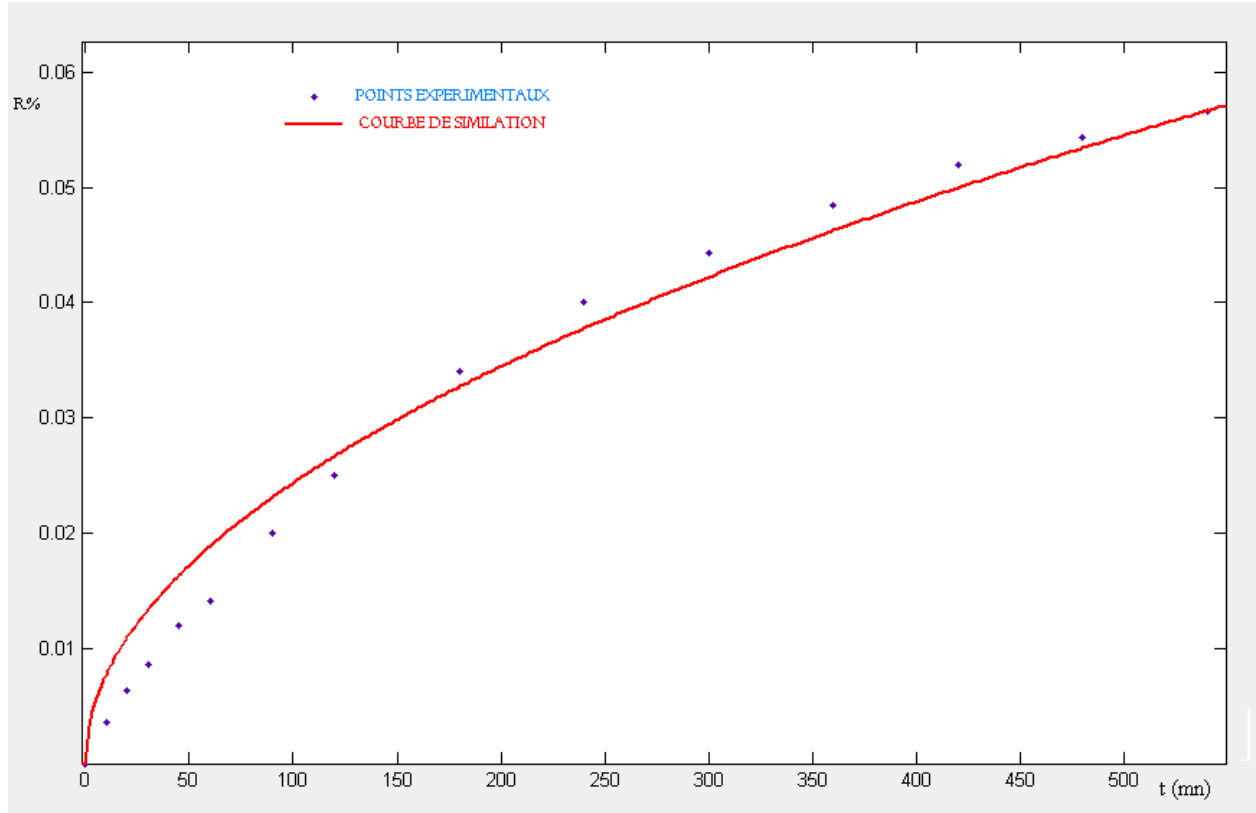
$$\frac{M_l(t)}{M_l(\infty)} = 6 \left( \frac{Dt}{R^2} \right)^{1/2} \left[ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{ierfc} \frac{nR}{\sqrt{Dt}} \right] - 3 \frac{Dt}{R^2}$$

En négligeant le deuxième terme du second membre devant sa racine et l'apport de la

Série, l'équation précédente s'écrit donc :

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

La simulation par cette équation donne un coefficient de diffusion  $D=8.18 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  et une courbe



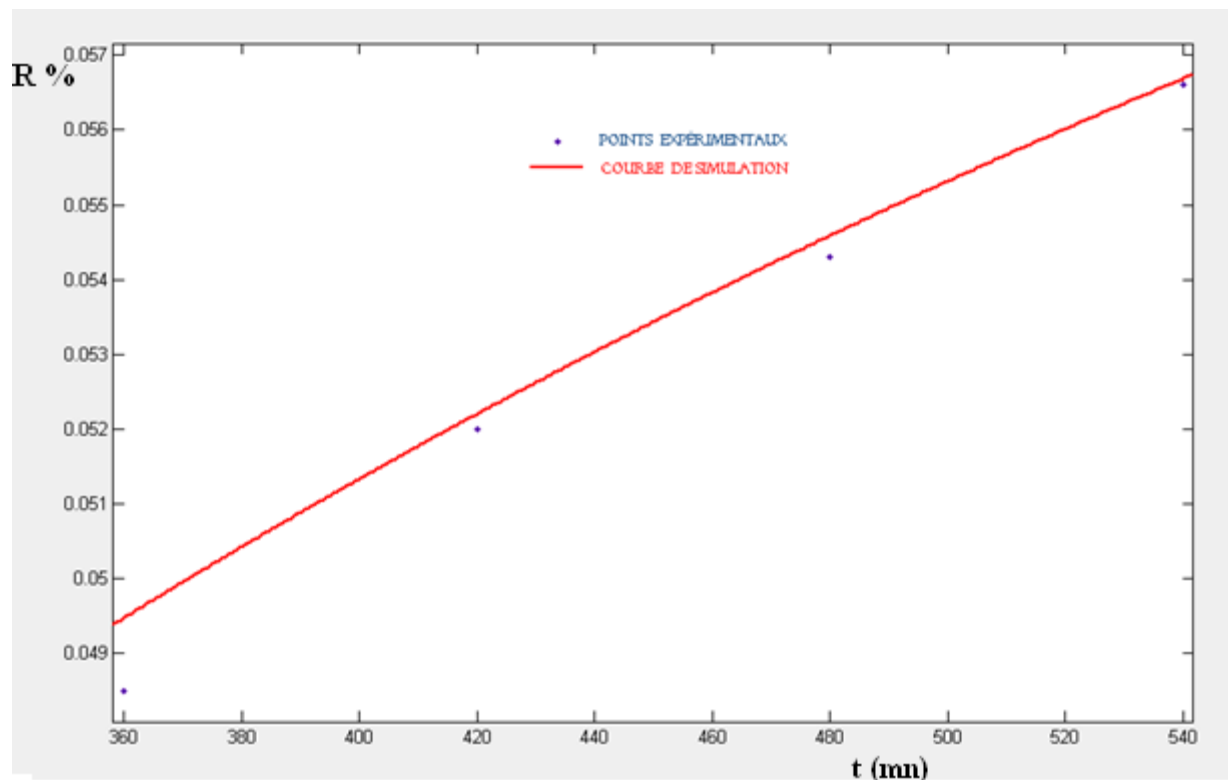
**Figure IV-6 :** Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par le modèle III pour les temps courts  $R^2=0.9763$

On remarque l'équation de Crank pour les temps courts simule bien tous les points expérimentaux. Ce qui nous permet de dire que nous sommes toujours dans l'intervalle des temps courts et nous sommes loin de l'équilibre.

Malgré ces constatations nous avons tenté d'appliquer une solution préconisée pour les temps longs, pour un  $\alpha$  infini et prenant en considération les deux premiers termes de la série, et ce pour aboutir à une forme d'équation comparable à celle développée dans le modèle II de Sovova et coll. [2]

$$\frac{C}{C_{\infty}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 t}{R^2}\right) - \frac{6}{4\pi^2} \exp\left(-\frac{4D\pi^2 t}{R^2}\right)$$

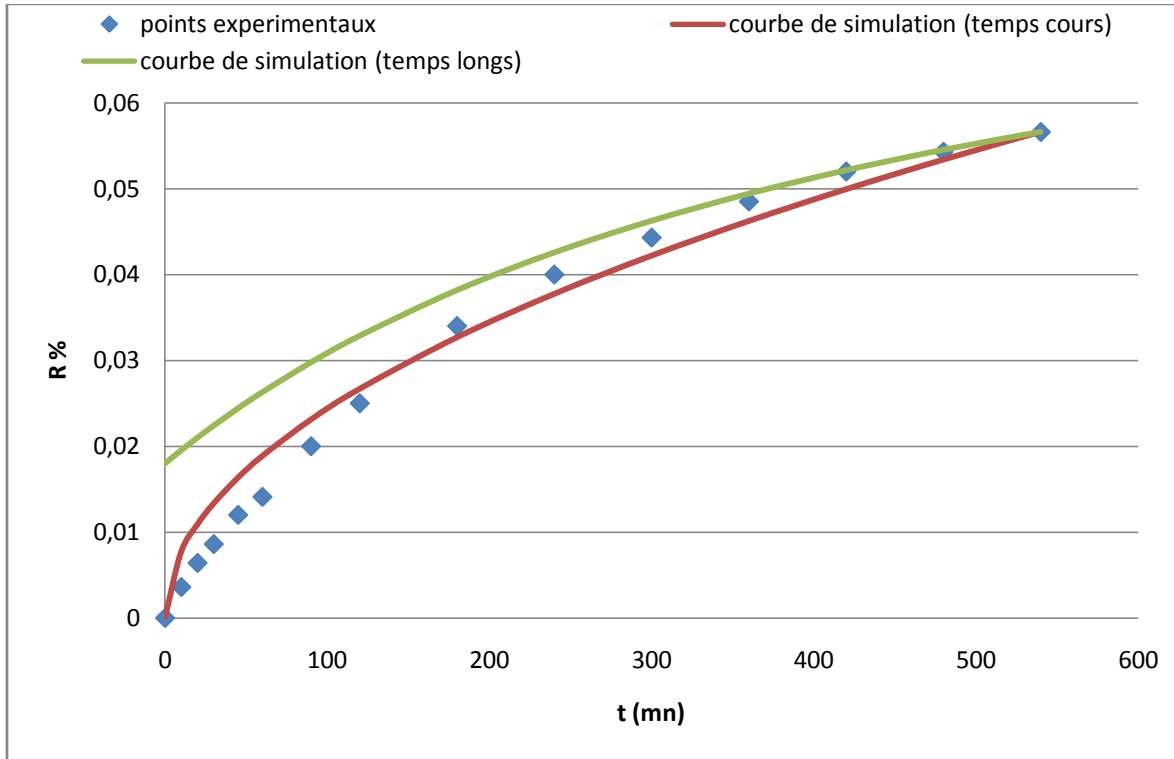
On trouve par la simulation de cette équation un coefficient de diffusion  $D = 1.16 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$



*Figure IV-7 : Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par le 3<sup>ème</sup> modèle pour les temps longs  $R^2 = 0.9773$*

La courbe de simulation pour les temps longs couvre bien les derniers points expérimentaux.

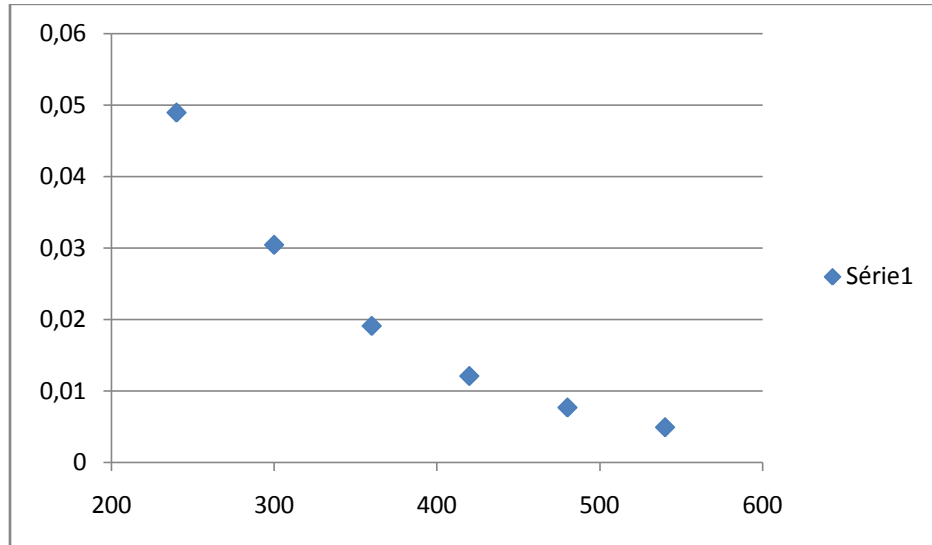
La figure V.8 regroupe les points expérimentaux et les courbes cinétiques correspondantes aux temps courts et aux temps longs.



**Figure V.8 :** Evolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, pour les temps courts et les temps longs

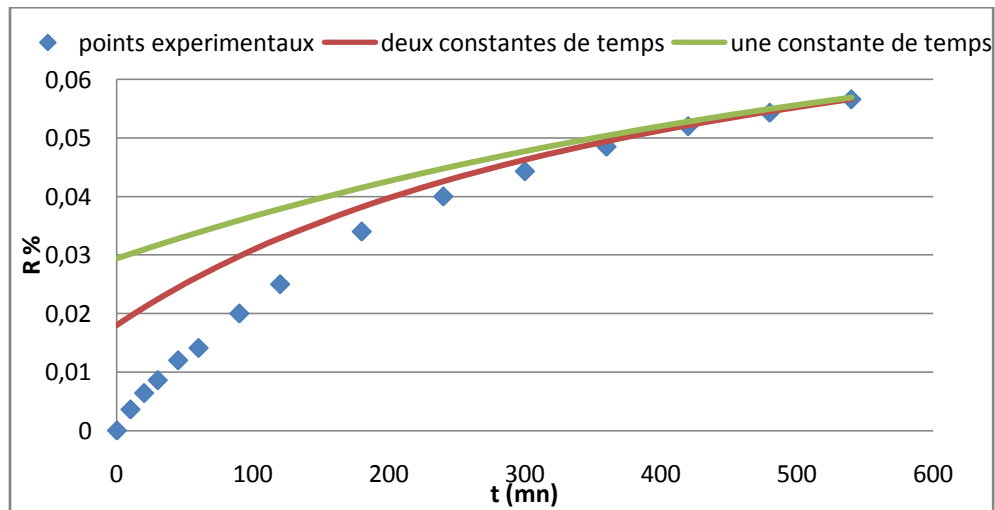
On remarque que l'équation de Crank pour les temps courts simule bien les points expérimentaux avec coefficient de corrélation acceptable ( $R^2=0.9763$ ), l'équation pour les temps longs couvre parfaitement les trois derniers points, donc on peut dire que le domaine de temps longs aura lieu à partir de septième heure d'extraction dans cette expérience.

- Pour voir l'influence du deuxième terme de l'équation de Crank pour les temps longs, on trace le rapport des deux termes en fonction de temps



*Figure IV-9 : Rapport des deux termes de 3<sup>ème</sup> modèle en fonction de temps*

Dans le domaine de temps longs (plus de 400mn) le deuxième terme ne dépasse pas 2% par rapport le premier. On trace l'équation de modèle III avec une seule constante de temps, où en considérant que le premier terme de la série infinie.



*Figure IV-10 : Simulation de l'hydrodistillation de l'huile essentielle des graines de coriandre par les deux modèles*

On remarque que les deux courbes couvrent bien les points expérimentaux dans les temps supérieur à 400mn.



#### IV.4. Discussion :

L'examen des courbes des figures (IV-1) et (IV-2) nous permet de constater que le modèle cinétique permet une meilleure description du comportement du système. Par contre, la courbe relative au modèle diffusionnel, qui ne tient pas compte de la vitesse de réaction chimique, présentent un écart par rapport aux courbes expérimentales durant les premières heures d'extraction. Cet écart tend à s'atténuer à fur et à mesure de l'évolution de l'opération, pour devenir relativement faible au delà de la cinquième heure de traitement de la matière végétale. Ceci indique que le terme relatif à la réaction chimique a une influence plus importante sur la vitesse globale de transfert de matière en début d'extraction.

Ceci permet de dire que le processus de transfert de matière est régi durant les premières heures d'extractions par les deux phénomènes, la diffusion et la réaction chimique. Par contre à la fin de l'extraction c'est le phénomène de diffusion qui est dominant.

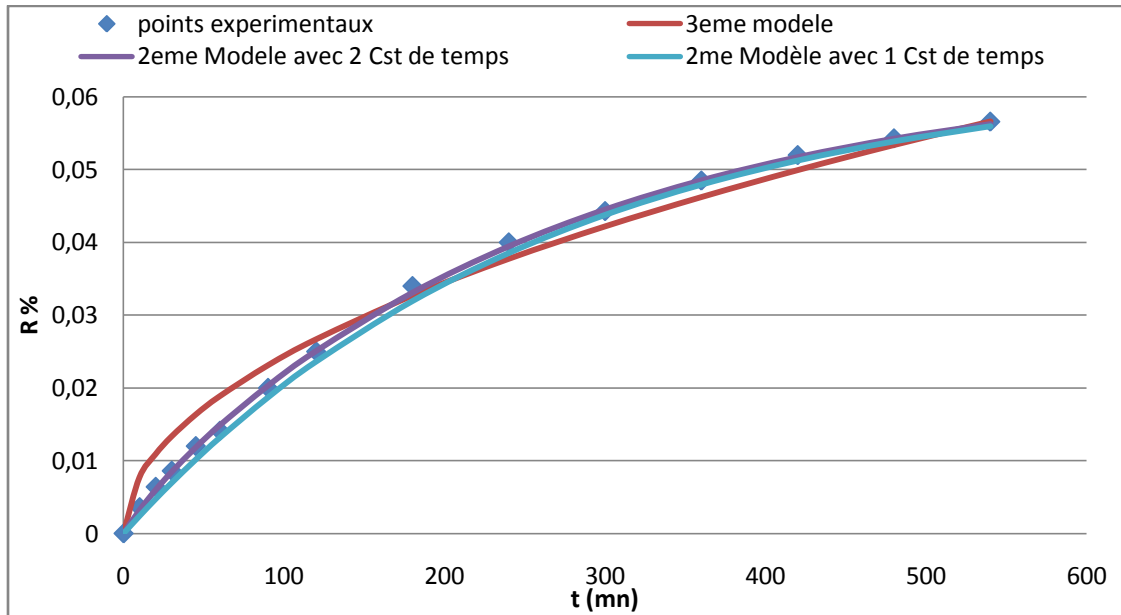
**Tableau IV.2 :** Coefficients de diffusion et de transfert trouvés par les différents modèles

	Coefficient de Diffusion ( $m^2/s$ )
1 <sup>er</sup> modèle	$D_{cinétique} = 9.86 \cdot 10^{-13}$ , $D_{Diffusionnelle} = 4.67 \cdot 10^{-13}$
2 <sup>eme</sup> modèle	$D = 1.56 \cdot 10^{-13}$
3 <sup>eme</sup> modèle	$D_{t\ courts} = 8.18 \cdot 10^{-12}$ $D_{t\ longs} = 1.16 \cdot 10^{-11}$

Ce tableau fait ressortir que les valeurs du coefficient de diffusion obtenus par différents modèles sont assez différents et ce malgré une bonne simulation des points expérimentaux apporté par les différents modèle.

Alors la question qui se pose (**est ce que le fait qu'un modèle simule bien les points expérimentaux permet de conclure sur la valeur des grandeurs diffusionnels et d'équilibre**).

Nous avons porté sur la figure IV.9 les points expérimentaux et les courbes simulées par le deuxième et le troisième modèle.



*Figure IV.9 : Comparaison des modèles*

Nous remarquons que dans tous les cas, les courbes simulées couvrent bien, les valeurs expérimentales.

En ce qui concerne le deuxième modèle, dans les cas (une et deux constantes de temps) les courbes simulées sont pratiquement identique, donc on peut dire que l'influence de cellules cassées est négligeable.

Pour le 3<sup>ème</sup> modèle l'équation pour les temps courts couvre bien les résultats expérimentaux, et les deux équations pour les temps longs (avec une et deux termes) couvrent les valeurs expérimentales dans le même intervalle de temps.

En effet, il serait plus aisé d'écrire un Modèle avec une seule constante de temps

**IV.5- Modèle IV:**

Ce Modèle se base sur le phénomène de diffusion à l'échelle macroscopique. Le transfert de matière entre la phase solide et la phase vapeur s'effectue par convection dans la phase vapeur à cause du mouvement d'agitation.

On suppose que la totalité de soluté diffusé est entraîné par la vapeur d'eau et que l'équilibre est établi instantanément à l'interface solide-fluide

$$\dot{m} = \frac{dC_s(t)}{dt} = -KA\left(C_s(t) - \frac{C_v(t)}{p}\right) \quad (\text{IV-1})$$

p : le coefficient de partage solide-vapeur

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

A : Aire d'échange de la phase solide, (m<sup>2</sup>) ;

K : Coefficient global de transfert de matière ( s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>) ;

C<sub>v</sub>( t ) : Concentration de la phase vapeur en soluté ( Kg/Kg) ;

C<sub>s</sub>( t ) : Concentration de la phase solide en soluté ( Kg/Kg) .

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -K'(C_s(t) - \frac{C_v(t)}{p}) \quad (\text{IV-2})$$

Avec k'=k/m<sub>s</sub>

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

$$\frac{dC_s(t)}{dt} = -K\left(C_s(t) - \frac{C_v(t)}{p}\right) \quad (\text{IV-3})$$

### IV.5.1. Développement mathématique

Soient  $C_s$  et  $C_v$  les concentrations (en masse par masse) d'un soluté respectivement dans la phase solide et dans la phase vapeur.

$$\text{Soit } s = \frac{m_s}{M} \quad (\text{IV-4})$$

Et  $M$  la masse totale

La quantité de soluté est initialement dans la phase solide et égale à  $sMC_0$

A un temps  $t$  la quantité de soluté est

- dans la phase solide  $sMC_s$
- dans la phase vapeur  $(1-s)MC_v$

D'après le principe de conservation de masse on peut écrire

$$sMC_0 = sMC_s + (1-s)MC_v \quad (\text{IV-5})$$

On tire

$$C_v = \frac{sC_0 - sC_s}{(1-s)} \quad (\text{IV-6})$$

Remplaçant l'équation (IV-6) dans l'équation (IV-3)

$$dC_s(t) = -K \left( C_s - \frac{sC_0 - sC_s}{P(1-s)} \right) dt \quad (\text{IV-7})$$

Et

$$\int_{C_0}^{C_s} \left( \frac{dC_s}{BC_s - sC_0} \right) = \ln \frac{(BC_s - sC_0)}{C_0(B-s)} = -ABt \quad (\text{IV-8})$$

Avec

$$\begin{cases} A = \frac{K}{p(1-s)} \\ B = p - sp + s \end{cases}$$

$$C_s(t) = \frac{C_0}{B} s - (B-s)e^{-ABt} \quad (\text{IV-9})$$

On remplace l'équation (IV-9) dans (IV-5)

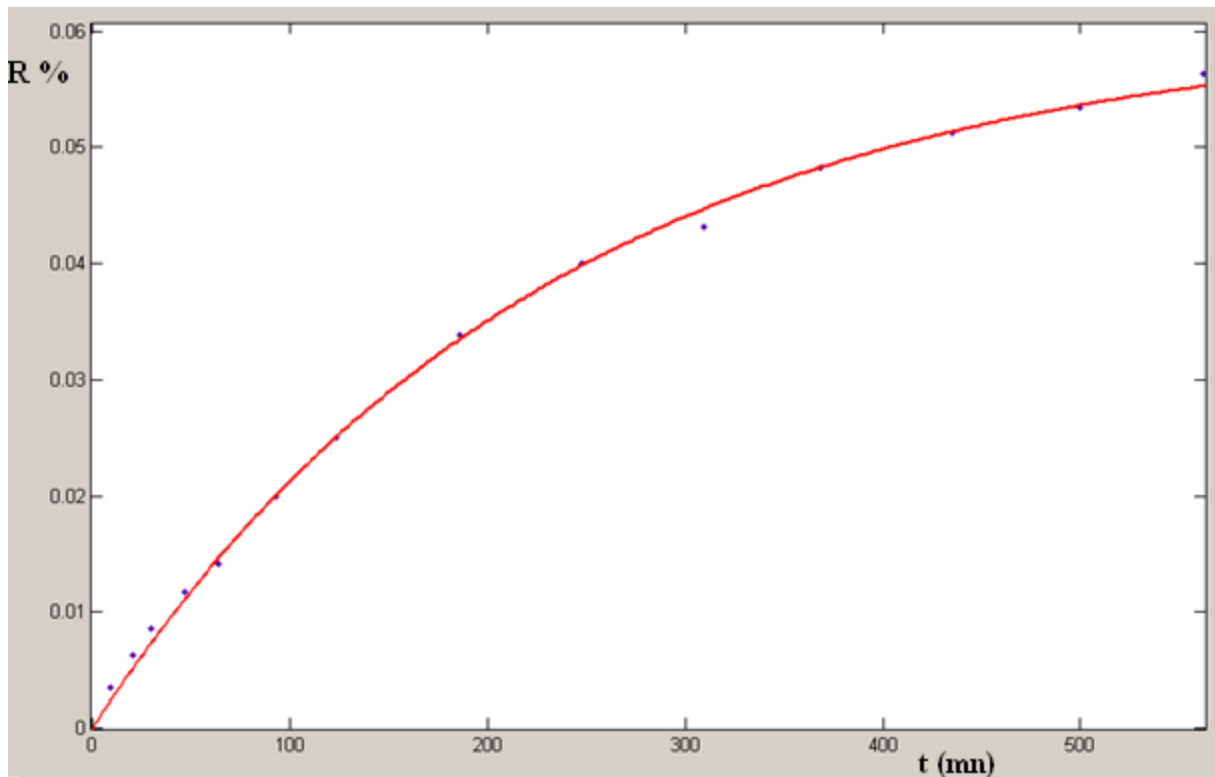
$$C_v(t) = C_0 s \frac{(B-s)}{B(1-s)} 1 - e^{-ABt} \quad (\text{IV-10})$$

Cette équation s'écrit sous la forme :

$$C_v(t) = C_v(\infty) 1 - e^{-\lambda t} \quad (\text{IV-11})$$

Par la méthode numérique (MATLAB) on peut calculer  $C_v(\infty)$  et  $\lambda$

La simulation de cette équation donne



**Figure V.7** : Simulation des résultats par 4<sup>ème</sup> modèle  $R^2=0.9983$

La simulation par ce Modèle donne une courbe qui couvre bien les points expérimentaux et des valeurs pour  $C_v(\infty)$  et  $\lambda$

$$\lambda = (p - sp + s) \frac{K}{p(1-s)} = 0.0043 \text{ min}^{-1}$$

Pour calculer la valeur de K il faut calculer P et s

$$s = \frac{m_s}{m_s + m_v}$$

Calcul de  $m_s$  (masse de vapeur)

$$m_s = Wt$$

W : débit massique

Par l'équation (II-1.8)

$$W = 0.2264 \text{ g/mn}$$

$$m_s = 122\text{g}$$

$$\text{donc } s = 0.32$$

Calcul de p

En partant de la concentration obtenue par l'entraînement à la vapeur d'eau ( $C_{1\infty}=0.3$ ) [39] nettement supérieur à celui obtenu par hydrodistillation et en se basant sur l'hypothèse d'écrit dans le modèle II de sovova est relatif aux équilibres entre phases dans ce système nous avons considérés que la concentration en soluté initiale dans le solide est celle obtenu par épuisement totale de la matière végétale lors de l'entraînement à la vapeur d'eau

$$p = \frac{C_{V\infty}}{C_{S\infty}} = \frac{0.06}{0.1778} = 0.35$$

$$\text{Donc on trouve } K = 1.83 \cdot 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$$

$$K = k \cdot A$$

$$\text{Avec } A = 0.244 \text{ m}^2$$

Donc  $k' = 7.5 \cdot 10^{-3}$

$k = 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s}$

Nous constatons que ce modèle simple basé sur un bilan macroscopique de matière permet une bonne simulation des valeurs expérimentales et offre l'avantage de sa simplicité d'application.



## CONCLUSION



La réduction des contraintes dans la modélisation du processus d'extraction solide-fluide est nécessaire pour aboutir à un system simple à résolu. Cela exige plusieurs information sur les différentes phases mise en jeu ; solide (structure, dimensions, forme,...), fluide (état, concentration, agitation,...).

Les différentes hypothèses émises peuvent simplifier le problème et aboutir à des modèles simples. Ces modèles sont les résultats d'un bilan de matière global résolu avec des conditions aux limites prédéfinie.

Le choix d'un modèle repose sur plusieurs critères, tel que la l'exactitude, la simplicité et le domaine de temps.

Les résultats du premier Modèle montrent que le modèle cinétique simule bien l'extraction de l'huile essentielle de coriandre.

Pour le deuxième modèle l'élimination de second terme n'influer pas sur la simulation du modèle. Ce la peut signifier que l'existence des cellules casser n'est pas certaine, et leur influence est négligeable.

Notre troisième modèle se base sur les phénomènes de diffusion à l'échelle microscopique. La microscopie du phénomène est représentée par le coefficient de diffusion intrinsèque au système solide-liquide étudié. Donc, pour déterminer le coefficient de diffusion  $D$ , on a divisé la fonction décrivant la cinétique d'extraction en deux fonctions, l'une valable pour les temps courts, c'est-à-dire loin de l'équilibre, et l'autre valable pour les temps longs c'est-à-dire au voisinage de l'équilibre.

Diviser la cinétique d'extraction en fonction du temps implique une certaine discontinuité. La combinaison des deux fonctions donne des résultats satisfaisants dans le sens qu'ils simulaient bien les points expérimentaux.

Le quatrième modèle donne une solution simple, car la modélisation était basée sur le même phénomène mais à l'échelle macroscopique.

Les valeurs du coefficient de diffusion obtenus par différents modèles sont assez différents et ce malgré une bonne simulation des points expérimentaux apporté par les différents modèle.

Alors la question qui se pose (**est ce que le fait qu'un modèle simule bien les points expérimentaux permet de conclure sur la valeur des grandeurs diffusionnelles et d'équilibre**).



## BIBLIOGRAPHIE

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] : Benyoussef E-H, Hasni S, Belabbes R, Bessiere JM. *Chem. Eng. J.* 2002; 85: 1-5.
- [2] : Helena Sovovaa Slavcho A. Aleksovskib, Modèle mathématique pour l'hydrodistillation des huiles essentielles, *Flavour et Fragrance journal*, volume 21, N°6, 2006
- [3]: Spiro M, Kandiah M. *Int. J. Food Sci. Tech.* 1989; 24: 601-612
- [4] : J.Crank, *The Mathematics of Diffusion* , 1<sup>st</sup> Ed, Clarendon Press, Oxford, London 1956,pp 1-5, 42-95.
- [5] : A.Etienne, *Extraction solide-liquide*, , Techniques de l'Ingénieur, J 2 780 – 1, page 1
- [6] : J.BLAKEWAY ET M.SEEN SALERNO, "La mousse de chêne, une base de la parfumerie", *Pour la science*, Mai 1987.
- [7] : R. GAUTHIER et M.GOURAI, "Plantes médicinales et phytothérapie", Tome XIII, pp95-108, 1989.
- [8] : E. BOCCHIO, "Natural essentials oils", *Parfums Cosmét. Arômes*, pp61 – 63, 1985.
- [9] : J. Leybros, P. Fermeaux, *Extraction solide liquide. Techniques de l'ingénieur*, J2780, Paris, 1990, pp 7-8,4-20.
- [10] : R. François, *chimie et industrie*, n°96, 6, 1685,1966.
- [11] : C.Peric, *Rivista ital del. Sost. Grasse*, n°49, 7, 315,1972.
- [12] : NORME AFNOR, "Huiles Essentielles", pp38-40, 1992.
- [13]: E-H. BENYOUSSEF, N. BEDDEK, N. ZOUAGHI, R. BELABBES et J-M. BESSIERE. « Isolation of coriander oils by different processes” *J.E.O.B.P.*, Vol 7 N°2 Aout 2004 pp 129-135
- [14]: E-H.BENYOUSSEF, N.BEDDEK, R.BELABBES, J-M.BESSIERE.  
Evolution des effets de certains paramètres opératoires de l'entraînement à la vapeur d'eau des graines de coriandre sur le rendement en huile essentielle. *Editions Entropie. N°229 ETRPA 36 (229) 1-64 (2000) pp 18-23.*
- [15] : J.P Gourlia, *Mise en équations d'un problème de génie chimique*, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés J 1 020 – 2, page 1-2

- [16] : J.P Gourlia, Modélisation En Génie Des Procédés, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés J 1 022 – 2, page 1-4
- [17] : R.E.Treybal, Mass Transfer Operation, 3<sup>e</sup> Ed Mc Graw- Hill, New York (1980)
- [18] : J.P. Moulin, D. Pareau, M. Stambouli, Cinétique de Transfert de Matière entre deux phases. Techniques de l'ingénieur J1075, 1998, pp1-20.
- [19] :O.M. Angélides, Rev des oléagineux, n°8, 9, Août 1968.
- [20] : S. Krim , Extraction de la concrète du romarin par circulation continue de solvant . Thèse de Magister, Option procédés chimiques et environnement, USTHB- Bab Ezzouar, Avril 2001.
- [21] : R. Amari (Epouse Derriche), Extraction des essences de bois de cèdre de l'atlas Algérien. Thèse de Doctorat d'état, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1997.
- [22] : R.Higbie, Trans a.i.ch. E.J.31 pp-365, 1935.
- [23] : R.M.Barrer, Diffusion and through solids, Cambridge University Press, 1951.
- [24] : P.V. Danckwerts, Industrial Engineering Chemicals. E.J.1, pp 456, 195.
- [25] : J.P.Moulin, D.Pareau, M.Stambouli, Cinétique de transfert de matière entre deux phases, Techniques de l'ingénieur J.1075, pp1-20, 1998.
- [26] : J.Crank, The Mathematics of Diffusion , 1<sup>st</sup> Ed, Clarendon Press, Oxford, London 1956,pp 1-5, 42-95.
- [27] : J.H.Krasuk, J.L.Lombardi, D.Ostrovsky, Diffusion Extraction of Oil Containinig Materals, Argentine , Vol 6, Avril 1967.
- [28] : J. R. Backhurst, J. H. Harker and J. F. Richardson, Chemical Engineering, Volume 2 FIFTH EDITION Butterworth-Heinemann 2002 pp 1005
- [29] : T.K. Sherwood, R.L. Pigford and C.R. Wilke, Mass Transfer, Ed Mc Graw- hill, 1975.
- [30] : J.LEYBROS & P.PREMAUX, Extraction solide liquide. Techniques de l'ingénieur, J 2780, 1990, pp 4-20.

- [31] : P.TRAMBOUZE, J-P.WAUQUIER & H.VAN LANDEGHEM, Les réacteurs chimiques, conception, calcul, mise en œuvre, Ed. Technip 1984, pp 458-459.
- [32] : D.DEFIVES, Efficacité des opérations de génie-chimique. Ed. Willey International, New York 1960.
- [33] : A.LALOU, L.RIGAL, C.GOURDON & G.CASAMATTA, Extraction d'hémicelluloses des coques de tournesol en colonne pulsée, mise au point et modélisation d'un procédé pour un matériau végétal complexe, 1<sup>ère</sup> conférence maghrébine de génie des procédés, Marrakech Maroc, 4 - 6 Mai 1994, pp 605-608.
- [34] : M-E.DAVIS, Numérical methods for engineering applications, Ed. John Wiley & sons, New York 1981, pp 74-76.
- [35] : J-L.JAUDIN, Analyse : Algorithmes et programmes en Pascal, Ed. Dunod, 1989, pp 268-275.
- [36] : M.BOUMAH RAT & A.GOURDIN, Méthodes numériques appliquées, Ed. OPU Alger, 1993, pp 309-362.
- [37] : W-H.PRESS & Coll. Numerical recipies in Fortran. 2<sup>ème</sup> Ed. Cambridge university press, 1992, pp 670-680.
- [38] : CARMAN, P. C. and HAUL, R. A. W. (1954) *Proc. R. Soc. A* **222**, 109.
- [39] : E.H. Benyoussef, Développement des procédés d'extraction des essences de coriandre et de nigelle. Etude de leurs processus et applications. Thèse de Doctorat d'état. Département du Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger 1999.



ANNEXE

# *Annexe*

$$\text{Roots of } \tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2}$$

Fractional uptake	$\alpha$	$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$q_5$	$q_6$
0	$\infty$	3.1416	6.2832	9.4248	12.5664	15.7080	18.8496
0.1	9.0000	3.2410	6.3353	9.4599	12.5928	15.7292	18.8671
0.2	4.0000	3.3485	6.3979	9.5029	12.6254	15.7554	18.8891
0.3	2.3333	3.4650	6.4736	9.5567	12.6668	15.7888	18.9172
0.4	1.5000	3.5909	6.5665	9.6255	12.7205	15.8326	18.9541
0.5	1.0000	3.7264	6.6814	9.7156	12.7928	15.8924	19.0048
0.6	0.6667	3.8711	6.8246	9.8369	12.8940	15.9779	19.0784
0.7	0.4286	4.0236	7.0019	10.0039	13.0424	16.1082	19.1932
0.8	0.2500	4.1811	7.2169	10.2355	13.2689	16.3211	19.3898
0.9	0.1111	4.3395	7.4645	10.5437	13.6133	16.6831	19.7564
1.0	0	4.4934	7.7253	10.9041	14.0662	17.2208	20.3713

*Tableau A.1*