

8/01

1 seul  
ex

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DETERMINATION DU COEFFICIENT DE  
DIFFUSION LORS DE L'EXTRACTION  
DES GRAINES DE CORIANDRE PAR LE  
METHANOL

Proposé par :

Mme S. CHARHARI  
M. E.H. BENYOUSSEF

Etudié par :

M. M. ZAIDI

Dirigé par :

Mme S. CHARHARI  
M. E.H. BENYOUSSEF

Promotion 2001

E.N.P 10, Avenue Hacén Badi El Harrach Alger

## Résumé

### Détermination du coefficient de diffusion lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol

Cette étude porte sur la détermination du coefficient de diffusion, lors de l'extraction au méthanol des graines de coriandre, par la résolution des équations différentielles de transfert de matière, en utilisant deux méthodes : la méthode de la fonction standard et la méthode des différences finies.

## Abstract

### Determination of the diffusion coefficient during extraction of coriander seeds by methanol

The purpose of this work is the determination of the diffusion coefficient during extraction of coriander seeds by methanol, based on the resolution of differential equations of mass transfer. Two methods have been used : the standard function method and the finite differences method.

## ملخص:

تعيين معامل الانتشار عند عملية استخراج بذور الكسبرة بالميتانول .

يتمثل هذا البحث في إيجاد معامل الانتشار عند عملية استخراج بذور الكسبرة بالميتانول و ذلك بحل المعادلات التفاضلية التي تصف ظاهرة نقل المادة. لهذا الغرض استعملت طريقتين : طريقة الدالة المعيارية و طريقة الفروق المنتهية .

Mots clé

Extraction Coefficient Diffusion Transfert Matière

Key words

Extraction Coefficient Diffusion Mass Transfert

كلمات مفتاحية

استخراج معامل انتشار نقل المادة

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des ressources végétales régionales du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique, sous la direction de Madame S. CHARCHARI et Monsieur E.H. BENYOUSSEF.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements à Madame S. CHARCHARI et Monsieur E.H. BENYOUSSEF pour m'avoir aidé et guidé sans oublier la motivation constante et les connaissances qu'ils m'ont communiquées.

J'exprime mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

Que Madame R. DERRICHE et Mademoiselle C. BOUTEKDJIRET trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté de juger ce travail.

### Dédicaces

A ma très chère mère qui m'a encouragé tout au long de mes études.

A ma sœur et à tous mes amis en particulier Hayet et Titem.

## SOMMAIRE

<b>Introduction</b>	1
<b>Chapitre I : La matière végétale</b>	
I.1. Description botanique	2
I.2. Composition chimique de l'huile essentielle de coriandre	2
I.3. Utilisations	2
<b>Chapitre II : L'extraction</b>	
II.1. Aspects théoriques	3
II.1.1. Définitions	3
II.1.2. Processus de transfert de matière	3
II.1.3. Facteurs intervenant dans l'extraction	3
II.1.3.1. Nature et état du solide et du soluté	4
II.1.3.2. Nature du solvant	4
II.1.3.3. Température	4
II.1.3.4. Degré d'agitation	5
II.1.3.5. Taux de solvant	5
II.2. Expérimentation	5
II.2.1. Système solide – liquide étudié	5
II.2.1.1. La phase solide	5
II.2.1.2. La phase liquide	7
II.2.1.3. Le soluté	7
II.2.2. Techniques d'extraction utilisées	7
II.2.2.1. Extraction en charge dispersée	8
II.2.2.2. Extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant en boucle fermée	12
<b>Chapitre III : Modélisation</b>	
III.1. Notions théoriques sur la diffusion	13
III.1.1. Introduction	13
III.1.2. Loi de Fick	13
III.1.3. Définition du coefficient de diffusion	14
III.1.4. Mécanismes de diffusion	14
III.1.4.1. Mécanisme de type diffusionnel	14
III.1.4.2. Mécanisme de type capillaire	14
III.1.4.3. Diffusion dans les solides poreux	14
III.1.4.4. Diffusion ordinaire	15
III.1.4.5. Diffusion surfacique	15
III.1.5. Equation de continuité relative à un constituant	15
III.1.6. Diffusion dans une sphère	17
III.1.7. Solution analytique des équations de transfert de matière	18
III.1.7.1. Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante	18

III.1.7.2. Diffusion dans une sphère plongée dans une solution parfaitement agitée	18
III.1.7.3. Diffusion dans une sphère avec transfert de matière par convection à la surface	20
III.1.8. Méthodes de mesure du coefficient de diffusion	20
<b>III.2. Modélisation à l'aide de la fonction standard</b>	21
III.2.1. Présentation du modèle	21
III.2.2. Etablissement de la fonction standard	22
III.2.2.1. Aspects théoriques	22
III.2.2.2. Détermination de la fonction standard lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol	28
III.2.2. Détermination du coefficient de diffusion à partir des équations de la fonction standard	32
<b>III.3. Modélisation par la résolution numérique des équations de transfert de matière</b>	35
III.3.1. Présentation du modèle	35
III.3.2. Les hypothèses émises	35
III.3.3. Les équations à intégrer	36
III.3.3.1. Modèle sans réaction chimique	36
III.3.3.2. Modèle avec réaction chimique	36
III.3.4. Les conditions initiales	36
III.3.4.1. Modèle sans réaction chimique	36
III.3.4.2. Modèle avec réaction chimique	36
III.3.5. Les conditions aux limites	36
III.3.6. Le coefficient de diffusion	37
III.3.7. La problématique	38
III.3.8. Résolution des équations de transfert de matière par la méthode des différences finies	38
III.3.8.1. Normalisation	38
III.3.8.2. Dicitéisation du domaine	40
III.3.9. Optimisation des paramètres des modèle	43
III.3.9.1. Le réajustement au sens des moindres carrés	43
III.3.9.2. Optimisation par la méthode du simplex	43
III.3.10. Résultats de la modélisation	44
<b>III.4. Comparaison et discussion des résultats obtenus par la méthode de la fonction standard et la méthode numérique</b>	48
<b>Conclusion</b>	50
<b>Bibliographie</b>	
<b>Annexe</b>	

Principaux symboles et notations utilisés

Symbole	Unité	Définition
$D$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion
$D_a$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion apparent
$D_0$	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion initial
$C$	$mol.m^{-3}$	Concentration de la substance diffusante
$C_s$	$mol.m^{-3}$ ou $Kg.m^{-3}$	Concentration du soluté dans la phase solide
$C_p$	$mol.m^{-3}$ ou $Kg.m^{-3}$	Concentration du soluté dans le liquide emplissant les pores
$C_s$	$mol.m^{-3}$ ou $Kg.m^{-3}$	Concentration du soluté dans le solide
$E$		Erreur quadratique
$F$	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	densité de flux de transfert
$G(t)$		$G(t) = \frac{C_p(0) - C_s(t)}{C_p(0)}$
$K$		Coefficient de partage $K = \frac{C_s(t_s)}{C_p(t_s)}$
$K_c$	$s^{-1}$	Constante de vitesse de la réaction chimique
$L$		Transformée de Laplace
$M$	$Kg$	Masse de matière végétale
$R$	$m$	Rayon de la sphère
$U(\bar{t}, \bar{r})$		Variable réduite $U(\bar{t}, \bar{r}) = \frac{X_s(\bar{t}, \bar{r})}{X_0}$
$U_{i,j}$		$U_{i,j} = U(i * h_i, j * h_j)$
$V_l$	$m^3$	Volume de la phase liquide
$V(\bar{t}, \bar{r})$		Variable réduite $V(\bar{t}, \bar{r}) = \frac{X_l(\bar{t}, \bar{r})}{X_0}$
$V_{i,j}$		$V_{i,j} = V(i * h_i, j * h_j)$
$X_l$	%	Concentration massique du soluté lié chimiquement
$X_s$	%	Concentration massique du soluté libre dans le solide.
$X_0$	%	Concentration initiale du soluté dans le solide



Symbole	Unité	Définition
$Y$		Variable réduite $Y(t) = \frac{q(t)}{X_0}$
$d$	$m$	Diamètre des particules solides
$h$	$m^3.Kg^{-1}$	Hydromodule
$hi$		Pas sur la distance radiale
$hj$		Pas sur le temps
$k$	$m.s^{-1}$	Coefficient de transfert de matière par convection
$m$		Coefficient de partage $m = \frac{m_i(t_\infty)}{m_s(0) - m_i(t_\infty)}$
$m_i(t)$	$Kg$	Masse de soluté ayant diffusé vers l'extérieur de la particule solide
$m_s(t)$	$Kg$	Masse de soluté présente dans le solide à l'instant $t$ .
$ni$		Nombre entier relatif à la distance radiale
$nj$		Nombre entier relatif au temps
$q$	%	Rendement en extrait
$r$	$m$	distance radiale
$\bar{r}$		Variable réduite $\bar{r} = \frac{r}{R}$
$t$	$s$	Temps
$t_e$	$s$	Temps d'équilibre
$t_\infty$	$s$	Temps infini
$\bar{t}$		Variable réduite $\bar{t} = \frac{t}{\tau}$
$x$	$m$	Variable spatiale

Symbole	Unité	Définition
$\Phi^*$		Fonction standard $\overline{\Phi^*(t)} = \frac{C_p(0) - C_p(t)}{C_p(0)}$
$\alpha$		Paramètre du modèle
$\beta$		Rapport $\beta = \frac{m_v(0) - m_l(t_\infty)}{m_l(t_\infty)}$
$\varepsilon$	$m^3 / Kg$	Rapport du volume des pores contenant le soluté et la masse de matière végétale
$\tau$	$s$	Durée de l'extraction

### **Introduction**

L'extraction par solvant volatil de la matière végétale est un procédé d'usage courant pour l'obtention de produits naturels employés dans divers domaines tels que l'industrie alimentaire, pharmaceutique, cosmétique et du parfum.

Sa mise en œuvre est basée sur la connaissance de la cinétique des phénomènes intervenant dans le processus.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'extraction au méthanol des graines de coriandre. Notre choix s'est porté sur ce substrat végétal en raison de l'utilisation de ses extraits, mais aussi pour sa forme sphérique.

L'extraction des graines de coriandre au méthanol a été réalisée, dans les mêmes conditions opératoires, sur quatre classes de granulométries différentes. Les techniques utilisées sont celles de l'extraction en charge dispersée et en lit fixe avec circulation d solvant en boucle fermée.

Afin d'accéder au coefficient de diffusion, nous avons modélisé la cinétique du processus, par la résolution des équations différentielles de transfert de matière, en ayant recours à deux méthodes. La première est basée sur l'utilisation de la transformée de Laplace, la seconde fait appel au principe des différences finies. Les résultats obtenus par les deux méthodes seront comparés et discutés.

# I LA MATIÈRE VÉGÉTALE

## **1.1. Description botanique**

La coriandre, *Coriandrum sativum* L., appartient à la famille des Ombellifères. C'est une plante herbacée, haute de 20 à 80 centimètres et originaire du Moyen Orient [1,2]. Ses petites fleurs qui apparaissent en juin, sont de couleur rose. Une caractéristique particulière de la plante est l'odeur désagréable de ses feuilles qui contraste avec celle des graines, épicée et agréable. Cette plante se cultive dans des pays au climat plutôt tempéré [3].

Les fleurs de coriandre donnent des fruits caractéristiques, sphériques et striés. Ceux-ci verts d'abord, puis d'un brun clair, mesurent en moyenne 3 à 5 millimètres de diamètre [4]. Les graines sont récoltées avant d'arriver à maturité, en août ou septembre [5].

## **1.2. Composition chimique de l'huile essentielle de coriandre [3]**

Les travaux menés jusqu'à présent sur la coriandre concernent principalement la composition chimique de son huile essentielle.

Plusieurs investigations ont conduit à établir que l'huile de coriandre contenait entre 60 et 70 pour cent de linalol et près de 20 pour cent d'hydrocarbures.

Plusieurs autres :  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, limonène, p-cymène,  $\alpha$  et  $\gamma$ -terpinène, terpinolène, décanal, géraniol, bornéol, acide acétique et des traces d'acide décylique ont été détectés.

Le citral, cinnamaldéhyde, carvone, le  $\alpha$ -terpinéol, phéllandrène, acétate de linalyle, de géranyle, terpényle, de bornyle ont été aussi signalés à leur tour.

Les acides gras, tels que les acides oléique et myristique, existent en très grande quantité, en revanche, les teneurs en acide palmique et linoléique sont plus faibles. On trouve aussi du thymol, sabinène ocimène, camphène, nérolidol et trans-tridécène-2al.

La biosynthèse des constituants de l'huile essentielle se fait dans des sites sécréteurs et ces constituants s'accumulent dans des canaux. Il existerait deux types dans le fruit : les uns, périphériques, disparaissent lorsque le fruit est mûr, alors que les autres, internes, apparaissent au cours de la maturation.

On pense que certains composés oxygénés seraient formés dans les canaux périphériques, tandis que les alcools et les terpènes seraient élaborés dans les canaux internes.

## **1.3. Utilisations [5]**

La coriandre est cultivée pour son fruit et ses feuilles. Les graines séchées sont utilisées comme aromate ou comme épice. Les feuilles à saveur âcre sont employées traditionnellement dans la cuisine. Les graines de coriandre produisent une huile essentielle appréciée pour ses vertus médicinales contre les douleurs d'estomac et utilisée en parfumerie.

## II L'EXTRACTION

## **II.1. Aspects théoriques [6]**

### **II.1.1. Définitions**

L'extraction solide liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre, par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide, un ou plusieurs composants, solides ou liquides, contenus dans un solide.

C'est une opération très ancienne utilisée pour retirer des plantes et de certains organes animaux des produits alimentaires, pharmaceutiques, colorants ou odoriférants, en vue de la préparation de produits utiles à l'Homme, tels que les breuvages, les drogues, les teintures et les parfums. Aujourd'hui, l'extraction solide-liquide est très courante dans les industries, notamment les industries agro-alimentaires et pharmaceutiques, la parfumerie, mais aussi dans l'industrie minérale.

Le liquide d'extraction, appelé solvant, dissout un ou plusieurs composants cristallisés ou liquides, dénommés soluté, pour donner une solution ou extrait appelé également miscella, et laisse un solide épuisé appelé résidu, inerte ou insoluble, contenant très peu ou pas de soluté.

### **II.1.2. Processus de transfert de matière**

L'extraction solide-liquide est réalisée par contact intime du solide avec le solvant. La vitesse globale de l'extraction est régie par trois processus élémentaires de l'échange de matière : la dissolution du soluté au sein des particules par le solvant, la diffusion de la solution vers l'extérieur de la particule et la diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante du solvant.

Le passage du soluté de la solution au contact du solide vers la masse restante de solvant peut être considéré comme une simple opération de mélange, dont la vitesse est négligeable devant la vitesse globale du processus. Une agitation favorise l'homogénéisation du mélange solvant - soluté. Elle permet également de réduire l'épaisseur de la couche limite entourant la particule.

La dissolution du soluté, lorsque celui-ci est cristallisé, ne peut être totale que si le solvant n'est pas saturé. Lorsque la dissolution du soluté est très lente, la vitesse globale de l'extraction est assimilable à la vitesse de dissolution. Lorsque le soluté est liquide et s'il est localisé à la surface du solide généralement poreux, sa mise en solution est rapide et la vitesse de transfert est très dépendante de la vitesse de diffusion.

### **II.1.3. Facteurs intervenant dans l'extraction**

Ils sont liés à l'état du solide et du soluté, à la nature du solvant, au rapport du volume de solvant et de la masse du solide, au degré d'agitation des phases, à la concentration résiduaire en soluté sur le solide et à l'humidité.

### **II.1.3.1. Nature et 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 soluté contenu dans ces corps est soit un solide, soit un liquide, stable ou non à la chaleur ou à l'atmosphère, réparti plus ou moins régulièrement à des teneurs variables dans le solide.

Si le soluté est dispersé uniformément dans le solide, les parties superficielles sont dissoutes en laissant un solide poreux. 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.

Dans les matières végétales, le soluté est généralement occlu dans des cellules d'où il est extrait par un mécanisme de dialyse ou de diffusion capillaire à travers les parois cellulaires.

Plus la matière est divisée finement et plus la surface d'échange, ou interface, est grande et plus le parcours moyen du soluté est petit.

Lorsque la membrane cellulaire est imperméable comme c'est le cas pour les graines oléagineuses en général, la fragmentation est réalisée sous forme d'écaille ou de flocons. Cette méthode conduit à la rupture des cellules qui abandonnent leur soluté par diffusion dans le solvant.

Les ordres de grandeur expérimentaux de la diffusivité d'une huile dans un hydrocarbure sont :

- $10^{-9} m^2 s^{-1}$  dans le solvant libre,
- $10^{-10} m^2 s^{-1}$  dans les milieux microporeux,
- $10^{-14} m^2 s^{-1}$  dans le tissu cellulaire intact.

### **II.1.3.2. Nature du solvant**

Le solvant doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, une température d'ébullition peu élevée, une faible viscosité et être, si possible, non toxique, ininflammable et non explosif.

### **II.1.3.3. Température**

L'élévation de la température permet généralement l'accroissement de la solubilité et de la diffusivité du soluté et la diminution de la viscosité de la solution.



#### **II.1.3.4. Degré d'agitation**

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

#### **II.1.3.5. Taux de solvant**

Appelé également hydromodule, il représente le rapport du volume de solvant et la masse de solide. Il est exprimé en  $m^3 / Kg$ . Son augmentation crée un gradient de concentration plus important, favorisant, ainsi, le processus d'extraction.

### **II.2. Expérimentation**

#### **II.2.1. Système solide - liquide étudié**

##### **II.2.1.1. La phase solide**

Le solide d'origine végétale, objet de notre étude, est constitué des graines de coriandre achetées sur le marché local et provenant de la région de Sétif, ville située à 300 Km à l'est d'Alger.

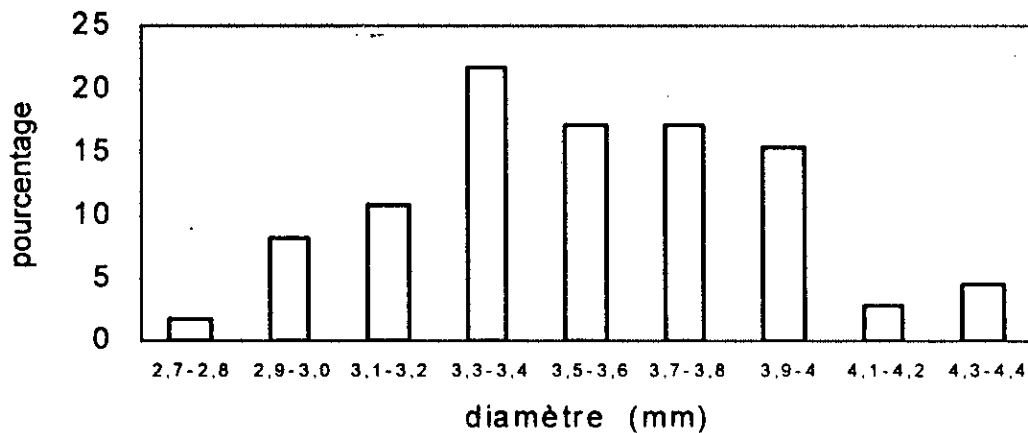
Le taux d'humidité de ses graines a été déterminé par la méthode de Dean et Starck [7], et a été évalué à 6%.

Un échantillonnage du lot de graines dont nous disposons a été effectué selon la méthode d'usage [8], afin de traiter lors des différents essais d'extraction, des échantillons semblables et représentatifs de ce lot.

Nous avons procédé à une estimation du diamètre moyen de la population mère sur la base de mesures effectuées sur un échantillon de 110 graines. Les graines n'étant pas parfaitement sphériques, nous avons mesuré leurs tailles suivant deux directions orthogonales. Les résultats de ces mesures nous ont permis d'assimiler les graines entières à des sphères de diamètre moyen égal à 3.53 mm avec un écart type de 0.37 [9]. La répartition en nombre du diamètre des particules solides est représentée sur la figure II.1.

Dans le but d'obtenir quatre classes de particules de granulométries différentes, la première classe étant constituée des graines entières, nous avons procédé au broyage de 413.53g de graines, auxquelles nous avons, ensuite, fait subir un tamisage.

Le tableau II.1. regroupe la répartition massique des particules de différentes dimensions.



**Figure II.1.** Répartition en nombre du diamètre des particules solides

**Tableau II.1.** Répartition massique des différentes classes granulométriques

Classe granulométrique (mm)	Pourcentage massique (%)
> 3.5	0.78
2.50 – 3.15	24.18
1.60 – 2.50	37.59
0.80 – 1.60	26.58
< 0.80	9.43

Les pertes sont inférieures à 2% de la charge initiale.

Les quatre classes de particules solides retenues dans le cadre de cette étude sont présentées dans le tableau II.2.

**Tableau II.2.** Diamètres moyens des quatre classes de particules solides

	Classe	Diamètre moyen
1	Graines entières	3.53
2	2,50 – 3,15	2.83
3	1,60 – 2,50	2.05
4	0,80 – 1,60	1.20

### II.2.1.2. La phase liquide

Le solvant utilisé est le méthanol dont les propriétés physico-chimiques sont :

- Température d'ébullition : 63-65°C
- Densité :  $d_{20}^{20}=0.791$
- Indice de réfraction :  $n_D^{20}=1.329$

Ce solvant a été choisi en raison de sa faible température d'ébullition, de sa faible viscosité et de sa grande capacité de dissolution.

Le choix de ce solvant est basé aussi sur les résultats des travaux antérieurs [10,11] signalant la présence, dans l'extrait méthanolique des graines de coriandre, de la majorité des constituants de l'huile essentielle.

Enfin, le méthanol a été préféré à l'éthanol, moins toxique et plus souvent utilisé à grande échelle, car ce dernier risque de donner un mélange azéotropique avec l'eau provenant de l'humidité naturelle des graines.

### II.2.1.3. Le soluté

Au terme d'une extraction des végétaux par solvant volatil, la phase liquide chargée en extrait est séparée du solide et subit une distillation. Ces opérations permettent d'obtenir le soluté et de récupérer le solvant.

L'extrait au méthanol des graines de coriandre contient l'huile essentielle et d'autres produits solubles dans ce solvant tels que les colorants, les résinoides, les acides, etc [10].

### II.2.2. Techniques d'extraction utilisées

Afin de recueillir des données relatives à la cinétique de l'extraction, nous avons mis en œuvre l'extraction en charge dispersée. Pour la détermination de la concentration initiale du soluté dans le solide, nous avons eu recours à l'épuisement de la matière végétale par extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant en boucle fermée.

### II.2.2.1. Extraction en charge dispersée

- **Dispositif expérimental**

Le dispositif expérimental utilisé lors de nos expériences est schématisé à la figure II.2. Un ballon à deux cols placé dans un bain thermostaté et muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant à reflux, a servi de réacteur agité. Le deuxième col a permis d'effectuer des prélèvements de la phase liquide au cours de l'extraction à l'aide d'une seringue.

- **Protocole expérimental**

L'extraction au méthanol en charge dispersée de chacune des quatre classes granulométriques a été réalisée à 25°C, avec un hydromodule de 0.003 m<sup>3</sup>/Kg, soit 300 ml de méthanol pour 100g de matière végétale. Le contact intime des deux phases est assuré par une agitation magnétique qui permet d'éliminer la résistance au transfert de matière dans la phase liquide.

La durée d'extraction  $\tau$  a été fixée à 240 mn pour l'ensemble des classes. Des prélèvements de la phase liquide à des instants bien déterminés nous ont permis de suivre l'évolution de la concentration de l'extrait en fonction du temps et de tracer les courbes cinétiques.

Les volumes de la phase liquide prélevés sont suffisamment petits pour éviter une variation trop importante de l'hydromodule. Cette dernière est évaluée à  $\pm 6\%$ . En effet, le volume de solvant introduit dans le ballon est de 316 ml et l'ensemble des volumes prélevés est de 32 ml, pour avoir un volume moyen entre le début et la fin de l'opération de 300 ml.

- **Résultats expérimentaux**

Les points expérimentaux représentés sur la figure II.3. traduisent la variation, en fonction du temps, de la concentration du soluté dans la phase liquide lors de l'extraction au méthanol des quatre classes granulométriques.

Pour chacune des classes granulométriques, les points expérimentaux dessinent des courbes cinétiques d'allure similaire, constituée d'une partie ascendante et d'une seconde partie tendant vers un palier.

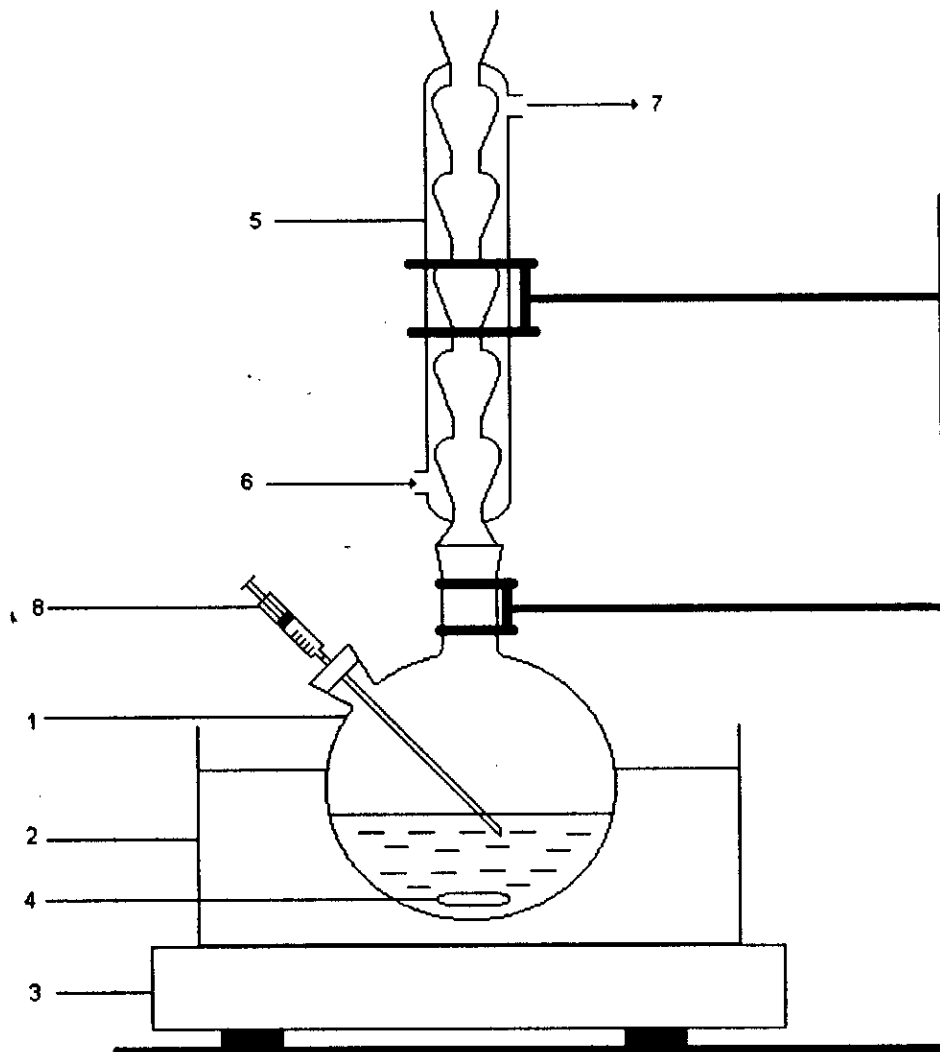
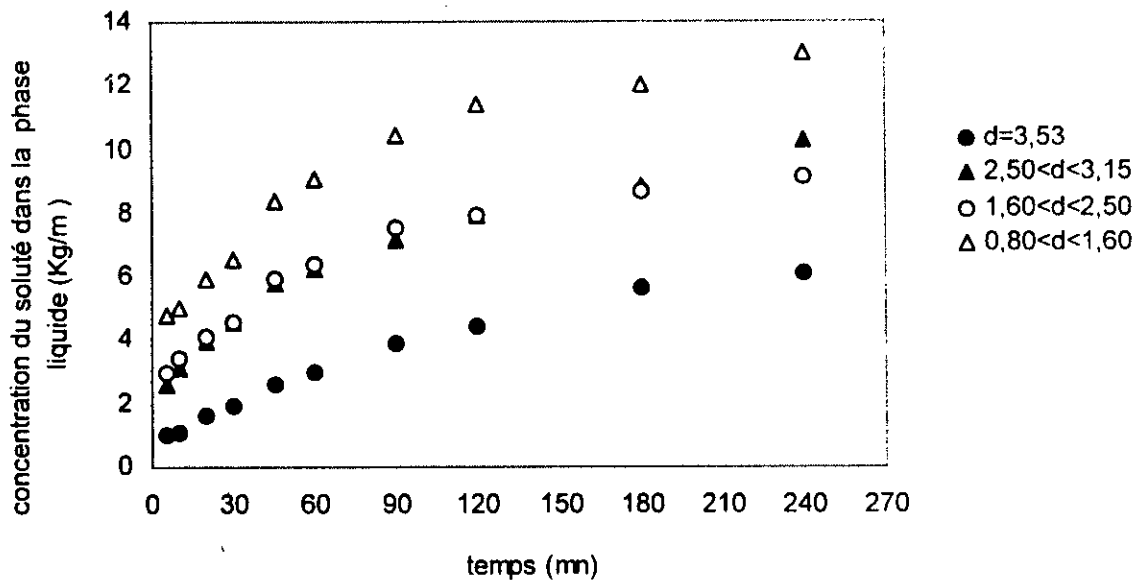


Figure II.2. Appareillage de l'extraction à charge dispersée.

1. Ballon.
2. Bain thermostaté.
3. Plaque avec agitation magnétique.
4. Barreau magnétique.
5. Réfrigérant.
6. Entrée d'eau de refroidissement.
7. Sortie d'eau de refroidissement.
8. Seringue



**Figure II.3.** Evolution en fonction du temps  $t$ , de la concentration  $C_l$  du soluté dans la phase liquide, lors de l'extraction au méthanol des graines de coriandre de différentes classes granulométriques

La concentration du soluté dans la phase liquide augmente avec la diminution du diamètre moyen des particules solides en raison de l'augmentation de la surface d'échange. Cependant, cette augmentation n'est pas régulière : les courbes cinétiques obtenues pour les deux classes granulométriques intermédiaires se confondent presque. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce résultat :

- malgré un diamètre moyen calculé différent, les distributions des diamètres des particules des deux classes granulométriques seraient telles que la surface d'échange est pratiquement la même.
- lors de l'extraction des particules de la classe 1.60-2.50, en dépit d'une plus grande surface d'échange, une résistance supplémentaire liée à la structure intrinsèque des particules ralentirait le transfert du soluté à travers le solide vers la phase liquide. En effet, nous avons observé une sorte de ségrégation des particules pour ces deux classes granulométriques à l'issue du tamisage. La classe 2.50-3.15 serait constituée principalement de l'enveloppe poreuse de la graine, alors la classe 1.60-2.50 contiendrait en plus grande proportion les parties internes de la graine d'aspect plus compact.

Une analyse granulométrique plus poussée et éventuellement une observation microscopique des particules pourront permettre de retenir l'une ou l'autre de ces deux hypothèses, ou d'en émettre d'autres.

### **II.2.2.2. Extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant en boucle fermée**

Cette technique d'extraction assure en permanence un gradient de concentration dans le système solide – liquide et permet d'atteindre un degré élevé d'épuisement de la matière végétale.

- **Dispositif expérimental**

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la figure II.4. Celui-ci est constitué d'une colonne thermostatée, faisant office d'un extracteur, dans laquelle est tassée la matière végétale baignant dans le solvant. La partie inférieure de la colonne est reliée par une conduite, munie d'un système de réglage de débit, à un ballon dans lequel est recueillie la miscella sortant de la colonne. Le ballon est surmonté d'une colonne et d'un réfrigérant descendant dont l'extrémité est connectée à l'extracteur. Celui-ci est ainsi alimenté avec du solvant issu de la distillation atmosphérique de la miscella contenu dans le ballon.

- **Protocole expérimental**

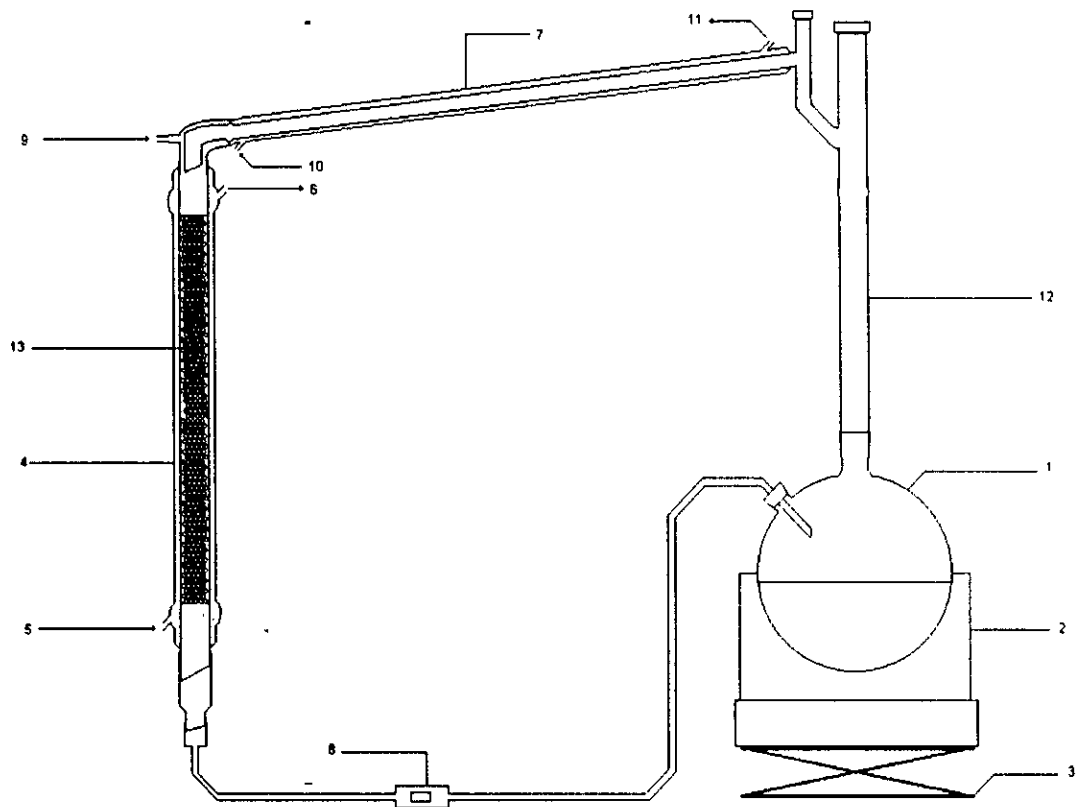
20g de matière végétale sont versés dans l'extracteur thermostaté à 25°C. Le solvant est introduit par son extrémité inférieure afin d'éviter la retenue de bulles d'air. Dès l'arrivée du flux de solvant de la zone de distillation atmosphérique, le débit de solvant chargé en soluté quittant l'extracteur est réglé de façon à maintenir le niveau de solvant surnageant le lit de particules constant.

L'extraction est arrêtée au moment où l'indice de réfraction du solvant quittant l'extracteur devient égal à celui du solvant pur. A ce moment, la matière végétale est épuisée de toutes les substances solubles dans le méthanol dans ces conditions opératoires.

La miscella contenue dans le ballon préalablement pesé est soumise à une distillation atmosphérique afin d'évaluer la masse du soluté et de récupérer le solvant.

- **Résultats expérimentaux**

L'épuisement de la matière végétale a été effectué sur deux classes granulométriques : les graines entières et la classe 1.60 – 2.50. Les résultats de ces deux expériences nous ont montré que la quantité totale de soluté extractible ne dépend pas de la granulométrie des particules. La valeur de la teneur initiale en soluté a été trouvée égale à  $72 \pm 2$  grammes par kilogramme de matière végétale.



**Figure II.4.** Appareillage de l'extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant.

1. Ballon
2. Chauffe ballon
3. Support
4. Colonne d'extraction
5. Arrivée d'eau du bain
6. Sortie d'eau
7. Réfrigérant
8. Réglage du débit
9. Prise d'air
10. Entrée d'eau de refroidissement
11. Sortie d'eau de refroidissement
12. Colonne
13. Matière végétale



### **III MODELISATION**

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

#### III.1.1. Introduction

La diffusion est le processus au cours duquel de la matière est transférée d'une région de l'espace vers une autre région, du fait du mouvement aléatoire des molécules[12].

Pour que la diffusion ait lieu, il faut que la distribution dans l'espace des molécules de la substance soit non homogène[13].

La diffusion, en général, résulte du fait que l'agitation moléculaire produit de nombreux chocs entre les molécules qui sont en conséquence diffusées[13].

#### III.1.2. Loi de Fick [12]

Appelons  $F$  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 si sa concentration est constante), la densité  $F$  est nulle car il passe autant de particules dans un sens que dans l'autre et il n'y a aucun transfert de matière. Si la substance est non homogène (c'est à dire que la concentration varie d'un point à un autre), un transfert de matière se produit.

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

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

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

La plus part des processus de diffusion satisfont très bien la relation (III.1) sauf lorsque la concentration  $C$  est extrêmement faible ou très élevée ou varie brusquement sur une courte distance de sorte que le raisonnement statistique n'est plus applicable [13].

L'équation (III.1) qui est appelée loi de Fick, a été proposée en 1855 par le physiologiste allemand Adolf Fick (1829 – 1901)[13]. Cette loi est analogue à celle de Fourier concernant le transfert de chaleur.

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

Dans le cas général  $F$  s'écrit

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

### III.1.3. Définition du coefficient de diffusion [10]

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

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

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

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

### III.1.4 Mécanismes de diffusion [6]

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

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

La diffusion à travers une membrane, ou dialyse, est un phénomène important pour bon nombre de procédés d'extraction solide-liquide. Par définition, c'est le transfert d'un soluté à travers une membrane par diffusion à partir d'une solution concentrée vers une solution diluée. Simultanément, on observe une diffusion du solvant à travers la membrane en sens inverse.

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

Certains processus d'extraction sont apparentés à l'hydrodynamique des phénomènes capillaires.

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

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

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

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

Dans certains cas particuliers, la diffusion surfacique peut se produire.  
La diffusion de Knudsen n'est prépondérante que dans le cas d'un soluté gazeux.

#### III.1.4.4. Diffusion ordinaire

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

#### III.1.4.5. Diffusion surfacique

Des molécules adsorbées sur une surface solide présentent une très grande mobilité. Le transfert de matière par mouvement moléculaire sur la surface est appelé diffusion surfacique.

La diffusion se produit dans le sens des concentrations décroissantes sur la surface.

#### III.1.5. Equation de continuité relative à un constituant [14]

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

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

$$N_j = F_j + T_j$$

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

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

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

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

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

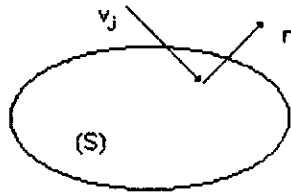


Figure III.1. Volume  $V$ .

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

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

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

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

or,

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

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

(où  $r_j$  représente la vitesse de réaction du constituant  $j$ )

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

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

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

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

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

ou encore

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

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

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

### III.1.6. Diffusion dans une sphère [12]

Soit  $C$  la concentration de l'espèce diffusante.

En coordonnées sphériques  $r$ ,  $\theta$  et  $\varphi$ , et en absence de réaction chimique, l'équation de continuité s'écrit

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

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

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

En posant

$$u = Cr, \quad (\text{III.14})$$

L'équation (III.13) devient

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

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

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

### III.1.7. Solutions analytiques des équations de transfert de matière

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

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

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

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

Il est commode d'exprimer la solution du problème en introduisant la grandeur  $m_i(t)$  qui correspond à la quantité totale de matière qui a diffusé (ou qui migré vers l'extérieur de la sphère), cette grandeur est obtenu en intégrant la différence  $C_s(0) - C(r,t)$  sur le volume totale de la sphère,

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

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

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

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

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

Le problème consiste à résoudre le système d'équations suivant

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

où  $K$  représente le coefficient de partage entre la phase solide et la phase liquide. Il est donné par le rapport de la concentration en substance diffusante dans le liquide et la concentration de la même substance dans le solide lorsque l'équilibre est atteint.

$$C_l(t_\infty) = KC_s(t_\infty) \quad (\text{III.20})$$

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

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

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

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

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

et  $\beta$  est donné par la relation

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

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

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

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

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

La solution présentée ci-dessus converge d'autant plus rapidement que la valeur de  $t$  est grande. Pour les faibles instants, il existe des solutions mieux adaptées [12].



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

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

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

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

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

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

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

avec

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

### III.1.8. Méthodes de mesure du coefficient de diffusion [12]

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

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

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

Dans le cas où le régime ne serait pas permanent, une étude cinétique de la diffusion est alors nécessaire. La comparaison des courbes expérimentales et des courbes théoriques, établies pour des conditions aux limites appropriées, nous permet d'en déduire le coefficient de diffusion.

C'est justement cette deuxième méthode que nous utiliserons dans notre travail, puisque l'extraction solide - liquide fait intervenir des phénomènes transitoires.

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

La théorie de la fonction standard a vu le jour dans les années 50, [15]. Elle a été établie dans le but de décrire le phénomène de transfert de matière lors de l'extraction solide – liquide, en ne tenant compte que des particularités de la phase solide.

Appliquée initialement à l'extraction des solides de nature minérale [16], son utilisation s'est élargie dans les années 70 à l'extraction par solvant des solides d'origine végétale. Depuis, cette fonction a été déterminée et utilisée avec succès pour décrire la cinétique d'extraction par solvant des plantes aromatiques et médicinales telles que le tabac, les aiguilles du pin, les graines de coriandre, différentes espèces de géranium et d'armoise [17 - 24].

Pour la première fois la fonction standard a été appliquée dans les années 80, à la détermination du coefficient de diffusion lors de l'extraction des racines de *Géranium macrorrhizum* L. par l'éthanol [25].

S'inspirant de ces travaux, nous avons établi expérimentalement l'expression de la fonction standard pour le système graines de coriandre – méthanol, afin d'atteindre le coefficient de diffusion.

#### III.2.1. Présentation du modèle

Le modèle adopté pour l'établissement de la fonction standard est basé sur le mécanisme de transfert de matière dans un solide poreux, schématisé à la figure III.2.

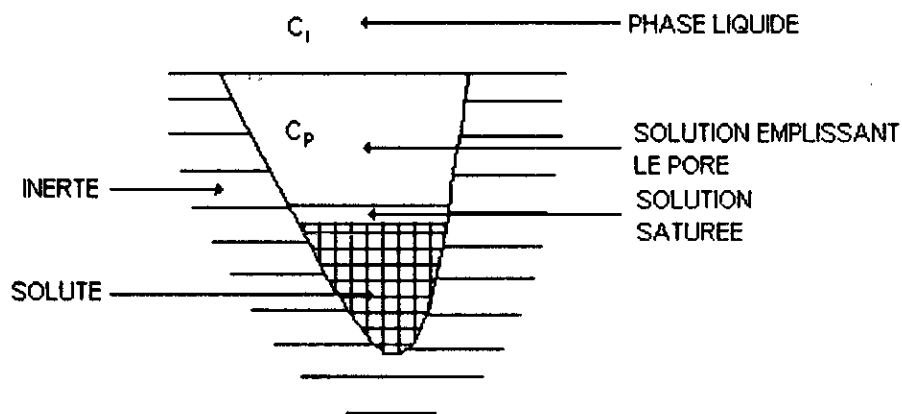


Figure III.2. Représentation schématique du modèle

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

Après la mise en contact des deux phases, le solvant pénètre dans les pores et dissout le soluté. Ce dernier diffuse vers la phase liquide à l'extérieur du pore, jusqu'au moment où sa concentration  $C_p$  dans celle-ci devient égale à celle dans la solution imbibant le solide inerte  $C_l$  à l'équilibre. En effet, le flux de transfert étant nul à l'équilibre ceci suggère qu'il n'y plus de gradient de concentrations entre la phase liquide et le liquide imbibant le solide.

### III.2.2. Etablissement de la fonction standard

#### III.2.2.1. Aspects théoriques

La fonction standard représente la variation de la concentration moyenne du soluté dans la phase solide, en fonction du temps et a été proposée comme une des solutions possibles du système des deux équations de transfert de matière (III.30).

Elle a été établie en ayant recours aux hypothèses suivantes :

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

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

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

$$\begin{cases} \frac{\partial C_p(t,r)}{\partial t} = D_a \nabla^2 C_p(t,r) \\ - D_a \left( \frac{\partial C_p(t,r)}{\partial r} \right)_R = k (C_p(t,R) - C_l(t)) \end{cases} \quad (\text{III.30})$$

où  $C_p(t)$  représente la concentration du soluté dans le liquide emplissant les pores du solide, et  $C_l(t)$  est la concentration du soluté dans la phase liquide. Par  $D_a$  est désigné le coefficient de diffusion apparent et par  $k$  le coefficient de transfert de matière.

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

L'expression de la fonction standard est donnée par :

$$\overline{\Phi^*(t)} = \frac{C_p(0) - \overline{C_p(t)}}{C_p(0)} = 1 - \frac{\overline{C_p(t)}}{C_p(0)} \quad (\text{III.31})$$

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

C'est une des formes de la solution du système d'équation (III.30) avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{array}{lll} t = 0 & \overline{C_p(t)} = C_p(0) & \overline{\Phi^*(t)} = 0 \\ t > 0 & \overline{C_p(t)} = C_p(t) & 0 < \overline{\Phi^*(t)} < 1 \\ t = \infty & \overline{C_p(t)} = 0 & \overline{\Phi^*(t)} = 1 \end{array} \quad (\text{III.32})$$

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

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

C'est le mérite de Axelrooth et col. [16] vers les années 70 d'avoir proposé une solution originale à ce problème, en faisant appel à la transformée de Laplace.

Appliquée au système III.30, celle-ci permet l'élimination de la variable temps et donne l'expression de la concentration du soluté en fonction des coordonnées spatiales. Cette expression est ensuite transformée de manière à aboutir à une relation qui satisfait les conditions limites III.32.

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

Deux autres conditions opératoires doivent être assurées :

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

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

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

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

$$m_s(0) - m_s(t) = m_l(t) \quad (\text{III.33})$$

où

- $m_s(t)$  est la masse de soluté retenue dans le solide,
- $m_l(t)$  représente la masse de soluté qui a migré vers la phase liquide,
- $m_s(0)$  désigne la masse initiale présente dans la phase solide.

La masse  $m_l(t)$  satisfait la relation :

$$C_l(t) = \frac{m_l(t)}{V_l} \quad (\text{III.34})$$

où  $V_l$  désigne le volume de la phase liquide.

Si nous supposons que la quantité de soluté retenue dans la phase solide se trouve entièrement dissoute dans le liquide emplissant les pores, alors nous pouvons écrire l'équation (III.35)

$$\overline{C_p(t)} = \frac{m_s(t)}{\varepsilon M} \quad (\text{III.35})$$

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

$$\varepsilon = \frac{\text{volume des pores contenant le soluté}}{\text{masse de matière végétale}} \quad (\text{III.36})$$

D'autre part, à l'instant  $t = 0$ ,

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

En introduisant ces équations dans l'équation de bilan de matière (III.33) on obtient :

$$\begin{aligned} \varepsilon M C_p(0) - \varepsilon M \overline{C_p(t)} &= V_l C_l(t) \\ \varepsilon C_p(0) - \varepsilon \overline{C_p(t)} &= \frac{V_l}{M} C_l(t) \end{aligned} \quad (\text{III.34})$$

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

$$\begin{aligned} \varepsilon C_p(0) - \varepsilon \overline{C_p(t)} &= h C_l(t) \\ C_l(t) &= \frac{\varepsilon}{h} (C_p(0) - \overline{C_p(t)}) \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

Posons :

$$\beta = \frac{\varepsilon}{h} \quad (\text{III.36})$$

Nous aurons alors :

$$C_l(t) = \beta (C_p(0) - \overline{C_p(t)}) \quad (\text{III.37})$$

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

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

$$\overline{C_p(t_e)} = C_l(t_e) = C_e \quad (\text{III.38})$$

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

$$\beta = \frac{C_e}{C_p(0) - C_e} \quad (\text{III.39})$$

ou encore

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

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

$$C_0 = \frac{m_s(0)}{M} \quad (\text{III.40})$$

$\beta$  représente donc, le rapport de la masse de soluté retenue dans la phase solide et la masse de soluté qui a migré vers la phase liquide. Il est clair que  $\beta$  tend vers 0 lorsque l'hydromodule  $h$  tend vers  $\infty$ .

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

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

$$G(t) = \frac{C_p(0) - C_i(t)}{C_p(0)} \quad (\text{III.41})$$

$$\Phi(t,r) = \frac{C_p(0) - C_p(t,r)}{C_p(0)} \quad (\text{III.42})$$

Définie ainsi,  $\Phi(t,r)$  est une solution du système d'équations (III.2.1) à condition de remplacer  $C_i(t)$  par  $G(t)$ .

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi(t,r)}{\partial t} = D_a \nabla^2 \Phi(t,r) \\ -Da \left( \frac{\partial \Phi(t,r)}{\partial r} \right)_R = k(\Phi(t,R) - G(t)) \end{cases} \quad (\text{III.43})$$

Pour un hydromodule infiniment grand,

$\Phi(t,r)$  devient  $\Phi^*(t,r)$ ,

et  $G(t)$  devient égal à 1, puisque  $C_i(t) = 0$ .

En introduisant  $\Phi^*(t,r)$  dans le système d'équations (III.30) on obtient :

$$\begin{cases} \frac{\partial \Phi^*(t, r)}{\partial t} = D_a \nabla^2 \Phi^*(t, r) \\ -D_a \left( \frac{\partial \Phi(t, r)}{\partial r} \right)_R = k(\Phi^*(t, R) - 1) \end{cases} \quad (\text{III.44})$$

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

$$\begin{aligned} N(s) &= L(G(t)) \\ M(s) &= L(\Phi(t)) \\ M^*(s) &= L(\Phi^*(t)) \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

alors les transformées de Laplace des deux systèmes d'équations (III.43) et (III.44) s'écriront :

$$\begin{cases} sM(s) = D_a \nabla^2 M(s) \\ -D_a \left( \frac{\partial M(s)_R}{\partial r} \right) = k(M(s)_R - N(s)) \end{cases} \quad (\text{III.46})$$

$$\begin{cases} sM^*(s) = D_a \nabla^2 M^*(s) \\ -D_a \left( \frac{\partial M^*(s)_R}{\partial r} \right) = k \left( M^*(s)_R - \frac{1}{s} \right) \end{cases} \quad (\text{III.47})$$

Par ailleurs, puisque  $s$  et  $N(s)$  sont indépendantes des coordonnées spatiales, nous pouvons écrire, en multipliant chacun des membres des équations du système (III.47) par  $sN(s)$ , le système suivant [18] :

$$\begin{cases} s[sN(s)M^*(s)] = D_a \nabla^2 [sN(s)M^*(s)] \\ -D_a \left( \frac{\partial [sN(s)M^*(s)_R]}{\partial r} \right) = k([sN(s)M^*(s)_R] - N(s)) \end{cases} \quad (\text{III.48})$$

La comparaison des deux systèmes (III.46) et (III.48) permet de déduire que :

$$M(s) = sN(s)M^*(s) \quad (\text{III.49})$$

En intégrant les deux membres de l'équation (III.49) sur le volume total des pores  $v$  de la particule nous obtenons :

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



$$\overline{M(s)} = sN(s)\overline{M^*(s)} \quad (\text{III.50})$$

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

$$\overline{\Phi(t)} = \frac{C_p(0) - \overline{C_p(t)}}{C_p(0)} \quad (\text{III.51})$$

Aussi, le bilan de matière (III.37) permet d'écrire :

$$G(t) + \beta \overline{\Phi(t)} = 1 \quad (\text{III.52})$$

La transformée de Laplace de cette équation est donnée par la relation (III.53) :

$$N(s) + \beta \overline{M(s)} = \frac{1}{s} \quad (\text{III.53})$$

Les deux équations (III.52) et (III.53) nous amènent à écrire :

$$\overline{M^*(s)} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{s} \left[ \frac{1}{sN(s)} - 1 \right] \quad (\text{III.54})$$

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

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

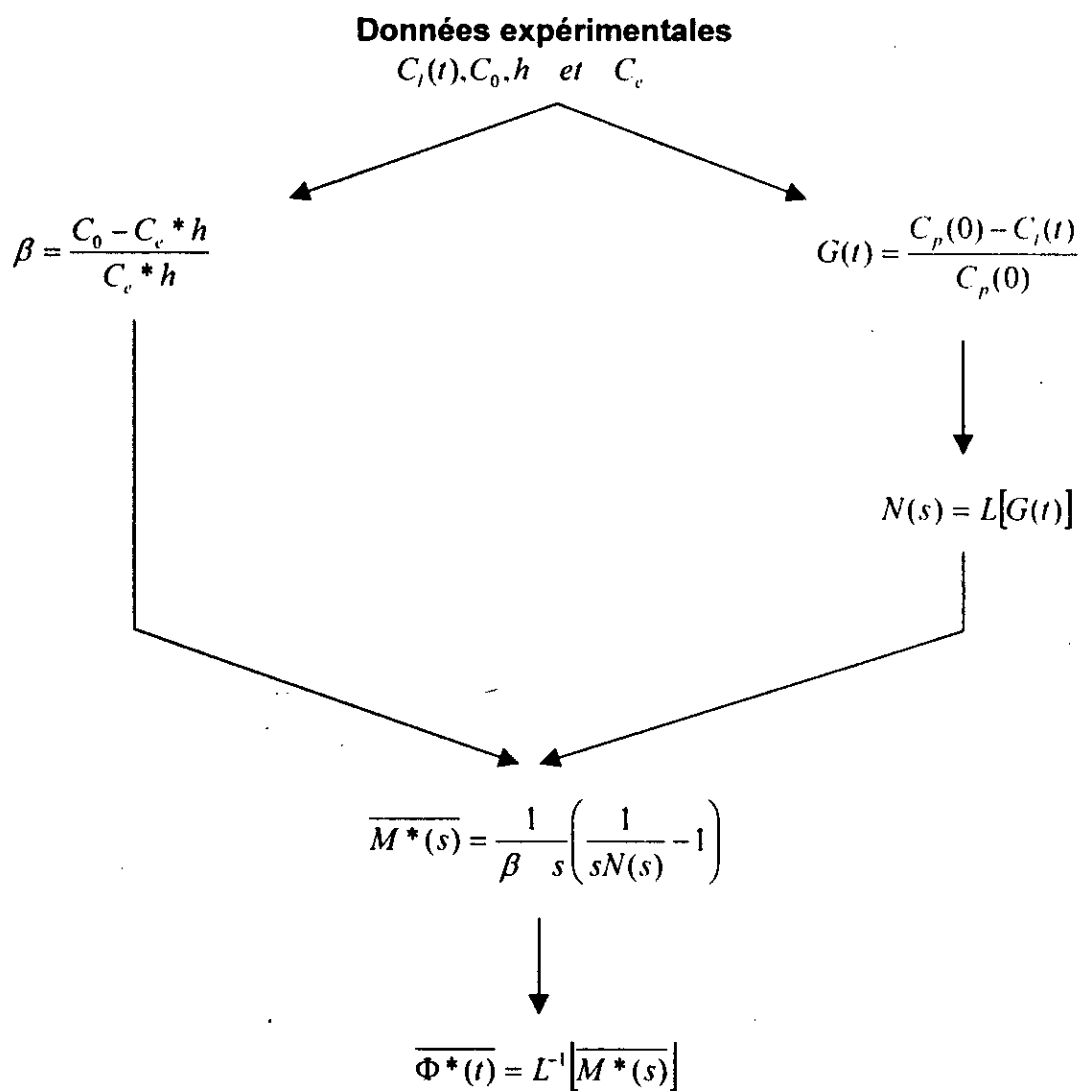
$$\overline{\Phi^*(t)} = L^{-1} \left[ \frac{1}{\beta} \frac{1}{s} \left( \frac{1}{sN(s)} - 1 \right) \right] \quad (\text{III.55})$$

Sur la figure III.3 est résumée la démarche adoptée pour la détermination de la fonction standard.

### III.2.2.2. Détermination de la fonction standard lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol

Les résultats des essais d'extraction au méthanol des graines de coriandre des quatre classes granulométriques ont permis de tracer les courbes cinétiques donnant l'évolution de la concentration  $C_i(t)$  du soluté dans la phase liquide en fonction du temps  $t$  et d'établir leurs équations du type

$$C_i(t) = A - Be^{-ht} \quad (\text{III.56})$$



**Figure III.3.** Schéma de détermination de la fonction standard

Dans cette équation lorsque  $t$  tend vers l'infini le terme  $Be^{-bt}$  tend vers 0 et la concentration  $C_l(t_\infty)$  est représentée par le coefficient  $A$ .

Les essais d'extraction, menés pendant 4 heures ne nous permettent pas d'atteindre expérimentalement le coefficient  $A$ . Aussi, nous l'avons pris égal à la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre lors de l'extraction des particules les plus fines pour laquelle le pallier de la courbe cinétique est pratiquement atteint.

Si l'on admet que le coefficient de diffusion varie en fonction du temps pour des particules de la phase solide d'une dimension donnée, il est évident que pour un temps suffisamment long et nettement supérieur à la durée expérimentale d'extraction, il tend vers une valeur constante quelque soit les dimensions des particules [19].

Les équations suivantes donnant l'évolution de la concentration  $C_l(t)$  en  $Kg/m^3$  du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps pour les quatre classes granulométriques ont été établies sur la base des résultats expérimentaux.

- $C_{l,1}(t) = 13.3 - 12.14e^{-0.0024t} \quad R_1 = 1.77 \text{ mm} \quad (\text{III.57})$

- $C_{l,2}(t) = 13.3 - 10.18e^{-0.0050t} \quad R_2 = 1.41 \text{ mm} \quad (\text{III.58})$

- $C_{l,3}(t) = 13.3 - 10.20e^{-0.0051t} \quad R_3 = 1.03 \text{ mm} \quad (\text{III.59})$

- $C_{l,4} = 13.3 - 9.70e^{-0.0135t} \quad R_4 = 0.60 \text{ mm} \quad (\text{III.60})$

Ces équations expriment correctement l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps, comme le montre la figure III.4 où par trait continu sont tracées les courbes déterminées à partir des équations III.57 à III.60, et par les points sont représentés les résultats expérimentaux.

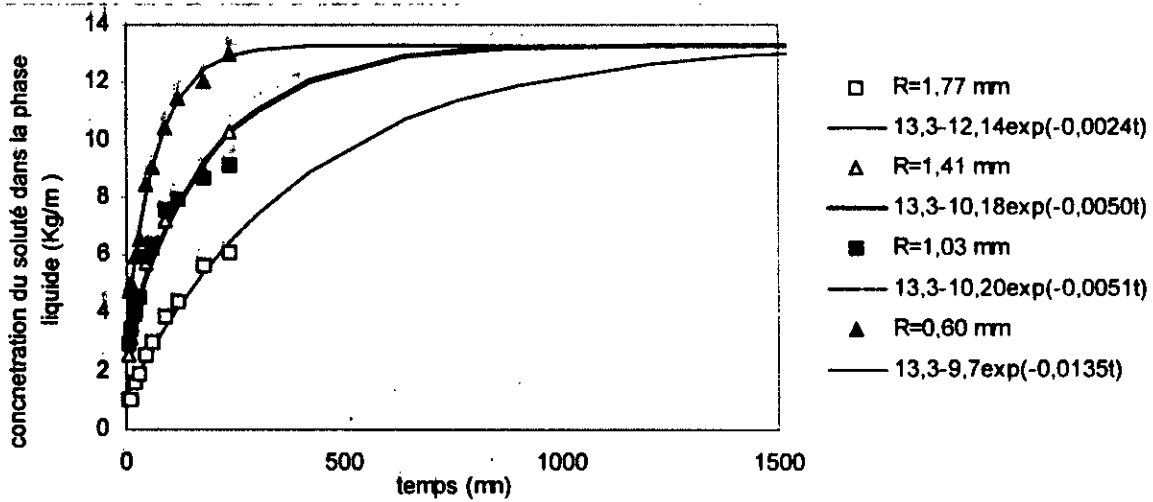
Par ailleurs, afin d'estimer l'erreur expérimentale, nous avons réalisé deux essais répétitifs d'extraction des graines entières. Les points expérimentaux obtenus par ces deux essais, présentés à la figure III.5. sont exprimés par la même courbe cinétique, celle correspondant à l'équation III.57.

Les équations III.57 à III.60 des courbes expérimentales ont été utilisées pour la détermination du temps d'équilibre  $t_e$  afin d'atteindre la concentration à l'équilibre  $C_e$  nécessaire pour le calcul de la fonction standard.

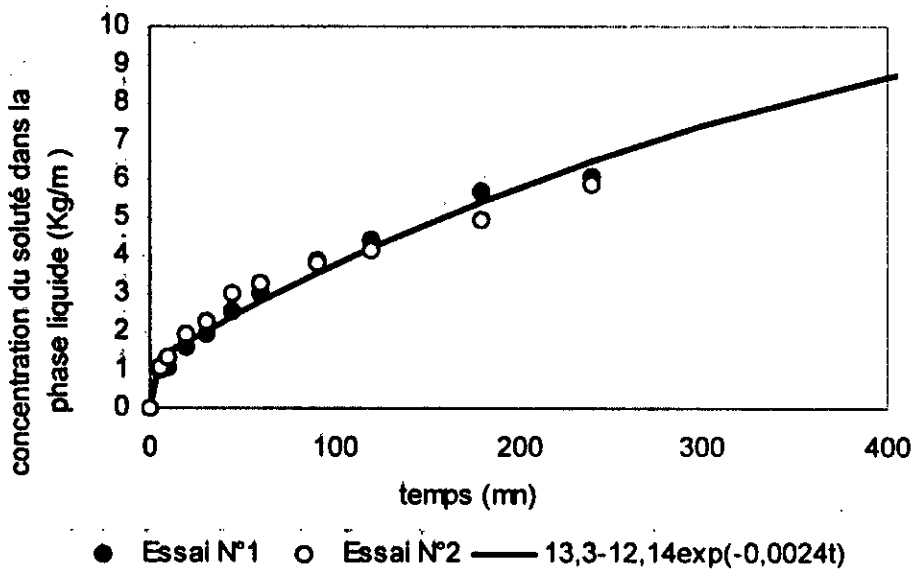
On estime que l'équilibre est atteint lorsque le terme  $Be^{-bt}$  de l'équation III devient négligeable devant  $A$ , soit  $Be^{-bt} = aA$  où  $a$  est un nombre très petit de sorte que  $aA \ll A$ .

Le temps d'équilibre  $t_e$  a été calculé à partir de la relation

$$t_e = \frac{1}{b} \ln \frac{B}{aA} \quad (\text{III.61})$$



**Figure III.4.** Evolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps pour les quatre classes granulométriques.



**Figure III.5.** Evolution de la concentration du soluté en fonction du temps pour les deux essais répétitifs

en attribuant à la constante  $\alpha$  la valeur de  $10^{-3}$ .

La concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre est déterminée par :

$$C_e = A - Be^{-bt} \quad (\text{III.62})$$

Aussi, disposant de toutes ces données expérimentales, y compris la concentration initiale  $C_0$  du soluté dans la phase solide, estimée à  $72.10^{-3} \text{ Kg/Kg}$ , nous avons évalué les grandeurs  $\beta$  et  $\varepsilon$  pour le système solide – liquide étudié

$$\beta = 0.8$$

$$\varepsilon = 24.10^{-3} \text{ m}^3 / \text{Kg}$$

Enfin, les équations de la fonction standard ont été établies selon le schéma présenté à la figure III.2 pour les quatre classes de particules solides :

$$\bullet \quad \overline{\Phi_1^*}(t) = 1 - 0.952e^{-0.00138t} \quad R_1 = 1.77 \text{ mm} \quad (\text{III.63})$$

$$\bullet \quad \overline{\Phi_2^*}(t) = 1 - 0.857e^{-0.00309t} \quad R_2 = 1.41 \text{ mm} \quad (\text{III.64})$$

$$\bullet \quad \overline{\Phi_3^*}(t) = 1 - 0.858e^{-0.00315t} \quad R_3 = 1.03 \text{ mm} \quad (\text{III.65})$$

$$\bullet \quad \overline{\Phi_4^*}(t) = 1 - 0.831e^{-0.00850t} \quad R_4 = 0.60 \text{ mm} \quad (\text{III.66})$$

### III.2.2. Détermination du coefficient de diffusion à partir des équations de la fonction standard

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

- méthodes stationnaires de diffusion à travers une membrane,
- méthodes de division du solide en lamelles,
- méthodes basées sur l'utilisation des solutions analytiques des équations de diffusion, établies pour des solides de formes régulières.

Les deux premières catégories de méthodes nécessitent la mise en œuvre d'un protocole expérimental assez complexe, alors que la troisième fait appel à plusieurs hypothèses, en l'occurrence, une structure isotrope du solide, une répartition uniforme du soluté dans la phase solide à l'instant initial et des coefficients cinétiques constants durant le processus d'extraction.

Ainsi, cette méthode permet de déterminer, de manière rapide, le coefficient de diffusion apparent sur la base des solutions analytiques des équations de diffusion, établies dans le cas limite, où le nombre de Biot tend vers l'infini,  $Bi \longrightarrow \infty$  et la grandeur  $\beta$  tend vers 0,  $\beta \longrightarrow 0$ . Dans ce cas limite, le transfert de matière est régi par la diffusion interne.

Dans ces conditions, la solution analytique des équations de diffusion, établie pour les trois formes classiques : sphère, cylindre, plan infini, en ne prenant en compte que la première racine de l'équation caractéristique  $\mu_1$ , s'écrit [12] :

$$1 - \frac{\overline{C_p(t)}}{C_p(0)} = \frac{1}{1+\beta} - \frac{4(\nu+1)}{\mu_1^2 + 4(\nu+1)^2 \beta(1+\beta)} e^{-\mu_1^2 \frac{D_a t}{R^2}} \quad (\text{III.67})$$

où

- $\nu = 0,5$  pour une sphère,  $\nu = -0,5$  pour un cylindre et  $\nu = 0$  pour un plan.
- $R$  désigne le rayon de la sphère, du cylindre ou la mi-épaisseur du plan.
- $\mu_1$  première racine de l'équation caractéristique

Si l'on compare cette solution III.67 à l'expression III.68 de la fonction standard  $\overline{\Phi^*(t)}$  :

$$\overline{\Phi^*(t)} = A - B e^{-bt} \quad (\text{III.68})$$

Alors, on peut déduire par identification des termes des deux équations que

$$A = \frac{1}{1+\beta}$$

$$B = \frac{4(\nu+1)}{\mu_1^2 + 4(\nu+1)^2 \beta(1+\beta)} \quad (\text{III.69})$$

$$b = \frac{\mu_1^2 D_a}{R^2}$$

En tenant compte que, lors de l'établissement de la fonction standard la grandeur  $\beta$  a été prise égale à 0, ce qui correspond à un hydromodule infiniment grand, le terme  $A$  de l'équation générale III.68 de la fonction standard est égal à 1.

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

L'expression du coefficient de diffusion apparent peut s'écrire sous la forme simplifiée III.70.

$$D_a = \frac{bR^2 B}{2(\Gamma+1)} \quad (\text{III.70})$$

où  $\Gamma$  prend les valeurs suivantes

- $\Gamma = 2$  pour une sphère,
- $\Gamma = 1$  pour un cylindre,
- $\Gamma = 0$  pour un plan.

Dans notre étude, les particules solides étant assimilées à des sphères, le coefficient de diffusion apparent  $D_a$  est calculé à partir de l'équation III.71.

$$D_a = \frac{bR^2B}{6} \quad (\text{III.71})$$

Dans cette équation,  $B$  et  $b$  sont les coefficients des équations III.63 à III.66 de la fonction standard pour chacune des quatre classes granulométriques.

Dans le tableau III.1 sont regroupés les équations des courbes cinétiques  $C_i(t)$  et de la fonction standard  $\overline{\Phi^*(t)}$  ainsi que les valeurs du rayon moyen  $R$ , du temps d'équilibre  $t_e$  et du coefficient de diffusion apparent  $D_a$ , des quatre classes granulométriques des particules solides.

**Tableau III.1.** Résultats du calcul du coefficient de diffusion apparent à partir de la fonction standard pour les quatre classes granulométriques.

$R$ (mm)	$C_i(t)$ (kg/m <sup>3</sup> )	$t_e$ (mn)	$\overline{\Phi^*(t)}$	$D_a$ (m <sup>2</sup> /s)
1.77	$13.3 - 12.14e^{-0.0024t}$	2840	$1 - 0.952e^{-0.00138t}$	$1.14 \cdot 10^{-11}$
1.41	$13.3 - 10.18e^{-0.0050t}$	1328	$1 - 0.857e^{-0.00309t}$	$1.47 \cdot 10^{-11}$
1.03	$13.3 - 10.20e^{-0.0051t}$	1302	$1 - 0.858e^{-0.00315t}$	$0.79 \cdot 10^{-11}$
0.60	$13.3 - 9.70e^{-0.0135t}$	488	$1 - 0.831e^{-0.00850t}$	$0.71 \cdot 10^{-11}$

Nous remarquons que le temps d'équilibre diminue avec la diminution du rayon moyen des particules solides. Ce résultat était prévisible puisque la surface d'échange est d'autant plus grande que les particules sont fines, ce qui accélère le processus d'extraction.

### **III.3. Modélisation par la résolution numérique des équations de transfert de matière**

#### **III.3.1. Présentation du modèle**

La vitesse globale de l'extraction solide – liquide est régie par trois processus élémentaires de l'échange de matière :

- La dissolution du soluté au sein des particules par le solvant. Cette étape est généralement assez rapide. On l'appelle également solubilisation dans le cas où le soluté n'est pas lié à la matrice végétale ou libération dans le cas où celui-ci est lié chimiquement à la matière inerte.
- La diffusion de la solution vers l'extérieur de la particule.
- La diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante de solvant.

La diffusion interne du soluté est souvent lente, sa vitesse dépend de la structure du solide : diamètre des pores, porosité, tortuosité, existence de membranes cellulaires, existence de capillaires etc [6].

#### **III.3.2. les hypothèses émises [11]**

Afin de simplifier la résolution des équations de transfert de matière, nous allons émettre quelques hypothèses concernant ce processus.

1. Lors de l'extraction en charge dispersée, la phase liquide est parfaitement agitée. Cela implique que la concentration de la phase liquide en soluté est uniforme et qu'aucun film n'a le temps de s'établir à la surface des particules. Dans ces conditions la cinétique du processus d'extraction est régie uniquement par les phénomènes qui se déroulent au sein des particules solides.
2. Les particules solides sont considérées comme étant des sphères de rayon  $R$ .
3. La diffusion à l'intérieur des particules est supposée radiale, par conséquent, nous ne considérerons que la distance par rapport au centre dans nos équations.
4. L'extrait est considéré comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes. Nous omettons, ainsi, le fait que l'extrait est composé d'une grande variété de constituants.
5. La répartition initiale du soluté au sein des particules est considérées comme étant uniforme.
6. Le solide est considéré comme étant un solide pseudo – homogène, sa porosité sera donc ignorée et le coefficient de diffusion que nous utiliserons sera un coefficient de diffusion apparent.
7. A l'interface, l'équilibre solide – liquide est atteint quasi instantanément.
8. La diffusion du solvant est négligeable devant les autres étapes du processus.



9. La libération du soluté lié chimiquement à la matrice végétale est considérée comme une réaction d'ordre 1 [26].

### III.3.3. Les équations à intégrer [14]

#### III.3.3.1. Modèle sans réaction chimique

On considère que la totalité du soluté se trouve à l'état libre.

$$\frac{\partial X_l(t,r)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 X_l(t,r)}{\partial r^2} + D_a \frac{2}{r} \frac{\partial X_l(t,r)}{\partial r} \quad (\text{III.72})$$

#### III.3.3.2. Modèle avec réaction chimique [26]

Pour le soluté lié chimiquement

$$\frac{\partial X_f(t,r)}{\partial t} = -K_c X_f(t,r) \quad (\text{III.73})$$

Pour le soluté libre

$$\frac{\partial X_l(t,r)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 X_l(t,r)}{\partial r^2} + D_a \frac{2}{r} \frac{\partial X_l(t,r)}{\partial r} + K_c X_f(t,r) \quad (\text{III.74})$$

### III.3.4. Les conditions initiales

#### III.3.4.1. Modèle sans réaction chimique

A  $t = 0$ , nous avons

- $q(0) = 0$ ,
- $X_l(0,r) = X_0 \quad 0 \leq r \leq R$ .

#### III.3.4.2. Modèle avec réaction chimique

- $q(0) = 0$ ,
- $X_l(0,r) = 0 \quad 0 \leq r \leq R$ ,
- $X_f(0,r) = X_0 \quad 0 \leq r \leq R$ .

### III.3.5. Les conditions aux limites

Les conditions aux limites que nous allons émettre sont valables aussi bien pour le modèle sans réaction chimique que pour le modèle avec réaction chimique.

1. On considère qu'au centre de la particule la concentration est maximale. La symétrie du problème étant prise en compte, cela se traduit par

$$\frac{\partial X_i(t,0)}{\partial r} = 0 \quad (\text{III.75})$$

2. L'équilibre solide – liquide à l'interface se traduit par

$$q(t) = mX_i(t, R) \quad (\text{III.76})$$

Le coefficient de partage  $m$  est déterminé à partir des données expérimentales relatives à l'équilibre

$$m = \frac{q(t_e)}{X_0 - q(t_e)} \quad (\text{III.77})$$

3. L'égalité des débits entrant et sortant à l'interface s'écrit comme suit

$$-D_a \frac{\partial X_i(t,r)}{\partial r} \Big|_R \left( \frac{3}{R} \right) = \frac{\partial q(t)}{\partial t} \quad (\text{III.78})$$

### III.3.6. Le coefficient de diffusion

Afin de tenir compte du fait que l'accessibilité du soluté devient de plus en plus difficile au cours de l'avancement de l'opération de l'extraction nous écrivons le coefficient de diffusion, qui dépendra du temps, sous la forme suivante [26]

- Dans le modèle sans réaction chimique

$$D_a = D_0 \left[ \frac{\bar{X}_i}{X_0} \right]^\alpha \quad (\text{III.79})$$

où  $\bar{X}_i$  représente la valeur moyenne de  $X_i$  sur l'intervalle  $[0, R]$

$$\bar{X}_i(t) = \frac{1}{R} \int_0^R X_i(t,r) dr \quad (\text{III.80})$$

et  $D_0$  est le coefficient de diffusion apparent à  $t = 0$ .

- Dans le modèle avec réaction chimique

$$D_a = D_0 \left[ \frac{\bar{X}_i}{X_0} \right]^\alpha \quad (\text{III.81})$$

avec

$$\overline{X}_f(t) = \frac{1}{R} \int_0^R X_f(t,r) dr \quad (\text{III.82})$$

### III.3.7. La problématique

Les deux modèles que nous venons d'établir tiennent compte de plusieurs paramètres ( $D_0$  et  $\alpha$  pour le modèle sans réaction chimique, et  $D_0$ ,  $\alpha$  et  $K_c$  pour le modèle avec réaction chimique) qui doivent être déterminés.

La résolution analytique d'un tel système étant très difficile du fait de sa complexité, nous optons pour l'usage des méthodes numériques. Nous avons choisi d'utiliser la méthode des différences finies.

Nous aurons recours à une normalisation puis à une discrétisation des grandeurs  $X_f, X_j, t$  et  $r$ , et les équations aux dérivées partielles seront transformés en systèmes d'équations linéaires.

Les résultats des deux modèles (rendement en extrait en fonction du temps) seront comparés aux résultats expérimentaux et une procédure de réajustement des paramètres utilisant une méthode d'optimisation permettra d'affiner ces derniers.

### III.3.8. Résolution des équations de transfert de matière par la méthode des différences finies [27]

Un problème aux dérivées partielles nécessite la donnée

- d'un domaine : dans notre cas c'est  $[0, R]$  pour la variable spatiale et  $[0, \tau]$  pour la variable temporelle,  $\tau$  étant la durée du processus d'extraction.
- d'une équation aux dérivées partielles.
- de conditions aux limites.
- de conditions initiales.

Pour obtenir une approximation numérique de la solution de ce problème, nous devons approcher chacun de ces éléments.

#### III.3.8.1. Normalisation

Pour des raisons de commodité et afin de traiter nos équations de manière générale nous aurons à les réduire.

Chaque variable sera relativisé par rapport à une constante qui lui est propre. Nous posons

$$\bar{r} = \frac{r}{R} \quad \text{avec} \quad 0 \leq \bar{r} \leq 1.$$

$$\bar{t} = \frac{t}{\tau} \quad \text{avec} \quad 0 \leq \bar{t} \leq 1$$

$$U(\bar{t}, \bar{r}) = \frac{X_f(\bar{t}, \bar{r})}{X_0}$$

$$V(\bar{t}, \bar{r}) = \frac{X_r(\bar{t}, \bar{r})}{X_0}$$

$$Y(t) = \frac{q(t)}{X_0}$$

Enfin, nous définissons le nombre de Fourier comme suit [6]

$$F_0 = \frac{D_0 \tau}{R^2} \quad (\text{III.83})$$

L'équation à intégrer relatives au modèle sans réaction chimique devient

$$\frac{\partial U}{\partial \bar{t}} = F_0 \bar{U}^a \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \frac{\partial U}{\partial \bar{r}} \right) \quad (\text{III.84})$$

avec

$$\bar{U} = \int_0^1 U d\bar{r} \quad (\text{III.85})$$

Et les équations à intégrer, relatives aux modèle avec réaction chimique deviennent

$$\frac{\partial U}{\partial \bar{t}} = F_0 \bar{V}^a \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \frac{\partial U}{\partial \bar{r}} \right) + K_c \tau V \quad (\text{III.86})$$

avec

$$\bar{V} = \int_0^1 V d\bar{r} \quad (\text{III.87})$$

$$\frac{\partial V}{\partial \bar{t}} = -K_c \tau V \quad (\text{III.88})$$

Les conditions aux limites valables pour les deux modèles deviennent

$$\left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_1 = 0 \quad (\text{III.89})$$

$$Y(\bar{t}) = mU(\bar{t}, R) \quad (\text{III.90})$$

$$-3 \frac{D_a \tau}{R^2} \left. \frac{\partial U}{\partial r} \right|_1 = \frac{\partial Y}{\partial t} \quad (\text{III.91})$$

### III.3.8.2. Discrétisation du domaine

Soit deux entiers  $n_i$  et  $n_j$ , nous déterminons deux paramètres de discrétisation relatifs à la variable spatiale et à la variable temporelle respectivement

$$h_i = \frac{1}{n_i - 1}$$

$$h_j = \frac{1}{n_j - 1}$$

et nous obtenons, ainsi, un réseau de points  $p_{i,j} = ((i-1) * h_i, (j-1) * h_j)$  avec  $i = 1, \dots, n_i$ ;  $j = 1, \dots, n_j$ .

Au point  $p_{i,j}$ , nous noterons

$$U_{i,j} = U(i * h_i, j * h_j)$$

Le développement de Taylor au point  $p_{i,j}$  nous amène à écrire

$$\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{U_{i+1,j} - U_{i,j}}{h_i} + o(h_i)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{U_{i,j+1} - U_{i,j}}{h_j} + o(h_j)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = \frac{U_{i-1,j} - 2 * U_{i,j} + U_{i+1,j}}{h_i^2} + o(h_i^2)$$

Nous avons ainsi, approché les dérivées partielles par des différences finies.

Définissons alors un ensemble de valeurs approchées de  $U_{i,j}$  notées  $u_{i,j}$  par le schéma

$$\frac{\partial U}{\partial r} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{hi}$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{hj}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = \frac{u_{i-1,j} - 2 * u_{i,j} + u_{i+1,j}}{hi^2}$$

De la même manière, nous approcherons  $V_{i,j}$  par  $v_{i,j}$  et  $Y_j$  par  $y_j$ .

En tenant compte de ces approximations le problème devient

- Pour le modèle sans réaction chimique

$$\frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{hj} = (2/3) * F_0 \frac{u_{3,j} - u_{2,j}}{hi^2}$$

$$\frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{hj} = F_0 u_j^{-\alpha} \frac{1}{hi^2} \left( \left( \frac{i-2}{i-1} \right) u_{i-1,j} - 2u_{i,j} + \left( \frac{i}{i-1} \right) u_{i,j+1} \right) \quad i = 2, \dots, ni-1 \quad (\text{III.92})$$

$$u_{m,j+1} = \frac{y_{j+1}}{m}$$

$$\frac{y_{j+1} - y_j}{hj} = -3F_0 u_j^{-\alpha} \left( \frac{u_{m,j} - u_{m-1,j}}{hi} \right)$$

$$j = 1, \dots, nj.$$

- Pour le modèle avec réaction chimique

$$\frac{u_{1,j+1} - u_{1,j}}{hj} = (2/3)F_0 v_j^{-\alpha} \frac{(u_{3,j} - u_{2,j})}{hj^2} + K_c \tau v_{1,j}$$

$$\frac{v_{1,j+1} - v_{1,j}}{hj} = -K_c \tau v_{1,j} \text{ avec } i = 1, \dots, ni$$

$$\frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{hj} = F_0 v_j^{-\alpha} \frac{1}{hi^2} \left( \left( \frac{i-2}{i-1} \right) u_{i-1,j} - 2u_{i,j} + \left( \frac{i}{i-1} \right) u_{i+1,j} \right) + K_c \tau v_{i,j} \quad i = 2, \dots, ni-1 \quad (\text{III.93})$$

$$u_{ni,j+1} = \frac{y_{j+1}}{m}$$

$$\frac{y_{j+1} - y_j}{hj} = -3F_0 v_j^{-\alpha} \left( \frac{u_{ni,j} - u_{ni-1,j}}{hj} \right)$$

$$j = 1, \dots, nj.$$

Les deux algorithmes III.92 et III.93 permettent de déterminer ainsi de proche en proche des approximations de la solution du problème. Si nous connaissons toutes les valeurs  $u_{i,j}$  pour  $i = 1, \dots, ni$  et  $j$  donné, alors, il nous est possible de déterminer toutes les valeurs  $u_{i,j+1}$  pour  $i = 1, \dots, ni$

La méthode numérique ainsi décrite, peut s'écrire de manière générale sous la forme

$$w_{j+1} = Aw_j$$

où

$w_j$  est vecteur représentant les valeurs approchées de la solution recherchée aux points  $(i-1) \cdot hi$ ,  $i = 1, \dots, ni$  et à l'instant  $t = (j-1) \cdot hj$

$A$  est une matrice carrée qui dépend du problème posé et des conditions aux limites.

On dit que la méthode converge si l'erreur commise  $W_{i,j} - w_{i,j}$  entre la solution exacte et la solution rapprochée tend vers 0 lorsque  $(hi, hj) \longrightarrow 0$ .

Le théorème d'équivalence de Lax nous permet de déduire que si les valeurs propres de  $A$  sont toutes de module inférieur ou égal à 1, alors la méthode est convergente. Ce résultat nous permettra de vérifier la convergences de nos algorithmes avec les paramètres utilisés, et par conséquent, l'exactitude de nos résultats.

### III.3.9. Optimisation des paramètres des modèles

Les deux algorithmes présentés précédemment permettent de déterminer le profil de concentration  $X_i$  et  $X_j$  ainsi que le rendement en extrait  $q(t)$  à chaque instant du processus d'extraction, connaissant les valeurs des différents paramètres.

Notre but étant justement de déterminer les valeurs de ces paramètres, dont le coefficient de diffusion, nous allons suivre le chemin inverse, c'est à dire que nous allons, à partir des valeurs expérimentales de l'évolution du rendement en extrait, déterminer les paramètres du modèle.

Pour cela, nous utiliserons une méthode mathématique d'optimisation multidimensionnelle qui déterminera les paramètres du modèle qui donnent les résultats les plus proches possible des résultats expérimentaux.

#### III.3.9.1. Le réajustement au sens des moindres carrés [16]

Afin d'apprécier l'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés, on définit l'erreur quadratique du modèle comme suit

$$E = \sum_{n=1}^N (y_{\text{exp}}'' - y_{\text{mod}}'')^2 \quad (\text{III.94})$$

où

- $y_{\text{exp}}''$  et  $y_{\text{mod}}''$  sont respectivement le rendement en extrait expérimental et le rendement calculé à partir du modèle, à l'instant qui correspond à  $n$ .
- $n$  varie entre 1 et  $N$
- $N$  est le nombre total de prélèvements.

$E$  est fonction de  $(D_0, \alpha)$  pour le modèle sans réaction chimique, et de  $(D_0, \alpha, K_c)$  pour le modèle avec réaction chimique.

Nous chercherons, donc, à trouver les paramètres des deux modèles qui minimise l'erreur quadratique  $E$ .

#### III.3.9.2. Optimisation par la méthode du simplex

Nous utiliserons la méthode du simplex de Nelder-Mead. C'est une méthode directe qui évalue la fonction à optimiser, aux sommets d'une figure géométrique (le nombre de sommets étant égal au nombre de variables+1) et qui conserve au fur et à mesure que les valeurs proche de l'optimum [28,29].



### III.3.10. Résultats de la modélisation

L'application des deux modèles présentés précédemment sur la cinétique de l'extraction au méthanol des graines de coriandre en charge dispersée à 25°C et avec un hydromodule de 0.003 m<sup>3</sup>/Kg, nous permis de tracer les courbes sur les figures III.6 à III.9 représentant l'évolution du rendement en extrait en fonction du temps, et de déterminer les paramètres de chaque modèle rapportés sur les tableaux III.2 à III.5, pour les quatre classes granulométriques.

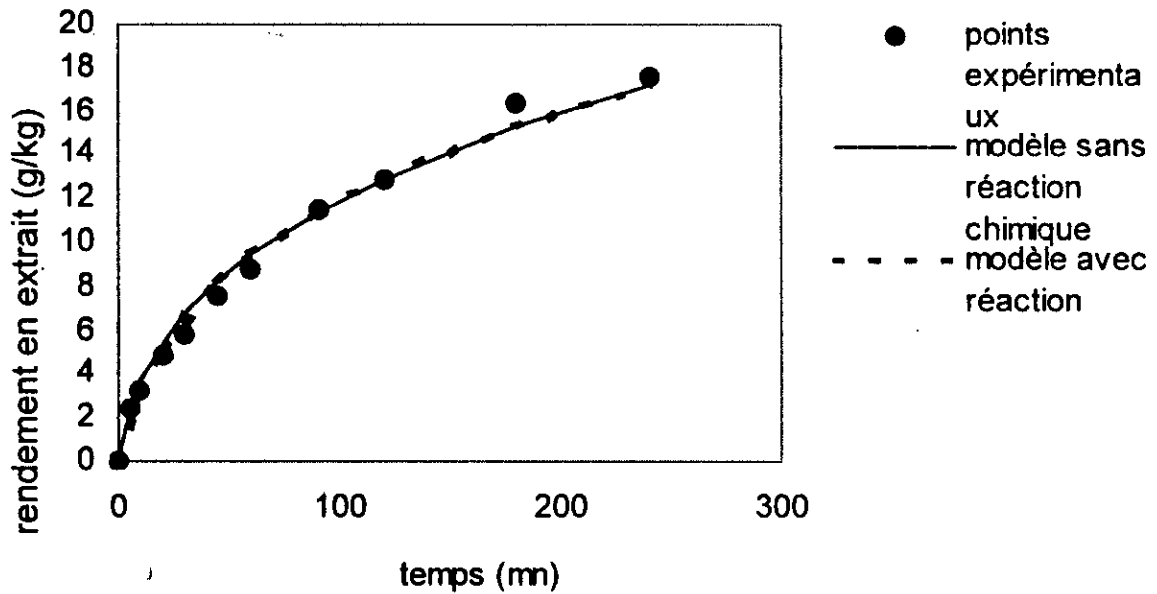


Figure III.6. Modélisation de l'extraction de la classe granulométrique 1

Tableau III.2. Paramètres des deux modèles pour la classe granulométrique 1

Paramètres	$D_0$ ( $10^{-12} m^2.s^{-1}$ )	$\alpha$	$K_c$ ( $s^{-1}$ )
Modèle sans réaction chimique	1.89	0.002	—
Modèle avec réaction chimique	2.00	0.001	0.005

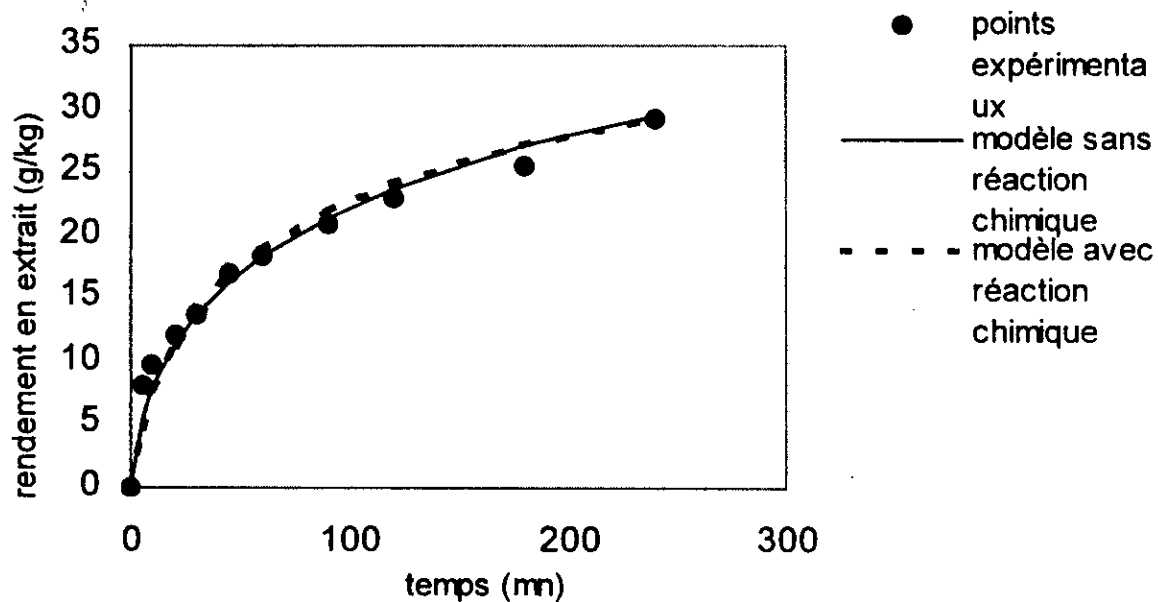


Figure III.7. Modélisation de l'extraction de la classe granulométrique 2

Tableau III.3. Paramètres des deux modèles pour la classe granulométrique 2

Paramètres	$D_0$ ( $10^{-12} m^2.s^{-1}$ )	$\alpha$	$K_c$ ( $s^{-1}$ )
Modèle sans réaction chimique	6.17	0.002	—
Modèle avec réaction chimique	6.91	0.001	0.010

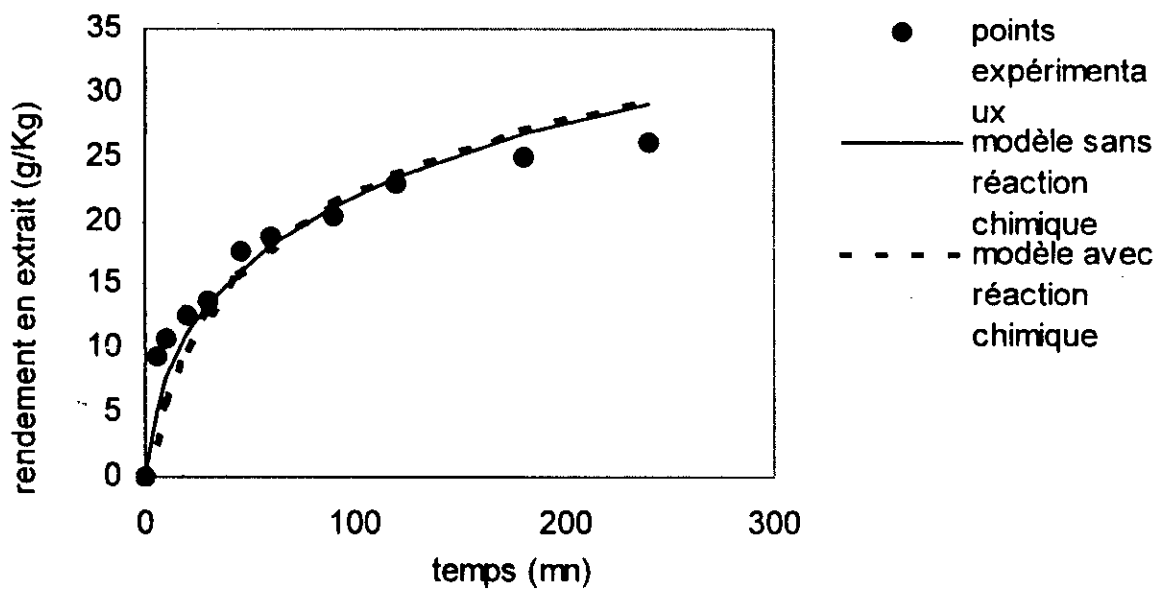


Figure III.8. Modélisation de l'extraction de la classe granulométrique 3

Tableau III.4. Paramètres des deux modèles pour la classe granulométrique 3

Paramètres	$D_0$ ( $10^{-12} m^2.s^{-1}$ )	$\alpha$	$K_c$ ( $s^{-1}$ )
Modèle sans réaction chimique	3.12	0.001	—
Modèle avec réaction chimique	3.31	0.003	0.004

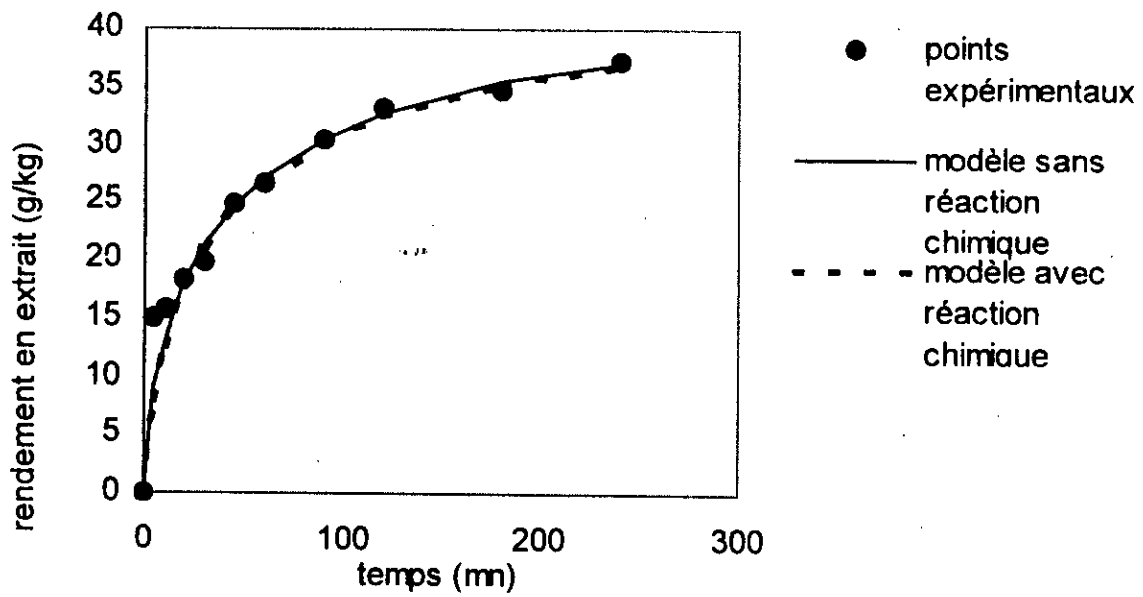


Figure III.9. Modélisation de l'extraction de la classe granulométrique 4

Tableau III.5. Paramètres des deux modèles pour la classe granulométrique 4

Paramètres	$D_0$ ( $10^{-12} m^2.s^{-1}$ )	$\alpha$	$K_c$ ( $s^{-1}$ )
Modèle sans réaction chimique	3.50	0.001	—
Modèle avec réaction chimique	3.62	0.001	0.011

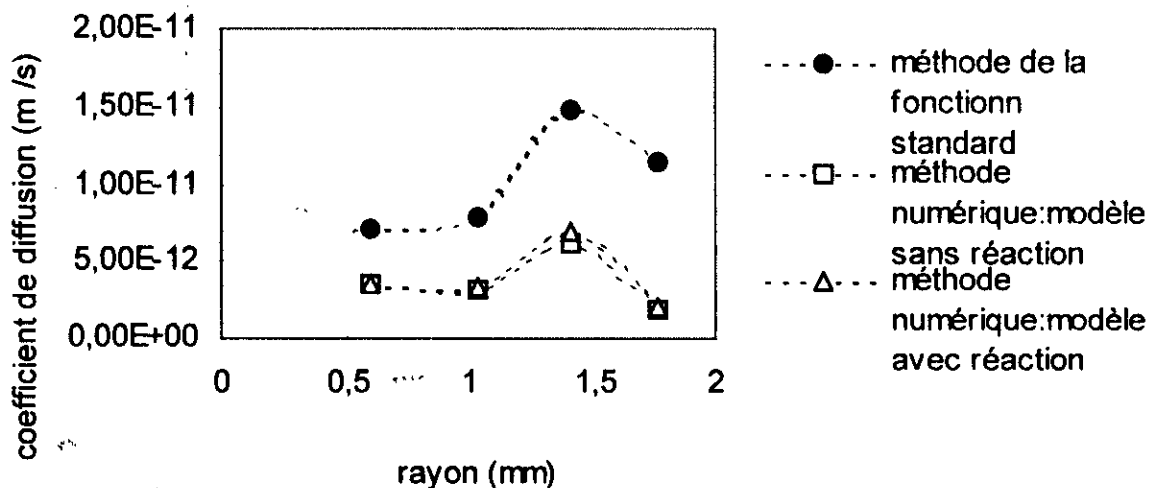
Nous constatons que les valeurs de  $\alpha$ , ainsi obtenues, sont faibles, et par conséquent, le coefficient de diffusion peut être considéré constant tout au long de la durée d'extraction dans nos conditions opératoires.

Les constantes de vitesse  $K_c$ , déterminées pour les quatre classes granulométriques, sont du même ordre de grandeur. Cette constante de vitesse vaut en moyenne  $7.510^{-3} s^{-1}$ .

La réaction chimique est très rapide et a peu d'influence sur la vitesse globale d'extraction. Il en résulte que les coefficients de diffusion apparent des deux modèles sont peu différents. Cependant, le coefficient de diffusion apparent déterminé pour le modèle sans réaction chimique est légèrement inférieur à celui obtenu pour le modèle avec réaction chimique. Ce résultat est cohérent dans la mesure où la résistance au transfert de matière due à l'étape de libération du soluté n'est pas prise en compte dans le premier modèle.

#### III.4. Comparaison et discussion des résultats obtenus par la méthode de la fonction standard et la méthode numérique

Afin de comparer les valeurs du coefficient de diffusion apparent déterminé pour les quatre classes granulométriques par la méthode de la fonction standard et par la méthode numérique, nous avons représenté, sur la figure III.10, la variation du coefficient de diffusion apparent en fonction du rayon des particules solides.



**Figure III.10.** Variation, en fonction du rayon des particules, du coefficient de diffusion apparent déterminé par les deux méthodes

La méthode de la fonction standard et la méthode numérique donnent des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur. L'écart entre les résultats de ces deux méthodes résulte du fait que celle de la fonction standard ne tient compte que du premier terme de la série solution analytique des équations de transfert de matière.

Nous remarquons que le coefficient de diffusion varie, de manière assez appréciable, d'une classe à une autre.

Les coefficients de diffusion apparents obtenus pour les deux essais répétitifs, sont identiques. Nous en déduisons que les erreurs expérimentales commises lors de l'extraction ont une influence négligeable sur le calcul du coefficient de diffusion apparent, et par conséquent, l'écart entre les valeurs de ce dernier pour les quatre classes granulométriques ne peut pas être attribué aux erreurs expérimentales.

Nous constatons, dans tous les cas, que le coefficient de diffusion passe par un maximum. Un comportement similaire du coefficient de diffusion en fonction du rayon moyen des particules solides a été rapporté dans la littérature concernant l'extraction par l'éthanol des racines de *Géranium macrorrhizum* L. [25].

Cette variation du coefficient de diffusion apparent, d'une classe à une autre, pourrait être due au fait que, lors des opérations de broyage et de tamisage, il se crée un tri entre les différentes parties de la graine. Ces dernières sont de natures et de structures différentes et donnent à l'issue du tamisage des particules de formes géométriques non identiques. En effet, nous avons constaté pendant la manipulation que la classe, pour laquelle le coefficient de diffusion apparent est maximal, est constituée essentiellement par l'enveloppe de la graine celle-ci étant de forme pelliculaire.

Bien que la teneur initiale en soluté soit, d'après nos résultats expérimentaux, la même pour les quatre classes granulométriques, la nature et la structure ainsi que la forme géométrique des particules changeraient d'une classe à une autre.

## **Conclusion**

L'étude entreprise dans ce travail a conduit à l'évaluation du coefficient de diffusion apparent lors de l'extraction des graines de coriandre par le méthanol.

A cet effet, l'extraction en charge dispersée dans les mêmes conditions opératoires de quatre classes granulométriques du substrat végétal, a permis de suivre la cinétique du processus et a montré d'une part, que la concentration du soluté dans la phase liquide augmente avec la diminution du diamètre moyen des particules, en raison de l'augmentation de la surface d'échange. D'autre part, la durée expérimentale d'extraction, fixée à quatre heures, est insuffisante pour atteindre l'équilibre, en particulier dans le cas de l'extraction des graines entières. Nous avons donc procédé à l'extrapolation des courbes cinétiques afin d'estimer la concentration à l'équilibre de ce système solide – liquide. En outre, des essais répétitifs nous ont permis d'évaluer l'erreur expérimentale.

Par ailleurs, afin d'estimer la concentration initiale du soluté dans la phase solide, nous avons eu recours à l'extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant en boucle fermée, qui permet l'épuisement total de la matière végétale.

La modélisation des cinétiques d'extraction par la résolution analytique et numérique des équations différentielles de transfert de matière a permis d'accéder au coefficient de diffusion apparent du système solide – liquide étudié. Les valeurs du coefficient de diffusion apparent obtenues par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur. Toutefois, un écart a été observé entre les résultats des deux méthodes. Celui-ci peut être attribué au fait que la méthode de la fonction standard ne tient compte que du premier terme de la série solution analytique.

Enfin, nous avons constaté que le coefficient de diffusion apparent varie en fonction de la taille des particules solides et présente un maximum. Ce comportement déjà rapporté par des travaux antérieurs, pourrait être dû au fait que les opérations de broyage et de tamisage conduisent à une répartition non uniforme des différentes parties du substrat végétal dans les classes granulométriques étudiées.

Ce travail mérite d'être poursuivi et approfondi. Les travaux futurs devront accorder une attention particulière à la structure de la matière végétale constituant les différentes classes granulométriques afin de vérifier les hypothèses émises.

## **Bibliographie**

1-E.GERMAIN

Nouveau dictionnaire de botanique,  
Ed. J.B.Baillière & Fils, 1870.

2-H.RICHARD

Epices et aromates,  
Ed. Lavoisier, Paris, 1992.

3- E. GHENTHIER

The essential oils,  
Litton educational pub, 1950.

4- P.QUEZEL & S.SANTA

Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales.  
Tome II, Ed. C.N.R.S, 1963.

5- Encyclopédie Encarta. CD ROM 98 .

6- J.LEYBROS et P.FREMEAUX

Extraction solide – liquide,  
Techniques de l'Ingénieur, Paris, J2780, 1990.

7- E. GUEORGUIEV

Technologie des produits aromatiques naturels et synthétiques  
Ed. de l'institut supérieur de technologie alimentaire,  
Plovdiv, 1980.

8 – E.GUEORGUIEV

Technologie de la production des huiles essentielles,  
Editions Institut Supérieur de Technologie Alimentaire,  
Plovdiv, 1988.

9- J.BASS

Eléments de calcul des probabilité théoriques et appliquées,  
Masson et Cie, Paris, 1967.

10- N.BEDEK

Extraction de l'essence des graines de Coriandrum Sativum L. par différent  
procédés.Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Département de Génie  
Chimique, Alger, 1995.

11 – E.H. BENYOUSSEF

Développement des procédés d'extraction des essences de coriandre et de nigelle.  
Etude de leurs processus et application. Thèse de Doctorat d'Etat.  
Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1999.



12- J.CRANK

The mathematics of diffusion  
Oxford University Press, 1975.

13- ALONSO, FINN

Physique Générale  
InterEditions, Paris, 1991.

14- R.BUGAREL et M.HEMATI

Transfert de Matière. Notes de cours.  
Institut Polytechnique de Toulouse, E.N.S.I.G.C, 1988

15- G.A. AXELROOTH

Journal de Chimie Physique N°10, 1950.

16- G.A. AXELROOTH & W.M.LISIANSKY

Extraction des systèmes solide – liquide,  
Ed. de l'Université de Lvov, 1970.

17- A. MINCHEV, C. TOTEV, D. ELENKOV.

IZVESTIA PO KHIMIA, 12, N°2.  
Sofia, 1979.

18- A. MINCHEV, L. BAYADJIEV, H. TOTEV, S. MINCKOV

Pharmazie, 37, Berlin, 1982.

19- A. MINCHEV, S. MINKOV,

Pharmatsia, 32, N°4, Sofia, 1982.

20- A. MINCHEV, S. MINKOV,

Pharmatsia, 39, N°7, Sofia, 1984.

21- N.E.H.BENHABILES

Concrete d'Artemisia Judaica Linn :Extraction et étude cinétique. Projet de Fin  
d'Etude. Ecole Nationale Polytechnique, Département de Génie Chimique, Alger  
1991.

22- Y. DAHOUN

Etude de l'extraction de la concrète d'Artemisia herba – alba Asso.  
Thèse de Magister.Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1993.

23- S. CHARCHARI

Contribution à la connaissance de l'huile essentielle de deux espèces  
d'Artemesia :A.herba-alba Asso et A.Judaica L. Aspects technologiques de  
l'extraction de cette huile et de leur concrète. Thèse de Doctorat d'Etat,  
Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1994.

24 – A.R. SARY – BEY

Modélisation de l'extraction au méthanol des graines de coriandre, Projet de Fin d'Etude. Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1999.

25. A.MINCHEV

Description et calcul de l'extraction solide – liquide,  
In Tendances actuelles dans la production de produits aromatiques naturels,  
Recueil de conférences de post – graduation spécialisée,  
Ed de l'institut supérieur de technologie alimentaire, Plovdiv, 1980.

26-A.LALOU, P. GUIRAUD, C. GOURDON, L. RIGAL & G. CASAMATTA

Extraction d'hémicellulose de coques de tournesol en colonne pulsée : mise au point et modélisation d'un procédé pour un matériau végétal complexe, première conférence maghrébine du génie des procédés.  
Marrakech, mai 1994, pp 605-608.

27 – M.SIBONY & J.CI. MARDON

Approximations et équations différentielles  
Ed. Hermann, Paris, 1984.

28- Matlab

Copyright 1984-1999  
The Math Works, Inc.

29 – M.MOKHTARI & A.MESBAH

Apprendre et Maîtriser MATLAB  
Springer 1999.

**ANNEXE**

**Résultats des mesures des diamètres des graines**

longueur	largeur	différence	moyenne	longueur	largeur	différence	moyenne
3,25	4	-0,75	3,625	4	3,9	0,1	3,95
4,65	3,95	0,7	4,3	4	3,8	0,2	3,9
3,5	3,4	0,1	3,45	3,7	3,25	0,45	3,475
4,1	4,5	-0,4	4,3	4,25	3,95	0,3	4,1
4,05	4,7	-0,65	4,375	3,4	3,5	-0,1	3,45
4,15	3,55	0,6	3,85	3,4	4,1	-0,7	3,75
4,2	3,8	0,4	4	3,95	3,7	0,25	3,825
3,15	2,3	0,85	2,725	3,2	3,3	-0,1	3,25
3,25	2,7	0,55	2,975	3,25	3,6	-0,35	3,425
3,5	2,9	0,6	3,2	3,7	3,45	0,25	3,575
3,7	3,35	0,35	3,525	4	3,55	0,45	3,775
3,7	3,4	0,3	3,55	3,75	3,25	0,5	3,5
3,1	2,95	0,15	3,025	4,75	3,25	1,5	4
3,2	2,5	0,7	2,85	3,2	3,65	-0,45	3,425
4,1	3,65	0,45	3,875	4,2	3,95	0,25	4,075
4,05	3,9	0,15	3,975	3,55	2,95	0,6	3,25
3,55	3,45	0,1	3,5	3,1	3,1	0	3,1
3,3	3,3	0	3,3	4	3,35	0,65	3,675
3,8	3,55	0,25	3,675	3,95	3,65	0,3	3,8
3,5	3,4	0,1	3,45	3,65	3,45	0,2	3,55
3,5	2,7	0,8	3,1	3,35	3,1	0,25	3,225
4	3,55	0,45	3,775	3,55	3,25	0,3	3,4
4,25	3,6	0,65	3,925	3,45	3,25	0,2	3,35
2,5	3,35	-0,85	2,925	4,2	3,55	0,65	3,875
3,45	3,15	0,3	3,3	3,7	3,4	0,3	3,55
3,95	3,5	0,45	3,725	3,9	3,75	0,15	3,825
3,95	3,65	0,3	3,8	3,5	3,35	0,15	3,425
3,35	2,6	0,75	2,975	3,3	3,15	0,15	3,225
3,55	3,2	0,35	3,375	3,3	3	0,3	3,15
3,25	2,7	0,55	2,975	4,35	3,95	0,4	4,15
3,85	3,6	0,25	3,725	4,2	3,6	0,6	3,9
4,2	3,7	0,5	3,95	3,65	3,35	0,3	3,5
3,95	3,65	0,3	3,8	3,3	3,25	0,05	3,275
3,55	3,1	0,45	3,325	4,9	3,65	1,25	4,275
3,4	3,15	0,25	3,275	3,65	3,05	0,6	3,35
3,65	3,15	0,5	3,4	3,3	3,25	0,05	3,275
3,1	3,15	-0,05	3,125	4,15	3,6	0,55	3,875
3,2	3,1	0,1	3,15	3,65	3,5	0,15	3,575
3,7	3	0,7	3,35	4	3,45	0,55	3,725
3,65	3,5	0,15	3,575	3	3,1	-0,1	3,05
3,2	2,9	0,3	3,05	3,3	3,4	-0,1	3,35
2,8	2,7	0,1	2,75	3,95	3,65	0,3	3,8
3,8	3,6	0,2	3,7	4	3,95	0,05	3,975
3,15	2,65	0,5	2,9	3	2,95	0,05	2,975
3,5	3,15	0,35	3,325	3,45	3,35	0,1	3,4
3,7	3,35	0,35	3,525	3,55	3,25	0,3	3,4
3,6	3	0,6	3,3	3,9	3,4	0,5	3,65
3,9	3,45	0,45	3,675	3,9	3,25	0,65	3,575
3,25	3,25	0	3,25	3,9	3,25	0,65	3,575
3,5	3,15	0,35	3,325	3,95	3,4	0,55	3,675
4,15	3,9	0,25	4,025	3,9	3,75	0,15	3,825
3,6	3,3	0,3	3,45	4,25	3,6	0,65	3,925
3,25	2,95	0,3	3,1	3,00	2,85	0,15	2,925
4,2	3,85	0,35	4,025				
4,95	3,8	1,35	4,275	moyenne	moyenne	différence	écart type
3,25	2,95	0,3	3,1	3,68	3,38	0,3	0,37
4,1	3,85	0,25	3,975	diamètre moyen:3,53 mm			