

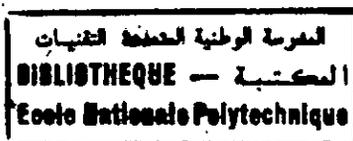
11/99

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

DEPARTEMENT DU GENIE CHIMIQUE



Projet de Fin d'Etudes

# MODELISATION DE L'EXTRACTION AU METHANOL DES GR AINES DE CORIANDRE

Proposé par:  
Mme S.CHARCHARI  
Mr E.H. BENYOUSSEF

Etudié par:  
Mr A.R. SARI-BEY

Dirigé par:  
Mme S. CHARCHARI  
Mr E.H. BENYOUSSEF

Promotion 1999

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

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*À ma mère...*

## REMERCIEMENTS



Je tiens à exprimer ma reconnaissance dévouée à Madame S. CHARCHARI, Maître de Conférences ENP, et à Monsieur E. H. BENYOUSSEF, Chargé de Cours ENP, pour leur soutien permanent empreint de grande amabilité pédagogique et morale, soutien fructueux que je souligne avec force et respect sans lequel je n'aurai pu avancé et finalisé mon projet.

Mes remerciements chaleureux ainsi que ma gratitude à Madame R. DERRICHE, Maître de Conférences et Présidente de ce présent Jury.

Mes remerciements vont, également, à Madame S. BOUCHTAOUI, Chargée de Cours et Monsieur M.A. SELATNIA, Maître Assistant.

Mes remerciements sont aussi adressés à l'ensemble des Professeurs du Génie Chimique pour leur soutien, leur attention et leur compréhension. Je leur dois mon respect pour leur aide discrète et combien positive tout au long de mes années d'études.

C'est un soutien qui m'a été d'un grand réconfort pour toutes les raisons qu'ils savent...

Je leur marque ici ma considération dévouée et toute mon affection.

Mon souvenir indéfectible à tous ceux qui m'ont soutenu et conseillé utilement tout au long de cette étape décisive quant à mon avenir professionnel.

*Mots clé*

*Coriandrum Sativum, Extraction, Solide-Liquide, modélisation,  
Fick, Simulation, Runge-Kutta-Merson, Levenberg-Marquardt.*

## ملخص

يقوم هذا العمل المباشر على استخلاص بالميتانول لحبات القصبيرة في شحنة مباشرة و في طبقة ثابتة بهدف دراسة و تتميز حركته من خلال طريقتين : الوظيفة النموجية والحل العددي لمعادلات تحويل المادة.

## *Abstract*

This work consists on a study of the extraction of essence from coriander seeds by methanol in fixed bed and dispersed charge in order to modelize its kinetics by two methods : the standard function and the numeric resolution of the matter transfer equations.

## *Résumé*

Le travail entrepris porte sur l'extraction au méthanol des graines de coriandre en charge dispersée et en lit fixe dans le but d'étudier et de modéliser sa cinétique par deux méthodes : la fonction standard et la résolution numérique des équations de transfert de matière.

## Sommaire

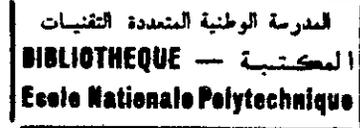


<b>Introduction</b>	1
<b>Chapitre I : Aspects botaniques et chimiques des graines de coriandre</b>	
I.1. Description botanique	2
I.2. La composition chimique de l'huile essentielle de la graine de coriandre	2
<b>Chapitre II : L'extraction</b>	
II.1. Aspects théoriques	4
II.1.1. Définitions	4
II.1.2. Paramètres intervenant dans le procédé d'extraction	5
II.2. Expérimentations	7
II.2.1. Système solide-liquide étudié	7
II.2.1.1. La phase solide	7
II.2.1.2. La phase liquide	8
II.2.1.3. Le soluté	8
II.2.2. Techniques d'extraction	8
II.2.2.1. Extraction à charge dispersée	8
II.2.2.2. Dispositif expérimental	8
II.2.2.3. Protocole expérimental	10
II.2.2.4. Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement en extrait	10
II.2.2.5. Influence de l'hydromodule sur le rendement en extrait	11
II.2.2.6. Influence de la température d'extraction sur le rendement en Extrait	12

II.2.3. Extraction en lit fixe avec circulation continue en solvant en boucle Fermée	13
II.2.3.1. Dispositif expérimental	13
II.2.3.2. Protocole expérimental	13
II.2.3.3. Influence de la température sur le rendement en extrait	15
<b>Chapitre III : La modélisation</b>	
Introduction	16
III.1. Aspects théoriques	17
III.1.1. Processus de transfert de matière	17
III.1.2. Lois de Fick	17
III.1.3. Modèles, mécanisme et théorie.	18
III.1.3.1. Modèle de la couche limite	19
III.1.3.2. Modèle de la pénétration	19
III.1.3.3. Modèle du renouvellement de l'interface	20
III.2. Modélisation par la détermination de la fonction standard	20
III.2.1. Généralités sur la fonction standard	20
III.2.2. Détermination expérimentale de la fonction standard	23
III.2.2.1. Calcul de la fonction standard pour l'hydromodule $h = 0.003 \text{ m}^3/\text{kg}$	24
III.2.2.1. Calcul de la fonction standard pour l'hydromodule $h = 0.005 \text{ m}^3/\text{kg}$	25
III.2.3. Utilisation de la fonction standard	27
III.2.4. Conclusions	28
III.3. Modélisation par la résolution numérique des équations de transfert de matière	29
III.3.1. Travaux antérieurs	29
III.3.2. Les hypothèses émises	29
III.3.3. Les équations à intégrer.	30
III.3.3.1. Modèle avec réaction chimique	30
III.3.3.2. Modèle sans réaction chimique	31

III.3.4. Les conditions initiales	31
III.3.4.1. Modèle avec réaction chimique	31
III.3.4.2. Modèle sans réaction chimique	31
III.3.5. Les conditions aux limites	31
III.3.6. Le coefficient de diffusion	32
III.3.7. La problématique	33
III.3.8. La résolution numérique des équations de transfert de matière	33
III.3.8.1. Normalisation	33
III.3.8.2. Discrétisation	34
III.3.8.2.1. Modèle avec réaction chimique	35
III.3.8.2.2. Modèle sans réaction chimique	36
III.3.8.3. Résolution des équations différentielles par la méthode de Runge-Kutta-Merson	37
III.3.8.3.1. Modèle avec réaction chimique	38
III.3.8.3.2. Modèle sans réaction chimique	39
III.3.8.4. Optimisation des paramètres du modèle proposé	39
III.3.8.4.1. Optimisation de la fonction	39
III.3.8.4.2. Le réajustement au sens des moindres carrés	40
III.3.9. Résultats de la modélisation	42
III.3.10. Conclusions	44
<b>Conclusion générale</b>	<b>45</b>

## *Introduction*



L'une des valorisations possibles des espèces végétales est la récupération des produits naturels qu'elles renferment. Ces produits sont utilisés dans divers domaines, tels que l'industrie alimentaire, pharmaceutique, cosmétique et du parfum.

L'extraction par solvant volatil de la matière végétale est un des procédés les plus utilisés. La mise en œuvre est basée sur la connaissance de la cinétique du procédé.

Dans ce contexte, nous avons entamé l'étude de 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 en utilisant deux techniques : en charge dispersée et en lit fixe avec circulation de solvant en boucle fermée.

Enfin, nous avons tenté de modéliser la cinétique du processus, dans ce cas précis, en procédant à la résolution des équations de diffusion par deux méthodes : l'une basée sur l'utilisation de la transformée de la Laplace, l'autre faisant appel à la méthode numérique de Runge-Kutta-Merson. Les résultats obtenus par les deux modèles seront comparés et discutés.

I

ASPECTS BOTANIKUES ET CHIMIQUES  
DES GRAINES DE CORIANDRE

## ***1.1. Description botanique :***

La coriandre (*Coriandrum sativum* L.) est une plante annuelle. Ses petites fleurs qui apparaissent en juin, sont de couleur rose. Le fruit est de forme globulaire et se compose de deux parties concavo-convexes. Les graines arrivent à maturité en août. Une caractéristique particulière de la plante (verte) est l'odeur désagréable de ses feuilles, qui contraste avec celle des graines, épicée et agréable. Notons que cette plante se cultive dans des pays au climat plutôt tempéré. [1]

L'origine de ces graines se trouve probablement dans l'Est de la zone méditerranéenne. La coriandre a été utilisée en tant qu'épice pour des applications médicales depuis les anciens temps. L'huile extraite par distillation à la vapeur d'eau était utilisée pour parfumer certains breuvages. En médecine, elle était utilisée en tant que tonique. [2]

Il a été démontré récemment que 75% des acides contenues dans la graine peuvent être utilisés comme produit de départ, permettant la fabrication de certains plastiques, lubrifiants, détergeants, nylon industriel et des produits cosmétiques. Cela augmente l'intérêt porté aux graines de coriandre, dont l'essor industriel est prometteur. On peut s'attendre à ce que l'huile extraite constitue un besoin industriel spécifique important. [3]

## ***1.2. La composition chimique de l'huile de la graine de coriandre : [1]***

Les premières investigations sur l'huile de la graine de coriandre date du milieu du dernier siècle quand Kawlier a réussi à isoler le constituant essentiel. Il s'agissait d'un composé de formule chimique brute  $C_{10}H_{18}O$ . Grosser l'identifia comme étant un alcool.

Semmler trouva que le composé consistait en une chaîne oleofénique et la nomma coriandrol. Barbier montra que ce composé est identique au linalol hormis le fait qu'ils aient des propriétés optiques différentes. Ce coriandrol n'est en fait rien d'autre que du d-linalol.

Walbaum et Muller ont effectuée des investigations plus poussées qui les 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  $\gamma$  - terpinènes, terpinolène, phellandrène, décanal, géraniol, bornéol, acide acétique et traces d'acide décylrique, ont été détectés.

La teneur en linalol qui varie entre 60% et 70% est un élément caractéristique de cette essence.

Le citral, cinnamaldéhyde, carvone, le  $\alpha$  - terpinéol, phellandrène, acétates de linalyle, de géranyle, de terpényle et de bornyle entrent à leur tour dans la constitution chimique de l'extrait de coriandre.

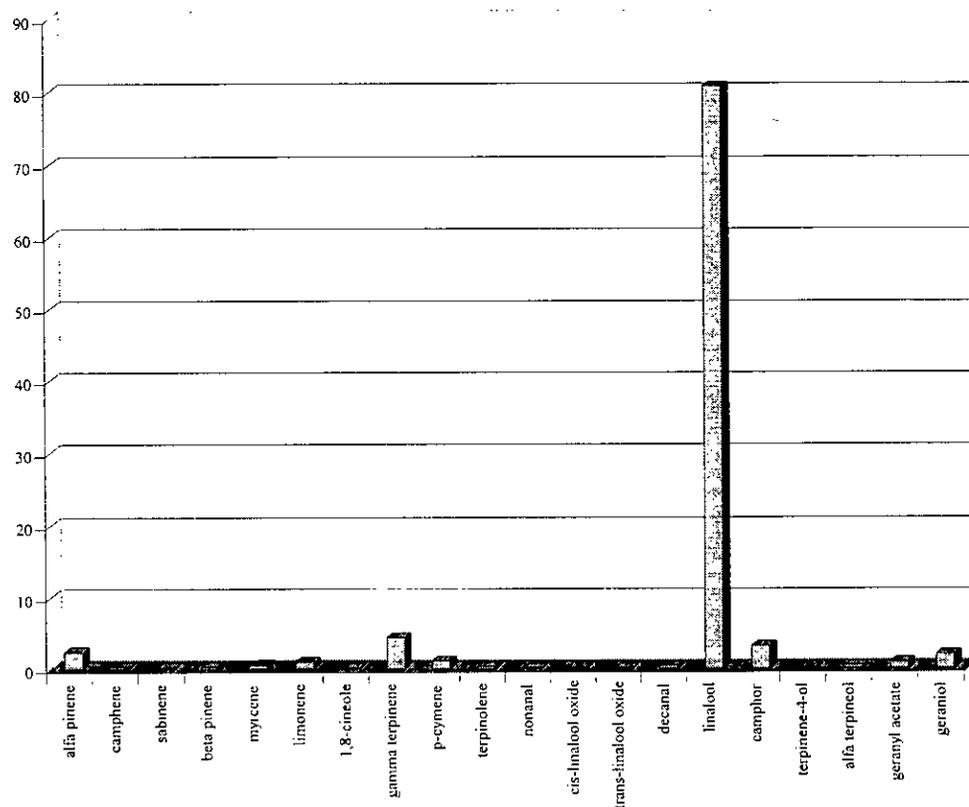
Les acides gras, tel que d'acide oléique existent en très grande quantité, en revanche les teneurs en acides palmitique et linoléique sont plus faibles. On trouve aussi du thymol, sabinène, ocimène, camphène, nérolidol et trans tridecène- 2 al.

La biosynthèse des constituants de l'huile essentielle se fait dans des sortes de canaux, selon Lukyanov et Mukhanova. 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. Selon Hotin, si les fruits mûrissent dans une atmosphère humide, les canaux périphériques persistent et la quantité d'huile essentielle augmente mais au dépens de la qualité. [1]

Tanashenko pense que des essences différentes sont synthétisées dans ces deux sortes de canaux : certains composés oxygénés seraient formés dans les canaux périphériques tandis que les alcools et les terpènes seraient élaborés dans les canaux internes. L'accumulation du linalol est achevée quand les fruits sont mûrs.

Notons enfin que le nonanal, communiquerait à l'huile essentielle son odeur caractéristique d'herbe.

Les travaux les plus récents effectués par Arnaldo [4], sur les huiles essentielles contenues dans la graine (histogramme ci-dessus) de coriandre produite en Argentine donnent un aperçu complémentaire sur ce que nous avons évoqué plus haut.



## II

# L'EXTRACTION

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

<b>Symbole</b>	<b>Unité</b>	<b>Définition de la grandeur</b>
$C(t)$	$\text{Kg/m}^3$	concentration du soluté
$D_t$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$	coefficient de diffusivité du soluté
$F_0$		nombre de fourrier
$h_t$	$\text{m}^3/\text{Kg}$	hydromodule variable ne fonction du temps
$R$	$\text{m}$	dimension caractéristique du solide
$R(t)$	$\text{g/Kg}$	rendement en extrait
$d_{20}^{20}$		densité
$\eta_d^{20}$		indice de réfraction
$T$	$^{\circ}\text{C}$	température
$t$	$\text{mn}$	temps
$\omega$	$\text{t/mn}$	vitesse d'agitation

## ***II.1. Aspects théoriques***

### ***II.1.1. Définitions [5-7]***

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 (solide ou liquide) mélangés à un solide. C'est une opération très ancienne, utilisée pour retirer des plantes et de certains organes d'animaux des produits alimentaires, pharmaceutiques, colorants ou odoriférants, en vue de la production de breuvages, drogues, teintures ou parfums.

Il existe dans l'industrie agro-alimentaire de nombreux exemples d'extraction de produits naturels par l'eau ou par des solvants organiques tels que les alcools (éthanol) ou l'hexane. Il est possible d'extraire à l'aide des solvants chlorés, le benzène ou le toluène. Nous nous contentons de les citer à titre indicatif, car ils sont de moins en moins utilisés en raison de la législation sur les produits toxiques. Par exemple, des huiles alimentaires sont retirées des graines oléagineuses (colza, soja, arachide) par pression puis extraction à l'hexane, les parfums naturels sont isolés des plantes (fleurs, racines, tiges) par les alcools ou les corps gras.

Le liquide d'extraction appelé solvant, dissout un ou plusieurs composants cristallisés ou liquides, dénommés soluté, pour donner une solution ou extrait, contenant le solvant et le soluté, et laisse un solide épuisé, appelé résidu, inerte ou insoluble, contenant très peu ou pas de soluté. Le terme miscella, pour désigner la solution ou l'extrait, est également très employé, notamment en huilerie. Les noms de surverse (overflow) et de sousverse (underflow) sont très employés par les anglo-saxons pour désigner respectivement la solution et le solide, ou la suspension très épaisse de solide.

L'extraction solide-liquide est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, matière à extraire, et une phase liquide, le solvant d'extraction, les constituants recherchés pouvant être soit le soluté, soit le résidu. Cette opération permet d'extraire par des opérations mécaniques ou thermiques. Les opérations mécaniques sont utilisables pour les corps solides ayant des différences très marquées de propriétés gravimétriques, tandis que les opérations thermiques telles que le séchage et l'entraînement à la vapeur ne sont praticables que lorsque le composant retenu par le substrat est assez volatil et résiste à l'action prolongée de la chaleur. L'extraction solide-liquide est régie par des phénomènes très complexes, que nous aurons à traiter un peu plus loin.

L'extraction solide-liquide est réalisée, en principe, par contact intime du solide avec le solvant et séparation mécanique de la solution et le solide. Toutefois, une certaine quantité de solution est retenue à la surface du solide, ce qui oblige parfois à procéder à un lavage par élution ou à l'opération nommée désolvatisation consistant à chasser, par l'évaporation, le solvant imbibé dans le résidu (séchage).

Le transfert du soluté dans le liquide est l'extraction solide-liquide proprement dite. Ce transfert exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale du phénomène, c'est-à-dire la vitesse de transfert ou vitesse d'extraction, pour définir un appareil d'extraction. Cette vitesse résultante 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 dans la solution au contact du solide vers la masse de solvant peut être considéré comme une simple opération de mélange dont la vitesse est telle que son influence sur la vitesse globale est très limitée. Une bonne agitation favorise l'homogénéisation du mélange solvant-soluté, mais n'accélère pas nécessairement l'opération globale.

La diffusion du liquide vers la surface extérieure du solide joue un rôle important dans la cinétique du transfert de matière. Ce phénomène est souvent décrit à travers la théorie des films. C'est la résistance opposée par le film mince entourant la particule qui détermine la vitesse de diffusion, généralement lente.

Le mouvement des particules peut réduire l'épaisseur de la couche liquide autour du solide (couche limite). L'agitation du milieu permet, donc, d'augmenter la vitesse de diffusion à travers le film liquide.

En ce qui concerne la dissolution du soluté liquide (extraction d'huile d'une graine oléagineuse), si le soluté est localisé en surface du solide, généralement poreux, sa mise en solution est rapide et la vitesse de transfert dépend de la vitesse de diffusion (diffusion par capillarité ou diffusion surfacique). Elle peut être accrue par l'agitation du milieu (effet de film).

Dans le cas typique de l'extraction des graines oléagineuses, le soluté est localisé dans des cellules végétales à parois très peu perméables. Le cheminement du soluté à travers les parois des cellules peut être très lent. Le processus est régi par un phénomène de diffusion à travers une membrane (osmose ou dialyse). La résistance au passage du soluté est beaucoup plus grande que celle observée par simple effet de film. Dans ces conditions, c'est cette diffusion interne qui gouverne la vitesse de transfert et l'agitation même vigoureuse du milieu n'a que peu d'influence sur la vitesse de transfert.

### ***II.1.2. Paramètres intervenant dans le procédé d'extraction***

La définition d'un procédé d'extraction ou de transfert de matière commence par la spécification des facteurs physico-chimiques intervenant dans l'extraction.

Le flux de matière déplacée dans un extracteur solide-liquide est souvent proportionnel à une force globale de transfert qui est, par exemple, le gradient local de concentration entre les deux phases.

La vitesse est le rendement d'extraction dépendent du nombre de Fourier  $F_0$  pour le transfert de matière :

$$F_0 = \frac{Dt}{R^2} \quad (\text{II.1})$$

D : coefficient de diffusion ou diffusivité du soluté,

t : temps de contact,  
R : dimension caractéristique du solide.

La connaissance du nombre d'étages d'extraction et du temps de contact nécessaire à une opération donnée permet de déterminer la taille requise pour l'extracteur. Ils sont liés à l'état du solide et du soluté, à la nature du solvant, à la température, au degré d'agitation des phases, à la concentration résiduaire en soluté sur le solide et à l'humidité. La nature et l'état physique du solide et du soluté 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.

Dans les matières végétales, il est généralement occlus 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. La division fine du solide n'est pas une règle générale pour le traitement des matières d'origine organique. Lorsque la membrane cellulaire est perméable (betterave à sucre), il est préférable de réduire le solide en fines lamelles (cossettes) afin de favoriser la dialyse du soluté en évitant le passage de composés indésirables qui doivent rester dans la cellule. Lorsque la membrane cellulaire est imperméable (graines oléagineuses en général), la fragmentation est réalisée sous forme d'écailles ou de flocons. Cette méthode conduit à la rupture des cellules qui abandonnent leur soluté par diffusion dans le 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. Un bon solvant, sélectif et volatil, fournit des solutions riches en soluté désiré tout en réduisant les opérations d'évaporation et de purification (raffinage). Le choix d'un solvant à faible viscosité et de masse volumique peu élevée est recommandé pour faciliter la diffusion du solvant, l'agitation et la séparation mécanique. Les principaux solvants utilisés sont l'eau, les alcools (méthanol, éthanol), les hydrocarbures (hexane) et les solvants halogénés. Les solvants chlorés, qui sont moins sélectifs que les hydrocarbures, ont des diffusivités plus élevées.

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. La température opératoire est limitée par les risques d'extraction des composés nuisibles, par les risques de dégradation thermique du soluté et par la sécurité de l'installation (risque d'incendie).

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

## II.2. Expérimentation

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

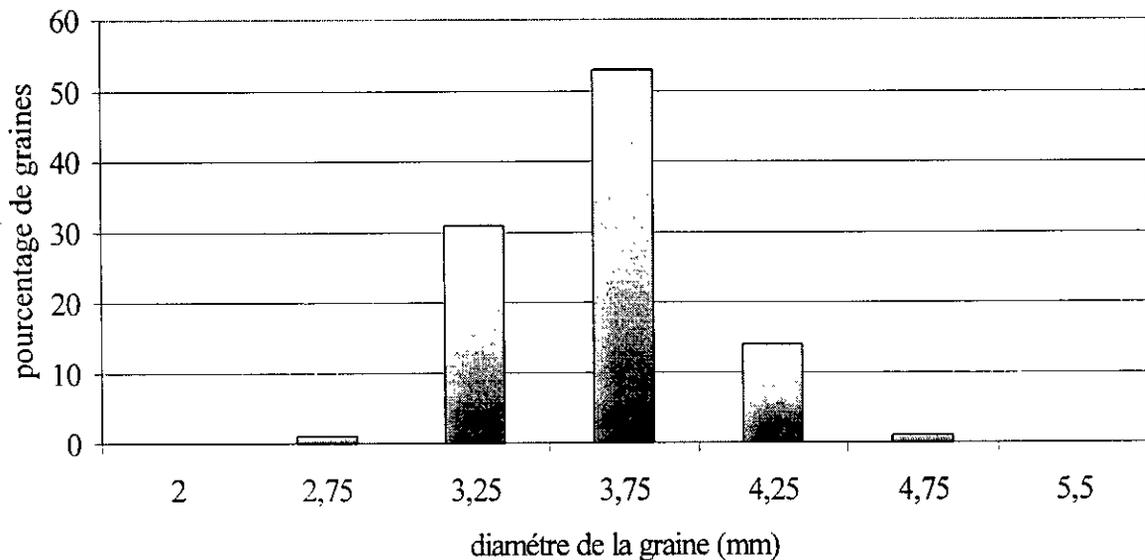
#### II.2.1.1. La phase solide :

La phase solide est constituée des graines de coriandre achetées sur le marché local, provenant de la région de Sétif, ville située à 300km à l'est d'Alger.

Nous avons procédé à un échantillonnage du lot afin de traiter, lors des essais d'extraction, des échantillons représentatifs de ce lot.

Le taux d'humidité des graines a été déterminé par distillation avec le benzène, selon la méthode de Dean & Stark [8], et évalué à 7%.

Par souci de conforter l'hypothèse de la sphéricité des particules de la phase solide, sur laquelle est basée l'une des méthodes de modélisation utilisée plus loin, nous avons mesuré le diamètre de 100 graines de coriandre sur deux directions orthogonales. Les résultats de ces mesures ont montré que les graines peuvent être assimilées à des sphères. Quant au diamètre moyen des graines, il varie peu, comme le montre la figure(II.1).



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

Cette distribution nous permet de considérer la graine de coriandre comme une sphère de diamètre moyen égal à 3.65 mm, avec un faible écart type de 0.24

Enfin, la porosité de la graine a été évaluée à 0.43[9].

### **II.2.1.2. La phase liquide :**

La phase liquide utilisée est le méthanol de qualité Fluka. Les propriétés physico-chimiques de cet alcool sont les suivantes :

Température d'ébullition = 63-65°C

Densité  $d_{20}^{20} = 0.791$

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

Teneur en eau < 0.5%

Pureté déterminée en chromatographie gazeuse = 99%

Notre choix s'est porté sur ce solvant en raison de sa faible température d'ébullition et de sa faible viscosité, de sa grande capacité de dissolution, mais également sur la base des résultats des études antérieures [10] relatifs à la qualité de l'extrait obtenu.

### **II.2.1.3. Le soluté :**

Au terme d'une extraction des végétaux par solvant volatil, la phase liquide changée en extrait « miscella » est séparée du solide et subit une distillation sous vide. Ces opérations permettent d'obtenir l'extrait 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 : colorants, résinoïdes, acides, etc.[10]

## **II.2.2. Techniques d'extraction :**

Afin de recueillir des données relatives à la cinétique de l'extraction indispensable à la modélisation, nous avons mis en œuvre deux techniques du procédé : l'extraction à charge dispersée et l'extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée.

### **II.2.2.1. Extraction à charge dispersée :**

L'extraction à charge dispersée consiste en la mise en mouvement du solide dans le liquide par action mécanique dans des réacteurs agités [11]. L'agitation assure le contact intime entre les deux phases et l'homogénéisation du système.

### **II.2.2.2. Dispositif expérimental :**

Le dispositif expérimental utilisé lors de nos expériences est schématisé à la figure(II.2). Un ballon thermostaté à deux cols, muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant à reflux, a servi de réacteur agité. Le deuxième col a été prévu pour effectuer des prélèvements de la phase liquide au cours de l'extraction.

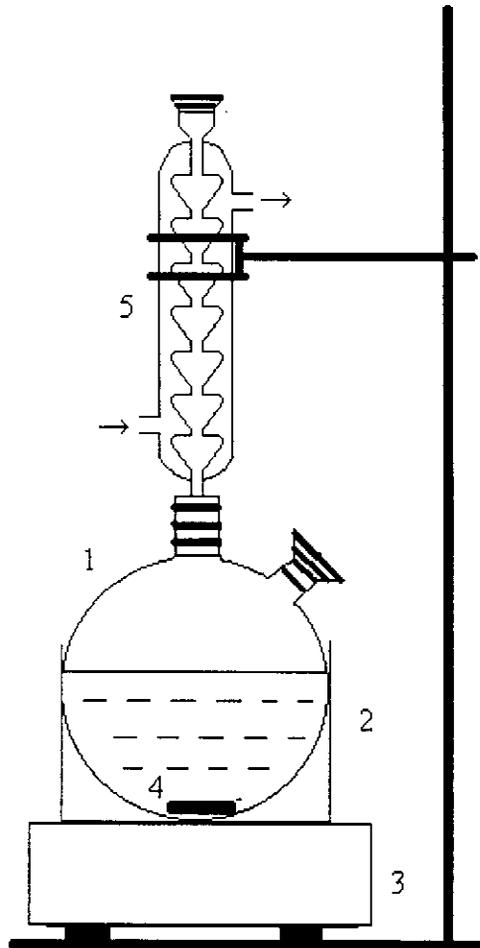


Figure II.2 : Appareillage de l'extraction à charge dispersée.

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

### II.2.2.3. Protocole expérimental :

Nous avons réalisé une série d'essais d'extraction au méthanol des graines de coriandre afin d'évaluer l'influence sur le rendement en extrait des différents paramètres intervenant dans ce procédé, tels la vitesse d'agitation  $\omega$ , le rapport  $h$  entre le volume de la phase liquide et la masse de la matière végétale ou hydromodule et la température  $T$  d'extraction.

La durée d'extraction a été fixée à 4 heures pour l'ensemble des essais. Des prélèvements séquentiels de la phase liquide à des intervalles réguliers du temps nous ont permis de suivre l'évolution de la concentration d'extrait en fonction du temps et de tracer les courbes cinétiques. Les volumes de la phase liquide prélevés ont été suffisamment petits pour éviter une variation trop importante de l'hydromodule. cette dernière a été évaluée à  $\pm 6\%$ .

En raison de leur utilisation ultérieure, nous avons exprimé les résultats obtenus par l'évolution du rendement en extrait  $R(t)$ , en fonction du temps  $t$ . Exprimé en grammes d'extrait par kilogramme de matière végétale, ce rendement  $R(t)$  est directement proportionnel à la concentration  $C(t)$  du soluté dans la phase liquide :

$$R(t) = h_t C(t) \quad (\text{II.2})$$

Dans cette expression,  $h_t$  désigne la valeur de l'hydromodule à l'instant  $t$ , en  $\text{m}^3/\text{Kg}$ , estimée en tenant compte des volumes prélevés de la phase liquide au cours de l'extraction.

### II.2.2.4. Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement en extrait :

Des essais d'extraction au méthanol des graines de coriandre ont été réalisés à  $20^\circ\text{C}$ , avec un hydromodule de  $0.003 \text{ m}^3/\text{Kg}$  sans agitation :  $\omega = 0$ , avec une agitation moyenne :  $\omega_{\text{moy}}$  et avec une agitation  $\omega_{\text{tourb}}$ , provoquant l'apparition d'un tourbillon au sein de l'extracteur. Les résultats obtenus présentés à la figure II.3 nous ont permis d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le rendement en extrait.

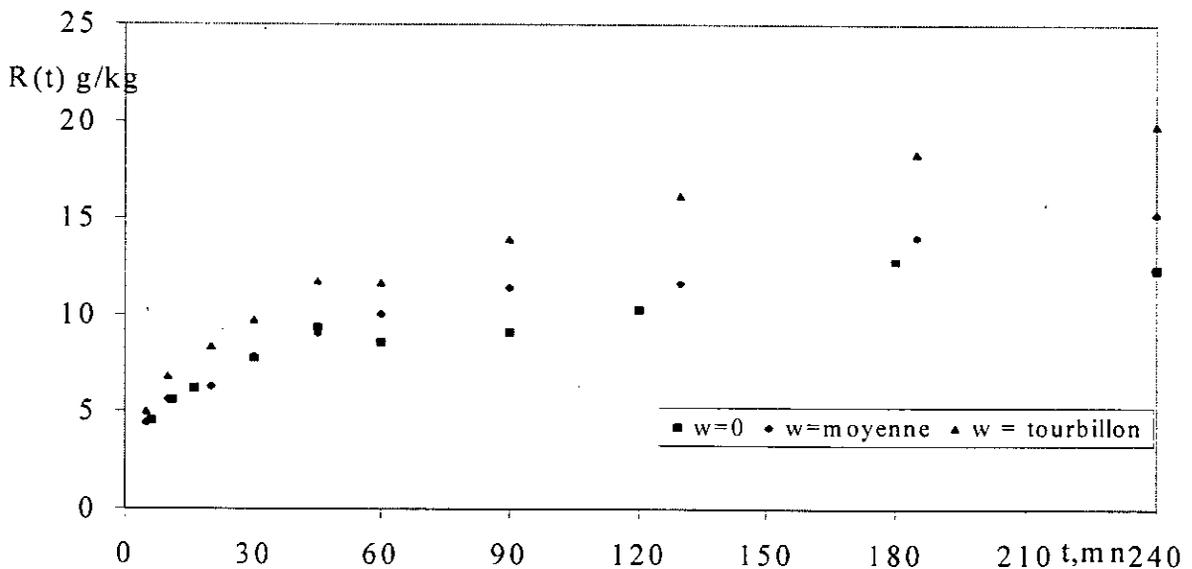


Figure II.3 : Influence de la vitesse d'agitation  $\omega$  sur le rendement  $R(t)$  en extrait.

On observe que l'agitation du système solide-liquide contribue à l'augmentation du rendement en extrait du fait du mouvement de la couche limite qui entoure la graine. Toutefois, eu égard aux hypothèses formulées lors de la modélisation, nous avons retenu la vitesse d'agitation moyenne  $\omega_{\text{moy}}$ , pour la suite de nos essais.

### II.2.2.5. Influence de l'hydromodule sur le rendement en extrait :

L'influence de l'hydromodule  $h$  sur le rendement  $R(t)$  en extrait a été évaluée à travers les résultats d'une série d'essais d'extraction au méthanol des graines de coriandre, menée à 20°C, avec une agitation moyenne et en faisant varier l'hydromodule.

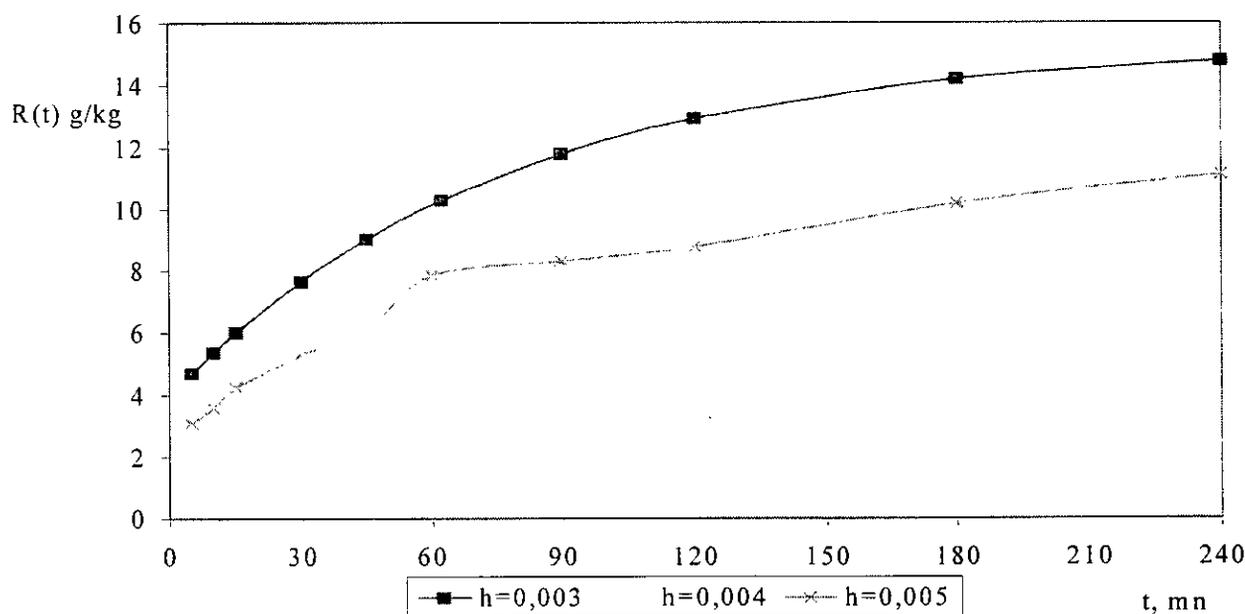
Sur la base de ces résultats, nous avons tracé les courbes moyennes et établi leurs équations comme suit :

$$R(t) = 15.3 - 11.3 e^{-0.0130 t} \quad h = 0.003 \text{ m}^3/\text{Kg} \quad (\text{II.3})$$

$$R(t) = 12.29 - 9.2 e^{-0.0122 t} \quad h = 0.004 \text{ m}^3/\text{Kg} \quad (\text{II.4})$$

$$R(t) = 11.4 - 8.6 e^{-0.0120 t} \quad h = 0.005 \text{ m}^3/\text{Kg} \quad (\text{II.5})$$

Les équations représentent correctement l'évolution du rendement en extrait, en fonction du temps, déterminée expérimentalement, comme le montre la figure (II.4)



**Figure II.4 :** Influence de l'hydromodule  $h$  sur le rendement  $R(t)$  en extrait.

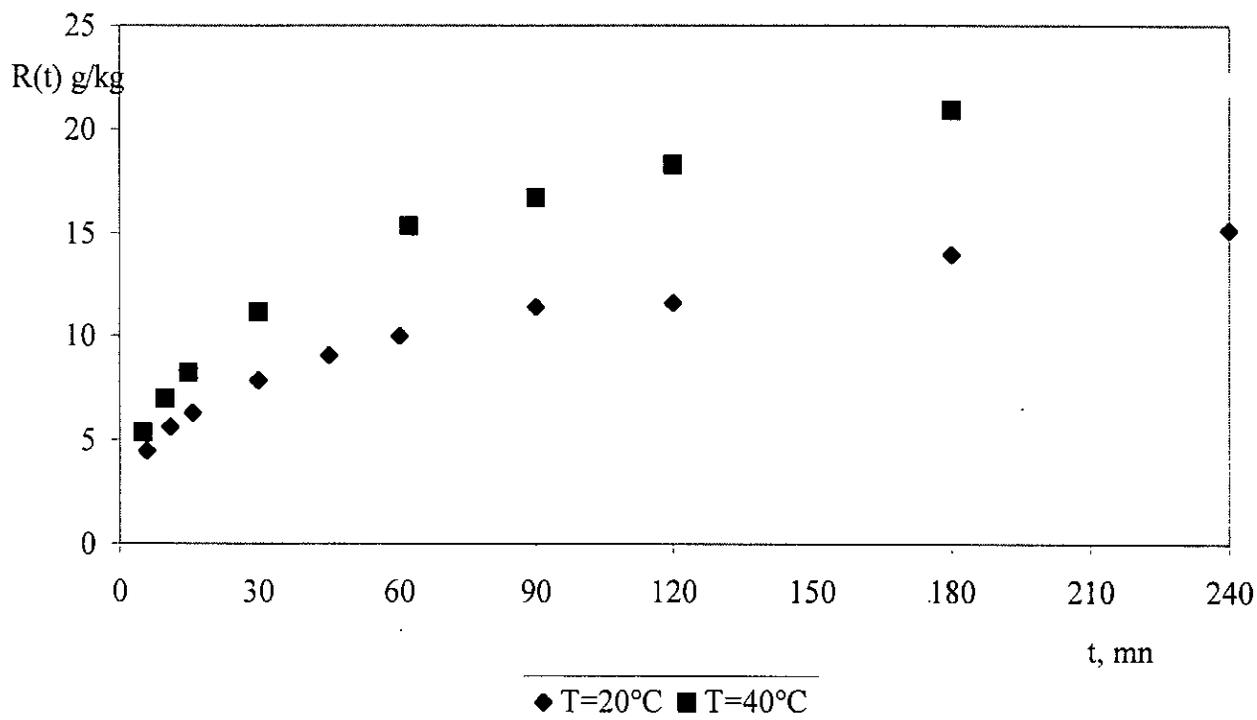
Cependant, si les courbes calculées à partir des équations (II.3-II.5), établies illustrent l'allure globale, les points expérimentaux, quant à eux, décrivent deux paliers, mettant en évidence les étapes du mécanisme d'extraction solide-liquide évoquées dans les travaux d'Angelidis [12].

Par ailleurs, nous observons une faible variation du rendement en extrait dans l'intervalle d'hydromodules étudié. Il semble donc que ces valeurs d'hydromodule sont

suffisamment élevées, de sorte qu'en aucun cas la diffusion du soluté ne peut être freinée par une saturation de la phase liquide ou par un gradient de concentration insuffisant.

### II.2.2.6. Influence de la température d'extraction sur le rendement en extrait :

Les essais d'extraction des graines de coriandre au méthanol, réalisés à 20°C et 40°C, avec un hydromodule de 0.003 m<sup>3</sup>/Kg et une agitation moyenne ont mis en évidence l'effet favorable de la température sur le rendement en extrait (figure II.5). Le rendement obtenu à 40°C de 22.24 g/Kg est nettement supérieur à celui obtenu à 20°C qui lui est de 15.21 g/Kg.



**Figure II.5 :** Influence de la température sur le rendement en extrait pour un hydromodule de 0.003 m<sup>3</sup>/Kg

De toute évidence, l'apport thermique provoque une modification des liaisons intramoléculaires, provoquant l'élargissement du diamètre des pores et augmente au même temps la solubilité dans le solvant. Néanmoins, en tenant compte des risques d'une dégradation thermique de l'extrait et de la sécurité de l'installation, il est recommandé de réaliser l'extraction à 20°C ou à la température ambiante.

### ***II.2.3. Extraction en lit fixe avec circulation continue en 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 qui dépend de la température d'extraction et du taux d'humidité du solide[13].

#### ***II.2.3.1. Dispositif expérimental :***

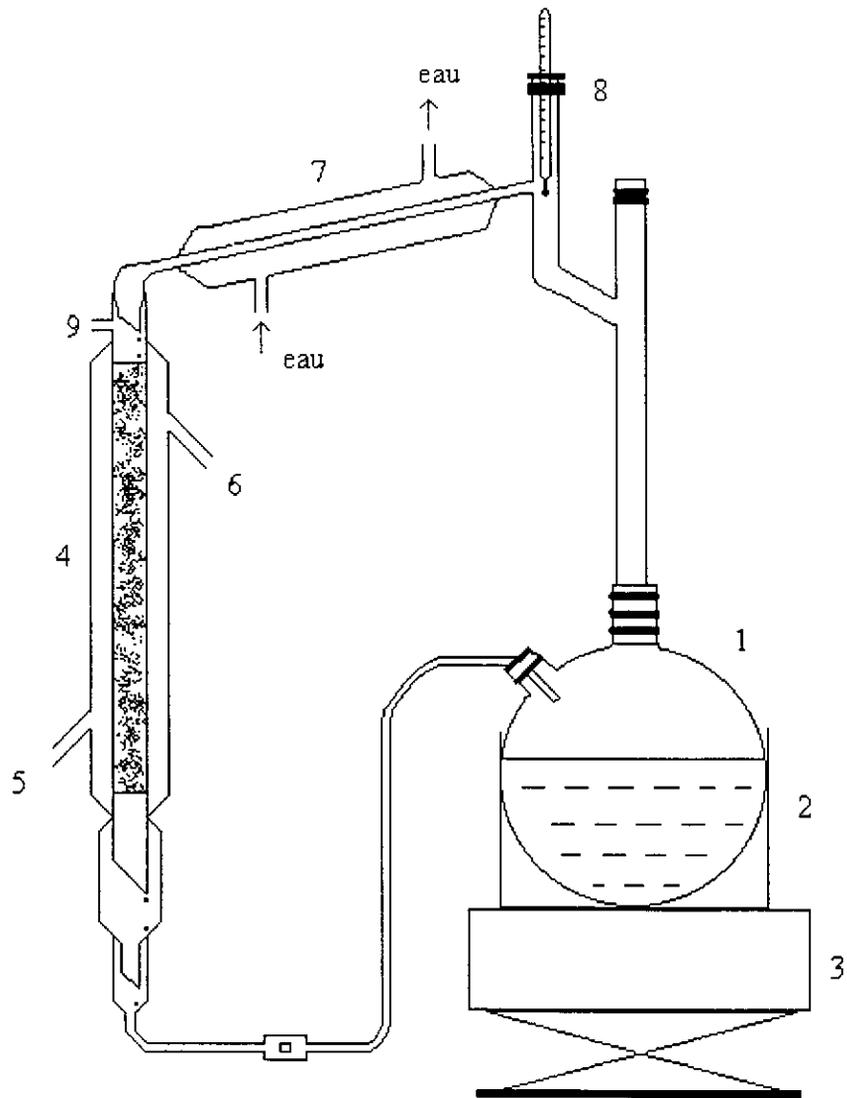
Le dispositif expérimental, schématisé à la figure (II.6), est constitué d'une colonne thermostatée, faisant office d'extracteur dans laquelle est tassée la matière végétale baignant dans le solvant. La partie inférieure de la colonne est reliée par une conduite, munie d'un système de réglage de débit, à un ballon dans lequel est recueillie la miscella sortant de la colonne. Le ballon est surmonté d'une colonne à parois lisses et d'un réfrigérant descendant dont l'extrémité est connectée à l'extracteur. Celui-ci est alimenté avec du solvant issu de la distillation atmosphérique de la miscella contenu dans le ballon. Bien que la zone d'extraction soit distincte de celle de distillation, celle-ci dépend du flux de distillation pour son alimentation.

#### ***II.2.3.2. Protocole expérimental :***

Les graines de coriandre sont versées dans l'extracteur (thermostaté au préalable) et 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, le débit de solvant chargé est extrait quittant l'extracteur est réglé de façon à maintenir le niveau de solvant surnageant le lit des graines constant.

Des prélèvements séquentiels de la phase liquide sortant de la zone d'extraction sont effectués à des intervalles réguliers du temps, afin d'évaluer la concentration en extrait et d'atteindre la cinétique du processus. L'extraction est arrêtée au moment où l'indice de réfraction du solvant quittant l'extracteur devient égal à celui du solvant pur.

La miscella contenu dans le ballon de distillation est soumise à une distillation atmosphérique puis à une distillation sous vide afin d'évaluer la masse de l'extrait et de récupérer le solvant.



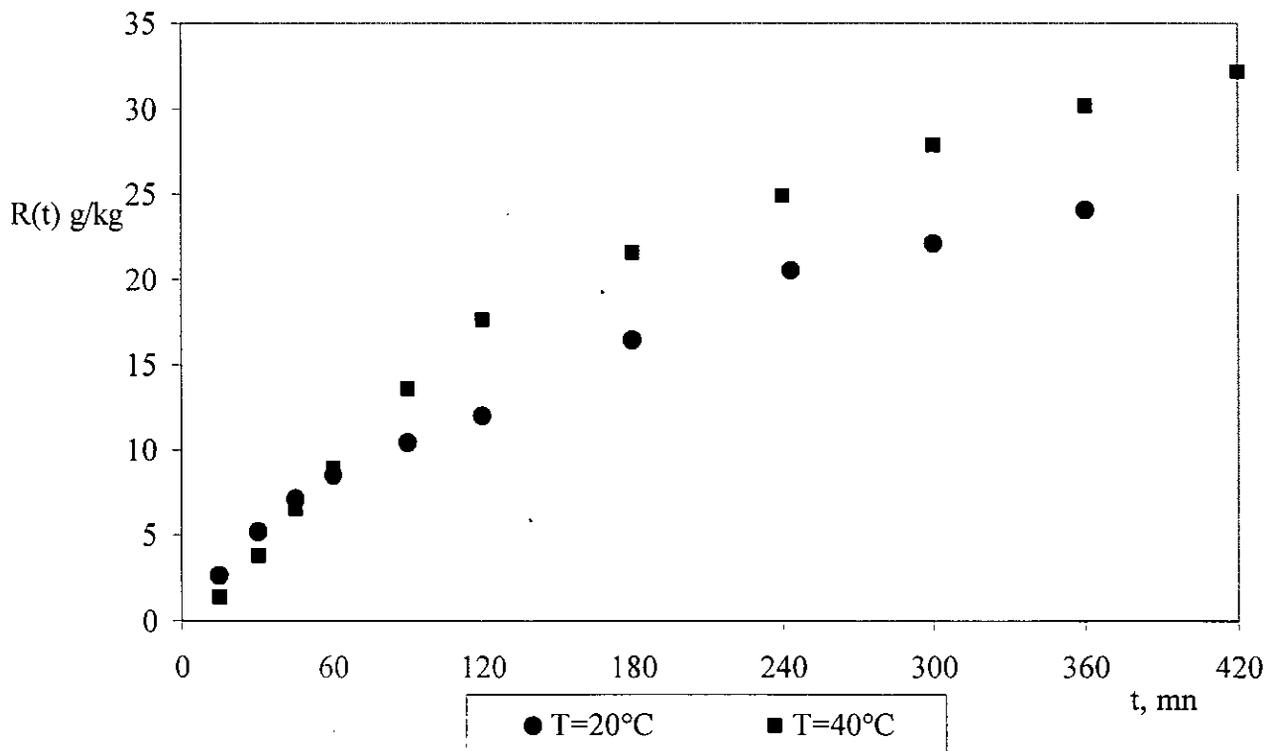
**Figure II.6 :** Extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée.

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

### II.2.3.3. Influence de la température sur le rendement en extrait :

A travers les essais réalisés par cette technique, nous avons étudié l'incidence sur le rendement en extrait de la température d'extraction. Deux températures 20°C et 40°C ont été retenues : la première étant proche de l'ambiante, la deuxième en raison de la fragilité thermique de l'extrait et de la sécurité de l'installation.

Les résultats obtenus nous ont permis, en premier lieu, d'atteindre le rendement de l'extrait correspondant à l'épuisement complet des graines pour les deux températures : le rendement est de 54.42 g/Kg à 20°C, de 81.42 g/Kg à 40°C. Les valeurs obtenus montrent l'effet favorable de la température sur l'extraction. D'autre part, nous avons tracé les courbes cinétiques donnant l'évolution du rendement  $R(t)$  en extrait en fonction du temps  $t$  pour les deux extractions. La figure(II.7) regroupe les courbes cinétiques obtenues pour les deux températures étudiées.



**Figure II.7 :** Evolution du rendement  $R(t)$  en extrait en fonction du temps  $t$  pour des températures d'extraction de 20 et 40°C

L'allure de ces courbes confirme l'influence favorable de la température d'extraction sur le rendement en extrait. D'autre part, comme pour les courbes cinétiques obtenues lors de l'extraction en charge dispersée, nous remarquons que les points expérimentaux décrivent deux paliers. Enfin, il semble que pendant la première heure d'extraction, la température n'affecte pratiquement pas le rendement en extrait. On pourrait attribuer ceci à l'absence de régime permanent relatif aussi bien au débit du flux qu'au transfert de chaleur dans l'extracteur.

# III

## LA MODELISATION

## *Principaux symboles et notations utilisés dans le chapitre III*

### *III.1. Aspects théoriques*

Symbole	Unité	Définition de la grandeur
A, B		constituant du mélange
C	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	concentration
$\bar{C}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	concentration à l'équilibre
D	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient de diffusion
$D_{AB}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient de diffusion entre les deux espèces A et B
$D_d$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	diffusivité en phase dispersée
$D_{im}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient de diffusion
E	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	coefficient de transfert
$\bar{N}_j$	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	flux molaire rapporté à l'écoulement d'un constituant j
$\bar{U}_{\text{moy}}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	vitesse moyenne du mélange
r	m	distance radiale
t	s	temps
x,y,z		axes de l'espace orthonormé
X		fraction massique
$\Phi_s$	$\text{Kg} \cdot \text{s}^{-1}$	flux massique
$\bar{\theta}$	S	temps réduit

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

Symbole	Unité	Définition de la grandeur
A,B,a,b		constantes
$\Phi$		fonction standard
$C_l(e)$	Kg/m <sup>3</sup>	concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre
$C_s(0)$	Kg/m <sup>3</sup>	concentration initiale du soluté dans la phase solide
$C_s(t)$	Kg/m <sup>3</sup>	concentration du soluté dans la phase solide
$C_l(t)$	Kg/m <sup>3</sup>	concentration du soluté dans la phase liquide
$G(t)$		rapport de concentrations du soluté : $\frac{C_s(0) - C_l(t)}{C_s(0) - C_l(0)}$
h	m <sup>3</sup> /Kg	hydromodule
$M(s)$		transformée de Laplace de la fonction standard
$N(s)$		transformée de Laplace de $G(t)$
$R(t)$	g/Kg	rendement en extrait à l'instant t
$R_e$	g/Kg	rendement à l'équilibre
$t_e$	mn	temps d'équilibre
t	mn	temps
$\varepsilon$	m <sup>3</sup> /Kg	proportion des pores du solide remplis de soluté
$\mathcal{L}$		transformée de Laplace
$\beta$		rapport des concentrations du soluté : $\frac{C_l(e) - C_l(0)}{C_s(0) - C_l(e)}$

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

Symbole	Unité	Définition de la grandeur
a	cm <sup>-1</sup>	surface spécifique
A	cm <sup>2</sup>	surface interfaciale
D <sub>0</sub>	cm <sup>2</sup> /s	coefficient de diffusion apparent à t=0
D <sub>a</sub>	cm <sup>2</sup> /s	coefficient de diffusion apparent
D <sub>im</sub>	cm <sup>2</sup> /s	coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange
E		erreur de troncature
eps		précision imposée
F <sub>0</sub>		nombre de Fourier
F		facteur de forme
H		fonction relative aux paramètres D, K <sub>c</sub> , m, α
ht		pas sur le temps
hl		pas sur la distance
i		indice de la variable spatiale
j		indice de la variable temporelle
K <sub>c</sub>	s <sup>-1</sup>	pseudo-constante de la réaction
k <sub>0</sub> , k <sub>1</sub> , k <sub>2</sub> , k <sub>3</sub> , k <sub>4</sub>		coefficient de calcul de la méthode Runge-Kutta-Merson
m		constante d'équilibre
M	Kg	masse de la matière végétale sèche
n		nombre de discrétisation dans l'espace
R	cm	distance radiale
R <sub>s</sub>	Kg.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>	taux de solubilisation
q(t)	Kg.m <sup>-3</sup>	concentration dans la phase fluide
r	cm	position radiale dans une particule
$\bar{r}$		rayon réduit
U, V, $\bar{X}_l$ , $\bar{X}_f$		concentrations réduites
V	cm <sup>3</sup>	volume de la particule
V <sub>pores</sub>	cm <sup>3</sup>	volume vide dans la particule solide
W	Kg/h	débit du soluté à l'interface
X <sub>0</sub>	%	concentration initiale dans la graine
X <sub>l</sub>	%	concentration du soluté libre
X <sub>f</sub>	%	concentration du soluté lié chimiquement
$\tilde{X}_f$		moyenne du gradient en concentration réduite de soluté lié chimiquement
y <sub>mod</sub> , y <sub>exp</sub>		résultats des concentrations réduites du modèle, et des données expérimentales
λ		paramètre d'optimisation de la méthode de Levenben-Marquadt
τ	mn	temps de contact final

## ***Introduction :***

La modélisation est un art ou, à tout le moins, un savoir-faire : celui d'élaborer une construction mathématique capable de représenter une portion bien définie de la réalité. Cependant, cette construction n'est pas une fin en soi. L'utilité d'un modèle numérique ne vient que dans un second temps lorsqu'on va lui imposer diverses contraintes afin d'enregistrer des informations utiles quant au comportement du système réel qu'il représente.

Celui qui envisage la modélisation d'un système réel peut être étourdi par le nombre et l'ampleur des simplifications à concéder, lesquelles ne sont en général pas complètement justifiables a priori. Chacun des aspects de la réalité doit être, dans l'élaboration d'un modèle, soit négligé, soit exprimé par une expression ou une loi mathématique. Or, qui dit « mathématique » dit « simple ». Les outils mathématiques sont donc des outils robustes, les seuls dont on dispose d'ailleurs, mais ils sont simples. On aura beau en combiner un grand nombre, la complexité du modèle obtenu restera toujours bien en deçà de la complexité de la Nature.

La modélisation, ne peut donc finalement s'adresser qu'à une portion infime de la réalité à la fois. Mais attention, cela ne signifie pas du tout qu'il faille baisser le bras et que toute modélisation correcte est utopique. La réalité est infiniment complexe mais cette complexité est bien souvent sans effet. Dans bien des cas, les détails du phénomène microscopique sont sans incidence sur le comportement du problème étudié et la loi macroscopique est alors une approximation tout à fait satisfaisante. C'est là que se trouve le travail du modélisateur qui saura comment s'y prendre pour construire un modèle simple qui se comporte fidèlement - dans les conditions de travail qu'il s'est fixé - comme une réalité complexe.

Les lois constitutives, par exemple, sont un moyen de représenter par une expression mathématique aussi simple que possible un ensemble de phénomènes pour lesquels on ne veut pas faire une modélisation explicite. Les lois constitutives sont donc fondamentalement heuristiques, c'est-à-dire le résultat de mesures.

Une certaine mise au point s'impose cependant. Les résultats que peut donner un modèle numérique ne sont rien de plus que le reflet des spécificités du modèle lui-même et il n'existe aucun lien intrinsèque entre le modèle numérique et la réalité qu'il est sensé représenter. Les seuls liens effectifs résident dans la compétence du modélisateur ou dans la confrontation des résultats numériques avec des mesures expérimentales effectuées sur le système réel. Le modèle mathématique est bel et bien une construction virtuelle, c'est-à-dire, en puissance, autant une illusion trompeuse qu'une image fidèle.

À ce stade, notre propos est de dire que, dans l'ignorance de l'écart qu'il y a entre le modèle numérique et la réalité, écart qui peut donc être conséquent, il peut être dangereux de se limiter à une seule fenêtre de modélisation. Plusieurs fenêtres, et donc plusieurs modèles numériques différents, permettront, par l'analyse qu'un modélisateur pourra en faire, d'obtenir une vision plus nuancée et plus complète de la réalité.

### III.1 Aspects théoriques

#### III.1.1. Processus de transfert de matière

Dans un fluide, sitôt qu'existe une hétérogénéité de concentration, on observe une évolution spontanée vers l'uniformité de ces concentrations : cela est dû à la diffusion moléculaire. Ce phénomène tend à amener tout système à l'équilibre thermodynamique ; il est donc général. En effet, l'uniformité des concentrations au sein d'une même phase est caractéristique de l'équilibre thermodynamique, au même titre que l'uniformité des températures.

Les vitesses de transfert de matière se mesurent en flux molaire défini par le nombre de moles de constituants transférés par une unité de temps et par une unité de surface normale à la direction de diffusion. On distingue :

- Le flux  $\vec{N}_A$ , rapporté à un repère fixe dans l'espace, intègre le transport par le mouvement d'ensemble du fluide et la diffusion moléculaire proprement dite .
- Le flux  $\vec{J}_A$ , ou le flux dû à la diffusion moléculaire ; rapporté à un repère local et lié à un écoulement moyen. Ce repère est animé d'une vitesse égale à la vitesse molaire moyenne  $\bar{U}_{moy}$  des constituants par rapport à un repère fixe.

Dès que le mouvement du fluide n'est plus stationnaire , le transfert de matière se fait par convection et transport par le mouvement moyen du fluide, et non plus seulement par diffusion moléculaire.

#### III.1.2. Lois de Fick :

La première loi de Fick donne l'expression du flux de matière dû à la diffusion moléculaire dans le fluide où les interactions entre les molécules l'emportent sur les interactions avec les parois. C'est le cas des fluides condensés liquide ou gaz à des pressions non négligeables devant la pression atmosphérique dans des conduits macroscopiques.

Pour un mélange binaire dont les constituants sont A et B, la loi de Fick à l'expression suivante :

$$\vec{J}_i = -D_{im} \vec{\nabla} C_i \quad (\text{III.1})$$

où  $D_{im}$  représente le coefficient de diffusion de l'espèce (i) dans le mélange,

$C_i$  représente la concentration de l'espèce (i). Dans notre cas on peut réécrire cette formule générale comme suit :

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \vec{\text{grad}} C_A \quad (\text{III.2})$$

où  $C_A$  est la concentration de A et  $D_{AB}$  coefficient de diffusion de A dans B ;  $D_{AB}$ , caractéristique de A et de B, dépend de la température et de la pression .

L'expression du flux de A rapportée à un repère fixe est la suivante :

$$\vec{N}_A = C_A \vec{U}_{moy} + \vec{J}_A \quad (\text{III.3})$$

où  $\vec{U}_{moy}$  est la vitesse moyenne du mélange binaire AB :

$$\vec{U}_{moy} = \frac{\vec{N}_A + \vec{N}_B}{\bar{C}_A + \bar{C}_B} \quad (\text{III.4})$$

Le flux de masse obéit à l'équation de bilan qui exprime la conservation de la masse dans un élément de fluide. Dans le cas général, l'équation de continuité relative au constituant i est :

$$\text{div}(C_i \vec{V} - D_{im} \vec{\nabla} C_i) \pm R_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.5})$$

où l'expression  $C_i \vec{V}$  désigne le terme de transport

La seconde loi de Fick, s'écrit :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left( \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) \quad (\text{III.6})$$

On admet généralement que l'écoulement entre deux plans d'abscisses  $z_1$  et  $z_2$  est le plus souvent turbulent. Pour modéliser un tel système, on peut utiliser la décomposition de Reynolds, qui fait apparaître un terme supplémentaire relié systématiquement aux fluctuations de la vitesse dues à la turbulence. Mais cela ne fait pas l'objet de nos recherches, car nous nous sommes limités à une étude en écoulement laminaire.

Nous allons tenter de mieux décrire le phénomène de diffusion en étudiant les modèles principaux de transfert de matière.

### **III.1.3. Modèles, mécanismes et théories : [5]**

Il n'est possible d'avoir qu'une indication approximative de la vitesse de transfert de matière. Toutefois, cette grandeur permettra, par la suite, l'évaluation du temps de contact. Parmi les expressions analytiques de la diffusion moléculaire pour un mélange binaire sont données par les lois de Fick. On retiendra principalement la formule généralisée dont la résolution est simplifiée en considérant des systèmes unidimensionnels. En particulier, en assimilant les particules solides à des sphères de rayon R, l'équation du bilan matière devient :

$$\frac{dX}{dt} + \frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 \Phi_s)}{dr} = 0 \quad (\text{III.7})$$

avec  $\Phi_s = -D_d \frac{dX}{dr}$  flux massique du soluté,

- X fraction massique du soluté dans le solide,
- $D_d$  diffusivité (ou coefficient de diffusion) en phase dispersée (solide), ( $m^2s^{-1}$ )
- r distance radiale (m),
- t temps (s).

De nombreux modèles ont été proposés avec des succès divers. Nous pouvons citer :

### ***III.1.3.1. Modèle de la couche limite :***

Ce modèle dû à Lewis et Whitman [14], repose sur les hypothèses suivantes :

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

Ce modèle peut se résumer en un principe de base qui repose sur l'hypothèse que les zones où sont localisées les résistances de transfert peuvent être remplacées par deux couches de chaque côté de l'interface, dans lesquelles le transfert se fait par diffusion moléculaire. Le gradient de concentration est linéaire dans chacune des couches et s'annule à l'extérieur.

### ***III.1.3.2. Modèle de la pénétration :***

Ce modèle est dû à Higbie[15]. Il est fondé sur les hypothèses suivantes :

- Le cœur de la phase à la quelle on applique le modèle est parfaitement agité.
- Des éléments issus du cœur viennent à l'interface ; ils y séjournent tous un temps identique au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnelle, avant de retourner se mélanger avec le cœur de la phase,
- Les temps de contact sont tels que le profil stationnaire de concentration n'est pas établi,
- L'équilibre est réalisé à l'interface.

Dans le cas où la concentration C est constante, l'intégration de l'équation :

$$\frac{\partial C(t, z)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2} \quad (\text{III.8})$$

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

$$N(t) = -D \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} = (C - \bar{C}) \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

Hanratty a montré que ce modèle est applicable au transfert entre un liquide et un solide.

### **III.1.3.3. Modèle du renouvellement de l'interface :**

Ce modèle est dû à Dankwerts [16]. Ce sont les mêmes hypothèses que dans le modèle de la pénétration, sauf que la probabilité de renouvellement de l'interface est constante, c'est-à-dire la probabilité de remplacement d'un élément participant à l'échange est indépendante de la durée de son séjour à l'interface.

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

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

ce qui donne un coefficient de transfert moyen E :

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

Le coefficient E est lié aux conditions aux limites et non à la distribution des temps de séjour.

Notons que la parenté des modèles de la pénétration et du renouvellement de l'interface est évidente. On peut donc légitimement les regrouper pour les comparer au modèle de la couche limite. La vitesse de diffusion d'un constituant A dans le fluide au contact de l'interface est grande dans le modèle de la couche limite de telle sorte que le gradient ne cesse de changer durant l'exposition de l'élément de fluide à l'interface dans les modèles de la pénétration et du renouvellement du fait d'une vitesse de diffusion lente dans cet élément.

## **III.2. Modélisation par la détermination de la fonction standard :**

### **III.2.1. Généralités sur la fonction standard**

La fonction standard  $\Phi$  a été définie [17-18] et utilisée [13,19-20] pour décrire le phénomène de transfert de matière dans un système solide-liquide en ne tenant compte que des particularités de la phase solide. Proposée comme l'une des solutions possibles du système à deux équations de diffusion: moléculaire et par convection, son expression mathématique s'écrit :

$$\Phi = \frac{C_s(0) - \bar{C}_s(t)}{C_s(0) - C_l(0)} \quad (\text{III.12})$$

avec :

$C_s(0)$  : la concentration initiale du soluté dans la phase solide.

$C_l(0)$  : la concentration initiale du soluté dans la phase liquide.

$C_s(t)$  : la concentration moyenne du soluté dans la phase solide à un instant  $t$ .

$C_s(t)$  étant expérimentalement inaccessible, l'on a généralement recours à la détermination de la concentration du soluté dans la phase liquide  $C_l(t)$  et au bilan matière.

L'évolution de la concentration  $C_l(t)$  du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, peut être exprimée par des équations du type (III.13):

$$C_l(t) = A - Be^{-bt} \quad (\text{III.13})$$

où  $A$ ,  $B$ , et  $b$  sont des constantes déterminées expérimentalement et qui tiennent compte des paramètres intervenant dans l'extraction, tels, le taux d'humidité de la matière végétale, la température d'extraction, le rapport  $h$  entre le volume du solvant et la masse de matière végétale.

La relation (III.13) permet d'évaluer le temps  $t_e$  nécessaire pour l'établissement de l'équilibre. En effet, à l'instant  $t_e$ , la concentration  $C_l(t)$  ne varie plus, tend vers  $A$  et le terme  $Be^{-bt}$  devient négligeable par rapport à  $A$ :  $Be^{-bt_e} = a.A$ , où  $a$  est un nombre très petit, de sorte que le produit  $a.A$  est nettement inférieur à  $A$ .

Le temps d'équilibre  $t_e$  est calculé, alors, par l'équation (III.14) suivante:

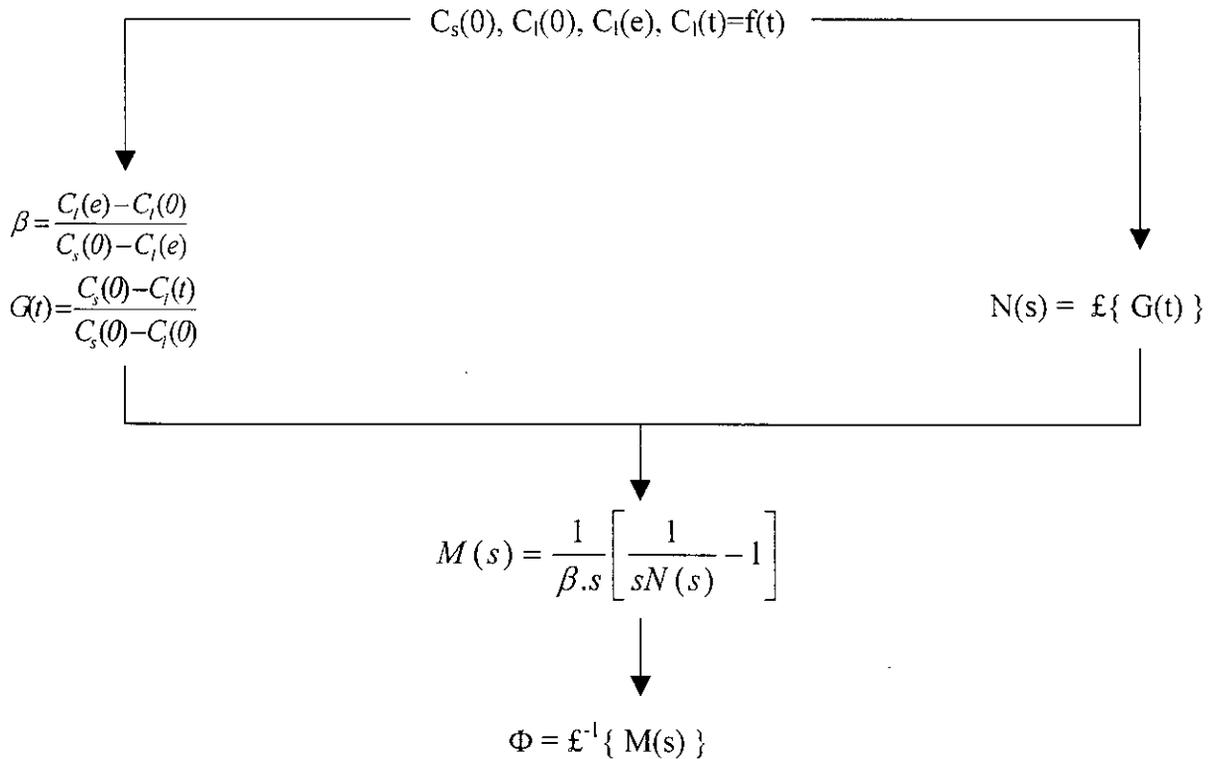
$$t_e = \frac{1}{b} \ln \frac{B}{a.A} \quad (\text{III.14})$$

Ainsi évalué  $t_e$  donne accès à une autre grandeur indispensable à la détermination de l'expression de la fonction standard, la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre  $C_l(e)$  :

$$C_l(e) = A - Be^{-bt_e} \quad (\text{III.15})$$

Aussi, les données expérimentales  $C_s(0)$ ,  $C_l(0)$ ,  $C_l(e)$  et  $C_l(t)$  permettent l'évaluation de la fonction standard  $\Phi$ , en faisant appel, entre autres, à la transformée de Laplace  $\mathcal{L}$ . Les étapes de calcul de  $\Phi$  sont résumées à la figure (III.1) suivante.

### DONNEES EXPERIMENTALES



**Figure III.1:** Etapes de calcul de la fonction standard  $\Phi$

La valeur de  $\beta$  exprimée par le rapport des concentrations (III.16) :

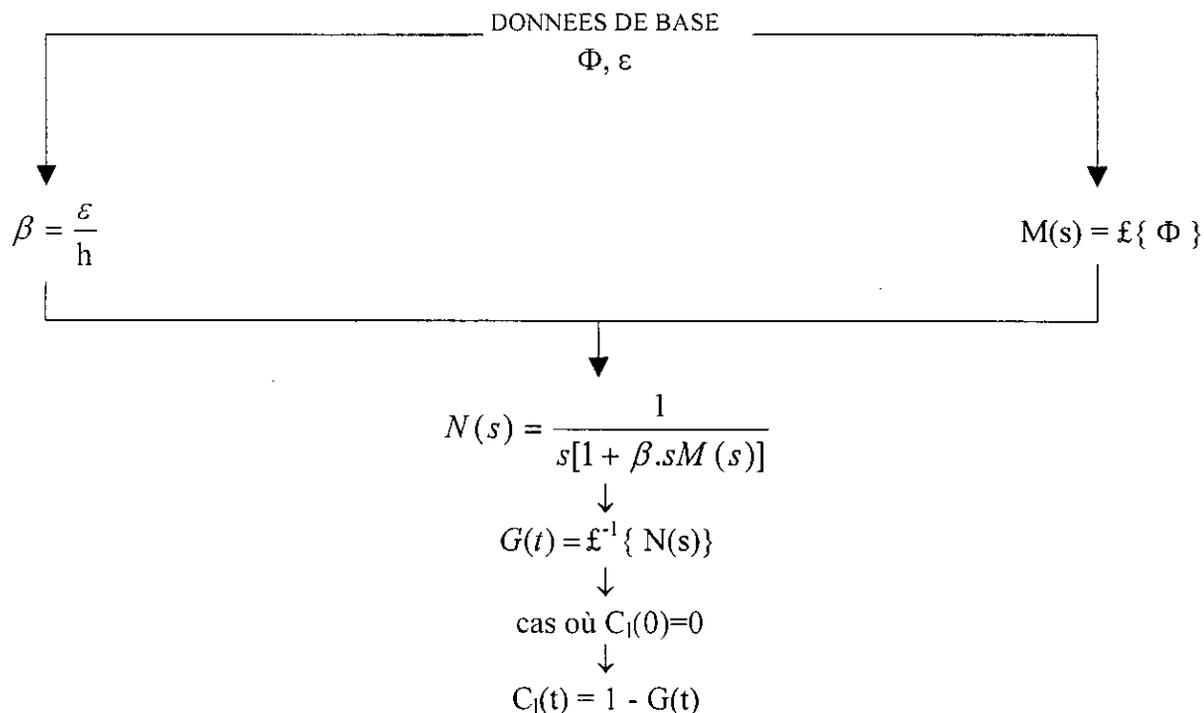
$$\beta = \frac{C_l(e) - C_l(0)}{C_s(0) - C_l(e)} \quad (\text{III.16})$$

est en réalité une constante du système solide liquide, obtenue à l'équilibre de deux phases et permet d'atteindre une autre grandeur intrinsèque de la phase solide, représentant la proportion des pores du solide remplies de soluté. Cette proportion  $\varepsilon$  est évaluée par le produit (III.17) :

$$\varepsilon = \beta h \quad (\text{III.17})$$

où  $h$ , exprimé en  $\text{m}^3/\text{kg}$ , désigne le rapport entre le volume de la phase liquide et la masse du solide.

Aussi, une fois établies pour un système solide-liquide, l'expression de la fonction standard et la valeur de  $\varepsilon$  permettent d'accéder aux équations donnant l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, suivant le schéma présenté à la figure (III.2) :



**Figure III.2 :** Etapes de calcul de l'évolution de la concentration  $C_1(t)$  du soluté dans la phase liquide en fonction du temps  $t$ , à partir de  $\Phi$  et  $\epsilon$ .

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

La détermination de la fonction standard se résume par les étapes suivantes :

- détermination expérimentale de la teneur initiale du soluté dans la phase solide :  $C_0$ , correspondant à un taux d'humidité de la plante et à une température d'extraction définis ;
- détermination expérimentale de l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps :  $C_1 = f(t)$ , ainsi que la concentration à l'équilibre :  $C_e$  (pour les mêmes taux d'humidité de la plante et température d'extraction avec des l'hydromodules différents) ;
- mise en équation, des données expérimentales sous la forme  $R(t) = A - B e^{-bt}$  ;
- détermination par approximations successives de la constante  $a$  et du temps  $t_e$ , permettant d'atteindre la concentration à l'équilibre

$$t_e = \frac{1}{b} \ln \frac{B}{aA} \quad (\text{III.18})$$

- calcul de la fonction standard (selon le schéma présenté dans la figure III.1) ;

### III.2.2.1. Calcul de la fonction standard pour l'hydromodule $h=0.003 \text{ m}^3/\text{kg}$ :

#### III.2.2.1.1. Equation de la courbe expérimentale $R(t)= A- B e^{-bt}$ :

$$R(t) = 15.30 - 11.30 e^{-0.013 t} \quad (\text{III.19})$$

#### III.2.2.1.2. Calcul du temps d'équilibre $t_e$ :

$$t_e = \frac{1}{b} \ln \frac{B}{A * a}$$
$$t_e = \frac{1}{0.0130} \ln \frac{11.3}{15.3 * 10^{-3}} = 508 \text{ min} \quad (\text{III.20})$$

La constante  $a$  est considérée comme étant nettement inférieure à 1 ( $a = 10^{-3}$ )

#### III.2.2.1.3. Calcul du rendement à l'équilibre $R_e$ :

$$R_e = 15.3 - 11.3 \exp^{-0.0130 * 508} = 15.2847 \text{ g / Kg} \quad (\text{III.21})$$

#### III.2.2.1.4. Calcul du rapport $\beta$ :

$$\beta = \frac{R_e - R_e(0)}{R_s(0) - R_e} \quad (\text{III.22})$$
$$\beta = \frac{R_e}{R_s(0) - R_e} = \frac{15.2847}{54.165 - 15.2847} = 0.3931$$

$R_e(0)$  : concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant  $t=0$ .

$R_s(0)$  : concentration initiale du soluté dans la phase solide, en  $\text{g/Kg}=54.165\text{g/Kg}$ .

#### III.2.2.1.5. Calcul de $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \beta * h = 0.3931 * 0.003 = 1.1793 * 10^{-3} \quad (\text{III.23})$$

#### III.2.2.1.6. Calcul du rapport $G(t)$ :

$$G(t) = 1 - \frac{R(t)}{R_0} = 1 - \frac{15.3 - 11.3 \exp^{-0.0130 * t}}{54.165} = 0.7175 + 0.2086 \exp^{-0.0130 * t} \quad (\text{III.24})$$

#### III.2.2.1.7. Calcul de la transformée de Laplace :

Le passage de  $G(t) \rightarrow N(s)$

$$N(s) = \frac{0.7175}{s} + \frac{0.2086}{s+0.0130} \quad (\text{III.25})$$

III.2.2.1.8. Calcul de M(s) :

$$M(s) = \frac{1}{\beta * s} \left[ \frac{1}{s * N(s)} - 1 \right] = \frac{1}{0.3931s} \left[ \frac{1}{s \left( \frac{0.7175}{s} + \frac{0.2086}{s+0.0130} \right)} - 1 \right] \quad (\text{III.26})$$

$$M(s) = \frac{1}{s} - \frac{0.799}{s+0.0101}$$

III.2.2.1.9. Calcul de  $\Phi(t)$ :

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

$$\Phi(t)^{0.003} = 1.000 - 0.799 * e^{-0.0101t} \quad (\text{III.27})$$

### **III.2.2.2. Hydromodule de 0.005 m<sup>3</sup>/Kg :**

III.2.2.2.1. Equation de la courbe expérimentale  $R(t) = A - B e^{-bt}$  :

$$R(t) = 11.40 - 8.60 e^{-0.012t} \quad (\text{III.28})$$

III.2.2.2.2. Calcul du temps d'équilibre  $t_e$  :

La constante a est considérée comme étant nettement inférieure à 1 (  $a = 10^{-3}$  )

$$t_e = \frac{1}{b} \ln \frac{B}{A * a} \quad (\text{III.29})$$

$$t_e = \frac{1}{0.0120} \ln \frac{8.6}{11.4 * 10^{-3}} = 552 \text{ min}$$

III.2.2.2.3. Calcul du rendement à l'équilibre  $R_e$  :

$$R_e = 11.4 - 8.60 \exp^{-0.0120 * 552} = 11.3886 \text{ g / Kg} \quad (\text{III.30})$$

$R_l(0)$  : concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant  $t=0$ .

$R_s(0)$  : concentration initiale du soluté dans la phase solide, en g/Kg=54.165 g/Kg.

III.2.2.2.4. Calcul du rapport  $\beta$  :

$$\beta = \frac{R_e - R_e(0)}{R_s(0) - R_e} \quad (\text{III.31})$$

$$\beta = \frac{R_e}{R_s(0) - R_e} = \frac{11.3886}{54.165 - 11.3886} = 0.2662$$

III.2.2.2.5. Calcul de  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon = \beta * h = 0.2662 * 0.005 = 1.331 * 10^{-3} \quad (\text{III.32})$$

III.2.2.2.6. Calcul du rapport G(t):

$$G(t) = 1 - \frac{R(t)}{R_0} = 1 - \frac{11.4 - 8.60 \exp^{-0.0120 * t}}{54.165} = 0.7895 + 0.1588 \exp^{-0.0120 * t} \quad (\text{III.33})$$

III.2.2.2.7. Calcul de la transformée de Laplace N(s):

Le passage de G(t)  $\rightarrow$  N(s)

$$N(s) = \frac{0.7895}{s} + \frac{0.1588}{s + 0.0120} \quad (\text{III.34})$$

III.2.2.2.8. Calcul de M(s) :

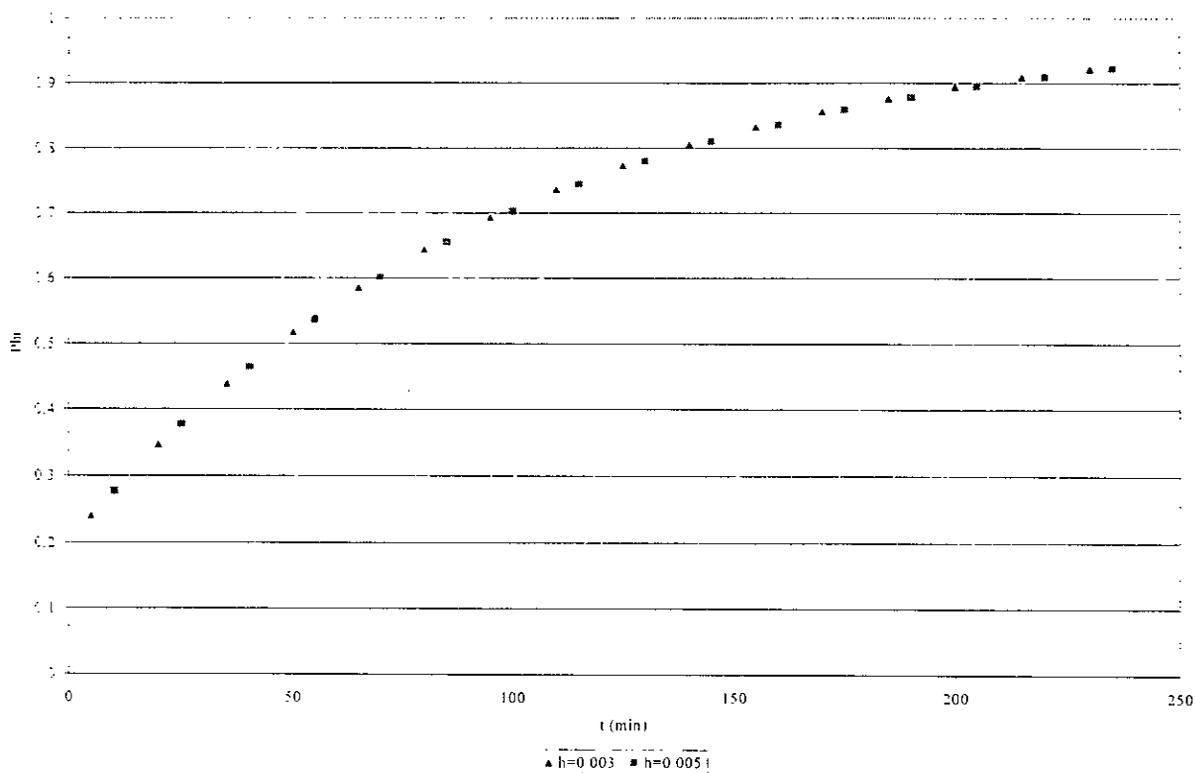
$$M(s) = \frac{1}{\beta * s} \left[ \frac{1}{s * N(s)} - 1 \right] = \frac{1}{0.2662s} \left[ \frac{1}{s \left( \frac{0.7895}{s} + \frac{0.1588}{s + 0.0120} \right)} - 1 \right] \quad (\text{III.35})$$

$$M(s) = \frac{1}{s} - \frac{0.798}{s + 0.0099}$$

III.2.2.2.9. Calcul de  $\Phi(t)$ :

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \mathcal{L}^{-1}[M(s)] \\ \Phi(t)^{0.005} &= 1.000 - 0.798 * e^{-0.099t} \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

Les équations de la fonction standard  $\phi$  établies pour les deux valeurs de  $h$  sont représentées graphiquement sur la figure (III.3) suivante :



**Figure III.3 :** Représentation graphique de la fonction standard en fonction du temps pour deux valeurs d'hydromodule  $h$ .

Cette figure montre que les deux expressions de  $\phi$  décrivent une même courbe qui vérifie l'équation (III.37), pour  $t > 0$  :

$$\Phi(t) = 1.000 - 0.798 * e^{-0.01t} \quad (\text{III.37})$$

La fonction standard est donc indépendante de l'hydromodule  $h$  et permet d'accéder aux équations donnant l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps quelque soit l'hydromodule, mais pour la même valeur de  $\varepsilon$ , pour laquelle celle-ci a été déterminée.

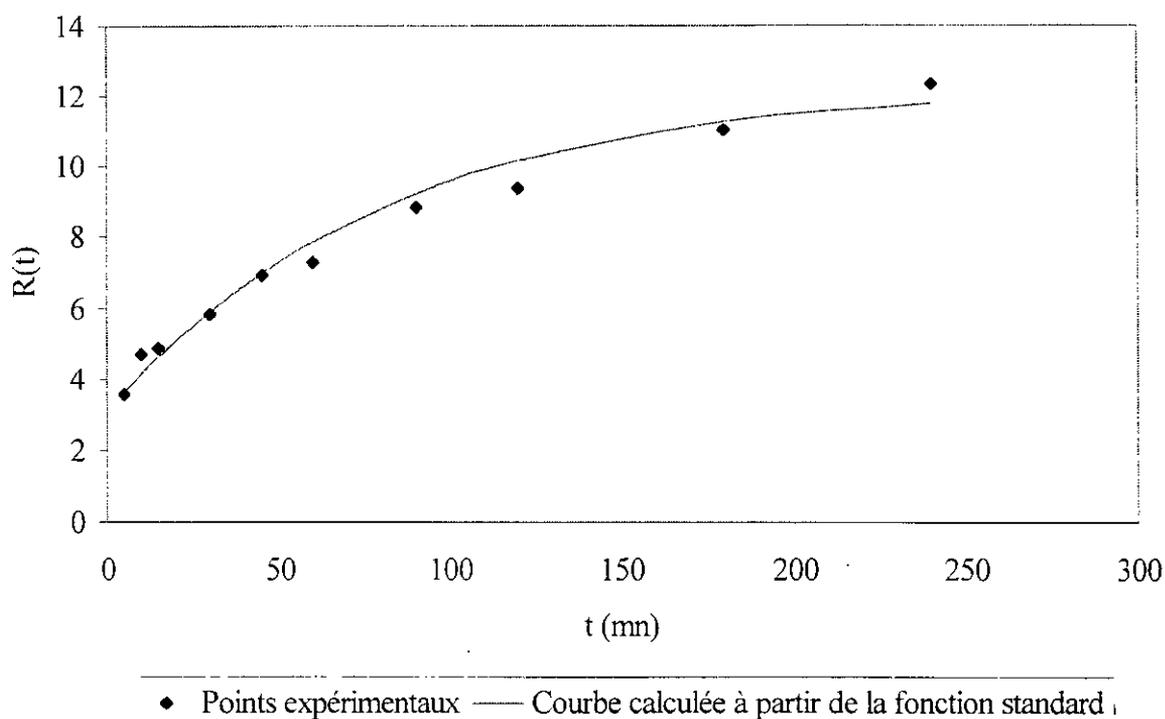
### III.2.3. Utilisation de la fonction standard :

En utilisant le schéma présenté à la figure (III.2), nous avons calculé, pour un hydromodule égal à  $0.004 \text{ m}^3/\text{Kg}$  et  $t > 0$ , l'équation de la courbe cinétique suivante :

$$R(t) = 12.29 - 9.21 e^{-0.0122t} \quad (\text{III.38})$$

Les essais d'extraction réalisés par la suite, avec un même hydromodule de  $0.004 \text{ m}^3/\text{Kg}$  nous ont permis de suivre l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide, en fonction du temps.

La figure(III.4) ci-dessous réunit les points expérimentaux et la représentation graphique de l'équation (III.38) calculée à partir de la fonction standard  $\phi$ (III.37).



**Figure III.4 :** Comparaison des courbes  $R(t) = f(t)$  expérimentale est calculée à partir de la fonction standard

Nous constatons que la courbe calculée à partir de la fonction standard représente correctement l'évolution du rendement en extrait en fonction du temps déterminé expérimentalement. Par ailleurs, le coefficient de corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales a été évalué à 0.9891.

### **III.2.4. Conclusions :**

La fonction standard offre à bien des égards, bon nombre d'avantages. Celle-ci permet de déterminer l'allure d'une cinétique pour différents hydromodules à des températures d'extraction et taux d'humidité du solide bien définis.

Cet avantage nous permet de limiter le nombre d'expériences à effectuer pour pouvoir déterminer et apprécier l'évolution de la cinétique d'extraction.

Une optimisation peut permettre d'économiser du solvant dont le coût peut être élevé (comme dans notre cas), de la matière végétale, ou même de l'énergie (température adéquate, non élevée). Celle-ci permet de prédire le temps au quel s'établira l'équilibre (à partir des formules évoquées plus haut) entre la concentration en soluté dans le solide et le solvant. Cet avantage qu'on peut lier au temps de séjour du solide dans un réacteur est important d'un point de vue industriel (rapport de la quantité extraite sur le temps qu'il lui est nécessaire pour ce faire). Des conséquences déterminantes peuvent être déduites à partir de cette quantité d'informations remarquables.

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

#### ***III.3.1. Travaux antérieurs:***

Plusieurs travaux au sujet de la modélisation ont été effectués afin de décrire la cinétique de transfert de matière entre les deux phases solide-fluide. A.Allouache et Sayah[21], S.Amerouali et T.Mansouri[22] ont travaillé sur le bois de cèdre en réacteur agité et en lit fixe respectivement. On a observé dans ces travaux que la vitesse d'extraction tendait souvent à être rapide au départ, puis à se ralentir significativement par la suite.

Les travaux effectués par A.Lalou et Coll[23] ont montré que le soluté ne se contentait pas d'être extrait que par effet de diffusion, mais qu'il y avait un phénomène de réaction chimique entre le soluté et le solvant appelé la solubilisation. Ces chercheurs ont eu recours à un modèle comprenant un soluté lié chimiquement et un autre libre. Par la suite, leur modèle fut significativement corrigé par l'adjonction d'un coefficient de diffusion variable au cours du temps. Il comptait parmi leurs hypothèses le fait que la diffusion du solvant dans le solide est négligeable devant les autres étapes.

Les travaux effectués par S.Hasni[9] ont confirmés la validité des hypothèses (idéales bien entendu) par les chercheurs que nous venons de citer. Il a noter que ce travail était relatif à une extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

Les travaux de N.Beddek [10] sur les graines de coriandre abondent dans le sens de ceux menés par A.Lalou et Coll[23], car il relatent le fait que l'huile essentielle de cette graine contient un élément principal (linalol) qui se libère de la graine par hydrolyse accompagnant l'entraînement à la vapeur d'eau.

#### ***III.3.2. Les hypothèses émises :***

Dans le domaine de l'extraction par solvant, en ce qui concerne l'étape limitante relative au transfert de masse effective du soluté, il n'est pas aisé de distinguer entre la réaction chimique (entre soluté-solvant) et le mécanisme diffusionnel.

La diffusion du soluté à l'intérieur de la particule est souvent lent. Ceci est due à la structure de la particule (fraction de vide, soit la porosité), le diamètre des pores, la tortuosité,...) ou à l'existence des membranes ou des cellules. On appelle parfois la réaction chimique la solubilisation.[24]

Par conséquent, nous allons émettre quelques hypothèses concernant le processus de transfert de matière pour tenter de simplifier la résolution de nos équations mathématiques [24][23]:

- 1) Dans le cas de notre extraction à lit fixe en circulation continue de solvant, nous allons supposer que le lit fixe de coriandre se comporte comme un réacteur piston.[11]
- 2) Dans le cas de l'extraction en charge dispersée, on pourra supposer que les phases solide et liquide sont parfaitement mélangées.

- 3) Les termes de transport ainsi que la dispersion axiale sont négligés.
- 4) Les particules solides sont considérées comme étant des sphères de rayon spécifique  $R_s$ .
- 5) L'extrait sera considéré comme étant un soluté ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes. Nous omettrons la réalité des faits qui nous indique que l'extrait est composé d'une grande variété de constituants.
- 6) En prenant en considération la symétrie du problème, les concentrations en soluté libre et lié chimiquement,  $X_l$  et  $X_f$  respectivement ne dépendent que de la variable spatiale  $r$  et du temps.[23]
- 7) La répartition initiale du soluté est considérée comme étant homogène.[23]
- 8) A l'interface, l'équilibre liquide-liquide est atteint quasi instantanément :[23]

$$Q(t) = m X_l \quad (\text{III.40})$$

La concentration du soluté dans la phase continue est égale à la concentration du soluté contenu dans le solvant à l'intérieur de la particule.

- 9) La diffusion du solvant est négligeable devant les autres étapes du processus et la vitesse de réaction est décrite par [23] :

$$R_s = K_c X_f \quad (\text{III.41})$$

$K_c$  étant une constante cinétique.

### **III.3.3. Les équations à intégrer :**

#### **III.3.3.1. Modèle avec réaction chimique :**

1. pour le soluté lié chimiquement :

$$\frac{\partial X_l(t, r)}{\partial t} = -K_c X_f(t, r) \quad (\text{III.42})$$

2. pour le soluté libre :

$$\frac{\partial X_l(t, r)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 X_l(t, r)}{\partial r^2} + \frac{(F-1)D_a}{r} \frac{\partial X_l(t, r)}{\partial r} + K_c X_f(t, r) \quad (\text{III.43})$$

### III.3.3.2. Modèle sans réaction chimique :

Notre équation sera réduite à une expression ne tenant pas compte de la création de matière, soit:

$$\frac{\partial X_1(t,r)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 X_1(t,r)}{\partial r^2} + \frac{(F-1)D_a}{r} \frac{\partial X_1(t,r)}{\partial r} \quad (\text{III.44})$$

### III.3.4. Les conditions initiales :

#### III.3.4.1. Modèle avec réaction chimique :

au temps  $t=0$  :

- $q(0)=0$ ,
- $X_1(0,r)=0$ ,
- $X_f(0,r)=X_0$ ,

#### III.3.4.2. Modèle sans réaction chimique :

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

- $X_1(0,r)=X_0$

### III.3.5. Les conditions aux limites :

Les conditions aux limites que nous allons émettre à présent sont valables aussi bien pour le modèle avec réaction chimique, qu'avec le modèle sans réaction chimique:

1. on considère qu'au centre de la graine la concentration est maximale. Ce facteur étant, et la symétrie étant prise en compte, l'équation décrivant ces considérations sera :

pour  $r=0$

$$\frac{\partial X_1(t,0)}{\partial r} = 0 \quad (\text{III.45})$$

2. l'équilibre liquide-liquide est atteint à l'interface, soit pour  $r=R$

$$X_1(t,r) = \frac{q(t)}{m} \quad (\text{III.46})$$

3. à l'interface, nous considérons que les débits entrants et sortants des pores (solvant, solvant chargé de soluté) sont égaux.

Nous exprimerons le débit de soluté du coté solide selon la première loi de Fick:

$$W = 36 \left( \frac{-D_a A}{V_{pores}} \right) M \left( \frac{\partial X_1(t, r)}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (\text{III.47}) \quad [27]$$

A est l'aire interfaciale solide-fluide, soit

$$A = V_{particle} a \quad (\text{III.48})$$

Avec  $a=3/R$  pour une sphère, R étant la distance radiale.

Tandis que le débit massique de soluté à l'interface du coté du fluide sera exprimé par la loi:

$$W = 36M \frac{dq(t)}{dt} \quad (\text{III.49})$$

$q(t)$  est la concentration du soluté dans la phase fluide.

### ***III.3.6. Le coefficient de diffusion :***

Notre modèle pourrait paraître bien trop idéalisé si on ne tient pas compte de la variation du coefficient de diffusion moléculaire  $D_a$  au cours du temps. Pour corriger les éventuelles erreurs qui pourraient intervenir lors de la simulation, nous admettons que le coefficient  $D_a$  est variable. Nous pouvons justifier notre proposition par le fait que l'accessibilité du soluté sera de plus en plus ardue au cours de l'avancement de l'opération de l'extraction .

Un coefficient dépendant de la concentration résiduelle a été introduit par A.Lalou et Coll[23], sous la forme:

$$D_a = D_0 \overline{X_f^\alpha} \quad (\text{III.50})$$

où  $\overline{X_f}$  est la concentration moyenne du soluté lié chimiquement dans la particule solide, celle-ci est donnée par l'expression suivante:

$$\overline{X_f}(t) = \frac{1}{R} \int_0^R X_f(t, r) dr \quad (\text{III.51})$$

### ***III.3.7. La problématique :***

Le modèle que nous venons d'établir tient compte de quatre paramètres  $K_c$ ,  $D_0$ ,  $\alpha$  et  $m$ , qui doivent être déterminées. La résolution analytique d'un tel système d'équations étant très

difficile du fait de sa complexité, nous optons pour l'usage des méthodes numériques. Nous aurons recours à une discrétisation du phénomène en premier lieu, puis à calculer selon cette banque de données les différents points que prévoit la simulation, soit le modèle établi.

Ainsi, après normalisation, nous allons adopter une résolution numérique. Les profils continus de  $X_l$  et  $X_f$  au long du rayon de la particule seront remplacés par une description discrète. Les dérivées spatiales sont calculés en utilisant les différences finies du second ordre.

La résolution par rapport au temps du système d'équations discrètes s'effectuera par la méthode de Runge-Kutta-Merson[28]. Le calcul des valeurs du modèle sont comparées avec les résultats expérimentaux. Une procédure d'optimisation des paramètres par la méthode de Levenberg-Marquardt nous donnera les valeurs relatives au modèle.

### ***III.3.8. Résolution numérique des équations de transfert de matière:***

#### ***III.3.8.1. Normalisation:***

Pour pouvoir traiter nos équations de transfert de matière de manière générale nous aurons à les réduire. Cette forme d'équations adimensionnelles nous évitera les problèmes certains que poseront les différentes unités incluses dans notre ensemble de données.

Nous aurons à relativiser nos variables par rapport à des constantes qui leurs sont propres :

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

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

Le système d'équations pour le modèle cinétique devient alors :

$$\frac{\partial \bar{X}_l}{\partial \bar{t}} = \frac{D_0 t_e}{R^2} \bar{X}_f^\alpha \left[ \frac{\partial^2 \bar{X}_l}{\partial \bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \frac{\partial \bar{X}_l}{\partial \bar{r}} \right] + K_c t_e \bar{X}_f \quad (\text{III.52})$$

et

$$\frac{\partial \bar{X}_f}{\partial \bar{t}} = -K_c t_e \bar{X}_f \quad (\text{III.53})$$

avec

R : distance radiale,

$\tau$  : temps de contact final,

$X_l, X, q$  : variables réduites définies comme suit :

$F_0$  : le nombre de Fourier relatif au temps de contact final,  $F_0 = D_0 \tau / R^2$

Dans le modèle sans réaction chimique, l'équation différentielle est de la forme :

$$\frac{\partial \bar{X}_l}{\partial t} = \frac{D_0 t_e}{R^2} \tilde{X}_l^\alpha \left[ \frac{\partial^2 \bar{X}_l}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{X}_l}{\partial r} \right] \quad (\text{III.54})$$

### III.3.8.2. Discrétisation :

La discrétisation de la variable spatiale par la méthode des différences finies nous permet d'obtenir un système d'équations différentielles discrètes. On arrive à intégrer ces équations au cours du temps par l'une des méthodes de Runge-Kutta. Ces méthodes sont, certes, peu commodes à manier, mais elles nous permettent d'effectuer les corrections adéquates sur la concentration à chaque étape. De cette manière nous arriverons à rester dans un domaine d'erreur raisonnable relativement à notre procédure de discrétisation.

La distance radiale de la particule solide sera subdivisée en (N-1) intervalles d'égales largeurs dr, le pas sur la distance h est donné par [28]:

$$h = \frac{1}{(N-1)} \quad (\text{III.55})$$

La résolution des équations précédentes peut se faire numériquement en passant par la méthode des différences finies. Seules les équations relatives aux régime permanent peuvent être résolue analytiquement, « sans trop de difficultés ». Nos équations décrivant un régime transitoire, leur résolution devient trop complexe avec les méthodes mathématiques classiques.

Nous aboutissons, après les transformations adéquates à un système d'équations linéaires intégrables par la méthode de Runge-Kutta-Merson (que nous avons choisi pour l'estimation de la précision qu'elle donne).[29][30]

Cette méthode requière la connaissance des deux conditions aux limites à l'intérieur et l'extérieur de la graine.

Dans notre cas (régime transitoire avec réaction chimique) nous avons recours à la méthode des lignes (système d'équations différentielles linéaires issues d'une discrétisation). L'expression générale donnant l'équivalent en différence finie d'une différentielle d'ordre k, au point nodal n est, pour[28] :

K=1 :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{f_{n+1} - f_n}{\Delta t} \quad (\text{III.56})$$

et pour

K=2 :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \frac{f_{n+1} - 2f_n + f_{n-1}}{\Delta t^2} \quad (\text{III.57})$$

### III.3.8.2.1. Modèle avec réaction chimique :

Pour simplifier les notations, nous proposons de mettre :

$$U = \bar{X}_i$$

et

$$V = \bar{X}_f$$

Les conditions initiales s'écrivent comme suit:

1.  $\bar{t} = 0$  :

$$\begin{aligned} U_n(0) &= 0 \\ V_n(0) &= 1 \end{aligned} \quad (\text{III.58})$$

les conditions aux limites se traduisent par les équations suivantes :

1.  $n = 1$  :

$$\left( \frac{\partial U_n(\bar{t})}{\partial r} \right)_1 = 0 \quad (\text{III.59})$$

2.  $n = N$  :

$$y(\bar{t}) = \frac{U_N(\bar{t})}{m} \quad (\text{III.60})$$

En appliquant les conditions aux limites, nous aboutissons au système suivant (selon la position du point nodal) [28][29]:

pour :

$$\begin{cases}
n=1: \\
\left\{ \begin{aligned}
\frac{dU_1}{dt} &= \frac{2}{3} \frac{F_0 \tilde{V}_1^\alpha}{h^2} (U_3 - U_2) + K_c t_e V_1 \\
\frac{dV_1}{dt} &= -K_c t_e V_1
\end{aligned} \right. \\
n=2, \dots, N-1: \\
\left\{ \begin{aligned}
\frac{dU_n}{dt} &= \frac{F_0 \tilde{V}_n^\alpha}{h^2} \left[ \left( \frac{n-2}{n-1} \right) U_{n-1} - 2U_n + \left( \frac{n}{n-1} \right) U_{n+1} \right] + K_c t_e V_n \\
\frac{dV_n}{dt} &= -K_c t_e V_n
\end{aligned} \right. \\
n=N: \\
\left\{ \begin{aligned}
\frac{dU_N}{dt} &= \frac{F_0 \tilde{V}_N^\alpha}{h^2} \left[ \left( U_{N-2} + \left( \frac{N+1}{N-1} \right) U_N + \left( \frac{2N}{N-1} \right) U_{N-1} \right) \right] + K_c t_e V_N \\
\frac{dV_N}{dt} &= -K_c t_e V_N
\end{aligned} \right.
\end{cases} \quad (\text{III.61})$$

### III.3.8.2.2. Modèle sans réaction chimique :

Les conditions initiales sont :

$$1. \quad \bar{t} = 0 :$$

$$U_n(0) = 1$$

Les conditions aux limites sont :

$$1. \quad n=1 :$$

$$\left( \frac{\partial U_n(\bar{t})}{\partial \bar{r}} \right)_1 = 0 \quad (\text{III.62})$$

$$2. \quad n=N :$$

$$y(\bar{t}) = \frac{U_N(\bar{t})}{m} \quad (\text{III.63})$$

Le système à résoudre est bien plus simple et est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l}
\underline{n=1:} \\
\frac{dU_1}{dt} = \frac{2}{3} \frac{F_0 \tilde{U}_1^\alpha}{h^2} (U_3 - U_2) \\
\underline{n=2, \dots, N-1:} \\
\frac{dU_n}{dt} = \frac{F_0 \tilde{U}_n^\alpha}{h^2} \left[ \left( \frac{n-2}{n-1} \right) U_{n-1} - 2U_n + \left( \frac{n}{n-1} \right) U_{n+1} \right] \\
\underline{n=N:} \\
\frac{dU_N}{dt} = \frac{F_0 \tilde{U}_N^\alpha}{h^2} \left[ U_{N-2} + \left( \frac{N+1}{N-1} \right) U_N + \left( \frac{2N}{N-1} \right) U_{N+1} \right]
\end{array} \right. \quad (\text{III.64})$$

### III.3.8.3. Résolution des équations différentielles par la méthode de Runge-Kutta-Merson :

Cette méthode est fondée sur une relation de récurrence. L'expression la plus utilisée est relative à une formule d'ordre 4[31]:

$$y^{j+1} = y^j + \frac{1}{6} [k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4] \quad (\text{III.65})$$

Nous imposons un pas de discrétisation  $\Delta \bar{t}$  inférieur à 0.1 (condition de convergence), ce qui implique un nombre d'intervalles égale à  $(N_j - 1)$  pour  $\Delta \bar{t}$  définit comme suit :

$$\Delta \bar{t} = \frac{1}{(N^j - 1)} \quad (\text{III.66})$$

avec  $j=1, \dots, N^j$ .

Si on pose, par souci de commodité de notation

$$\Delta \bar{t} = ht$$

Ainsi pour une méthode de Runge-Kutta-Merson d'ordre 4, les valeurs de  $k_i$  données pour des incréments en  $y_i$  :

$$\begin{cases} k_0 = \frac{ht}{3} f(t_i, y_i) \\ k_1 = \frac{ht}{3} f(t_i + \frac{1}{3}ht, y_i + k_0) \\ k_2 = \frac{ht}{3} f(t_i + \frac{1}{3}ht, y_i + \frac{1}{2}k_0 + \frac{1}{2}k_1) \\ k_3 = \frac{ht}{3} f(t_i + \frac{1}{2}ht, y_i + \frac{3}{8}k_0 + \frac{9}{8}k_2) \\ k_4 = \frac{ht}{3} f(t_i + ht, y_i + \frac{3}{2}k_0 - \frac{9}{2}k_2 + 6k_3) \end{cases} \quad (\text{III.67}) \quad [29]$$

On l'appelle la méthode de RKM<sub>4</sub> car la fonction f doit être évaluée quatre fois à chaque étape. Le pas relatif au temps est généralement défini par la relation :

$$t_{i+1} = t_i + \alpha ht \quad (\text{III.68}) \quad [31]$$

où  $\alpha$  est un nombre réel dont la valeur est comprise entre 0 et 1. Celui-ci doit être déterminé de pour avoir la meilleure précision possible. On a utilisé la règle d'Euler pour la quelle  $\alpha=1/2$  (la plus fréquemment utilisée). Notons que de telles considérations sont relatives à l'erreur de troncation.

L'apport de Merson est relatif l'estimation explicite de l'erreur de troncature :

$$e^{(z)} = \frac{1}{5} \left( k_1^{(z)} - \frac{9}{2} k_3^{(z)} + 4k_4^{(z)} - \frac{9}{2} k_5^{(z)} \right) \quad (\text{III.69}) \quad [29]$$

### III.3.8.3.1. Modèle avec réaction chimique :

A chaque instant j les concentrations dans le grain pourront être déterminées selon la formule :

$$\begin{cases} \overline{n = 1, \dots, N - 1 :} \\ U_n^{j+1} = U_n^j + \frac{1}{6} (kl_1^n + 2kl_2^n + 2kl_3^n + kl_4^n) \\ \overline{n = 1, \dots, N :} \\ V_{j+1}^n = V_j^n + \frac{1}{6} (kf_1^n + 2kf_2^n + 2kf_3^n + kf_4^n) \end{cases} \quad (\text{III.70})$$

kl et kf étant respectivement les coefficient de RKM<sub>4</sub> pour le calcul du soluté libre et lié chimiquement.

### III.3.8.3.2. Modèle sans réaction chimique :

Le problème dans ce cas est bien plus facile à traiter. Il suffit d'égaliser les flux entrant et sortant de la parois de la graine :

$$-D_a \alpha \frac{V_{particule}}{V_{pores}} \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{\varepsilon R}{t_e} \frac{(y_{j+1} - y_j)}{ht} \quad (III.71)$$

a étant la surface spécifique.  $A=F/R$ .

soit :

$$y_{j+1} = y_j - \frac{F \cdot ht \cdot \tilde{X}_j^\alpha F_0}{\varepsilon h} (U_j^N - U_j^{(N-1)}) \quad (III.72)$$

Le terme  $\tilde{X}$  sera égal à  $\tilde{U}$  pour le modèle diffusionnel et de  $\tilde{V}$  pour le modèle cinétique.  $\varepsilon$  est la porosité du grain.

Le coefficient de diffusion variable est calculé selon la méthode composite de Simpson[29] avec :  
pour le modèle diffusionnel, et

$$\tilde{X} = X_0 \int U d\bar{r} \quad (III.73)$$

Pour le modèle cinétique.

$$\tilde{X} = X_0 \int V d\bar{r} \quad (III.74)$$

### III.3.8.4. Optimisation des paramètres du modèle proposé :

#### III.3.8.4.1. Optimisation de la fonction :

La fonction que nous avons à établir comporte quatre variables inconnues, et à déterminer ( $D$ ,  $K_c$ ,  $m$ ,  $\alpha$ ) par conséquent. Ces données expérimentales n'étant précisées, nous aurons à les établir, tout en respectant l'ordre de grandeur de chacune.

Pour ce faire nous avons le choix entre deux méthodes. La première (incertaine et exigeante en matière de temps) est consistée à calculer la fonction en assumant des valeurs initiales à corriger progressivement selon l'écart entre le résultat expérimental (réel) et la simulation.

La seconde méthode est systématique car basée sur des théories mathématiques d'optimisation multidimensionnel. Le concept est simple (mais les calculs mathématiques

sont relativement lourds). Il s'agit de minimiser notre fonction (au sens des moindres carrés) en annulant les dérivés relatives à chaque variables.

### III.3.8.4.2. Le réajustement au sens des moindres carrés :

La formule qui désigne le critère quadratique est [32]:

$$\nabla E(H + \Delta H) = \nabla E(H) + \nabla^2 E(H) \cdot \Delta H \quad (\text{III.75})$$

avec :

E : erreur quadratique

N : nombre de mesures

$y_{\text{exp}}$  : résultat expérimental

$y_{\text{mod}}$  : résultat donné par la simulation

En définissant  $H = f(D, K_c, m, \alpha)$  relative au temps, et donc aux points  $j$ , nous aurons optimiser la fonction en chacun de ces points. Pour ce faire il faudrait que le gradient de la fonction  $E(H)$  soit nul.

$$\nabla E(H) = 0 \quad (\text{III.76})$$

soit

$$\frac{\partial E}{\partial h_j}(D, K_c, m, \alpha) = 0 \quad (\text{III.77})$$

ou alors :

$$-2 \sum_{n=1}^N (y_{\text{exp}}^n - y_{\text{mod}}^n) \left( \frac{\partial y_{\text{mod}}^n}{\partial D} + \frac{\partial y_{\text{mod}}^n}{\partial K_c} + \frac{\partial y_{\text{mod}}^n}{\partial m} + \frac{\partial y_{\text{mod}}^n}{\partial \alpha} \right) = 0 \quad (\text{III.78})$$

Nous obtenons selon ce que nous avons déjà défini :

$$\Delta H^i = [\Delta D, \Delta K_c, \Delta m, \Delta \alpha] \quad (\text{III.79})$$

En développant le gradient  $E$  en série de Taylor du première ordre, au voisinage d'un vecteur  $H$  proche de l'optimum, nous obtenons :

$$\nabla E(H + \Delta H) = \nabla E(H) + \nabla^2 E(H) \cdot \Delta H \quad (\text{III.80})$$

Nous définissons  $H$  optimal par :

$$H_{\text{opt}} = H + \Delta H \quad (\text{III.81})$$

L'optimum s'obtient en annulant le terme développé par la série de Taylor. Ce qui revient à écrire :

$$\nabla^2 E(H) \cdot \Delta H = -\nabla E(H) \quad (\text{III.82})$$

par la méthode de Levenberg-Marquardt [32] (qui converge rapidement au voisinage de la solution) , nous aurons à former une suite en posant :

$$\begin{aligned} H^{s+1} &= H^s + \Delta H \\ s &= 0,1,\dots \end{aligned} \quad (\text{III.83})$$

après initialisation des paramètres de  $h_j$  et  $\lambda$ , avec :

$$[\nabla^2 E + \lambda I] \Delta H = -\nabla E(H) \quad (\text{III.84})$$

la matrice  $[\nabla^2 E + \lambda I]$  étant définie positive.

Le système linéaire obtenue est résolu par la méthode de Gauss avec pivotation totale. En ce qui concerne le modèle diffusionnel la méthode des déterminants de Cramer[32] suffit.

Nous formulons une suite en posant[33] :

$$\begin{aligned} H^{(s+1)} &= H^{(s)} + \Delta H \\ s &= 0,1,\dots \end{aligned} \quad (\text{III.85})$$

les paramètres  $h_j$  et  $\lambda$  . celui-ci étant pris le plus petit possible. Deux possibilités s'offriront à nous dans ce cas :

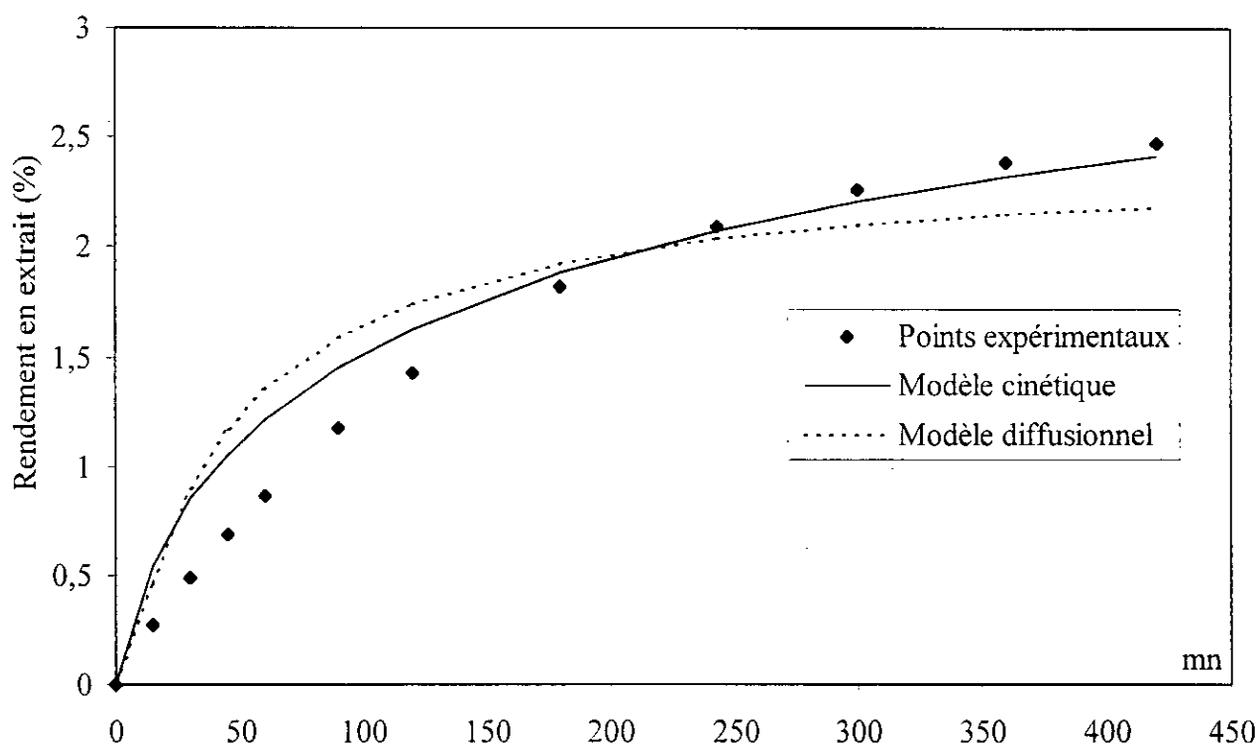
si  $E(H^{(s+1)}) \geq E(H^s)$ , la valeur de  $\lambda$  est réduite, le système linéaire est résolu avec la nouvelle valeur de  $\lambda$ .

Autrement, la valeur de  $\lambda$  est augmentée.

### III.3.9. Résultats de la modélisation :

Notre objectif majeur est de construire un modèle qui permette de décrire les cinétiques d'extraction de l'essence des graines de coriandre au méthanol.

Les simulations effectuées sur la courbe cinétique en circulation continu du solvant de l'extrait global à 20°C , à l'aide des deux modèles, sont représentées sur la figures III.5.



**Figure III.5 :** Simulation de l'extraction en lit fixe avec circulation en continu du solvant par les modèles cinétique et diffusionnel.

L'application de ces deux modèles à la cinétique de récupération de l'extrait global en charge dispersée à 20°C et avec un hydromodule de 0.003 a donné les courbes représentées sur la figure III.6.

Dans les tableaux III.1 et III.2 sont reportées les valeurs des paramètres évalués respectivement à l'aide du modèle cinétique et du modèle diffusionnel.

Paramètres	$D_0(10^{-8} \text{cm}^2/\text{S})$	$K_C(10^{-3} \text{S}^{-1})$	$\alpha$	$m$
Lit fixe	1.2	6.6	0.05	0.8
Charge dispersée	1.1	6.0	0.04	0.4

**TABLEAU.III.1 :** Paramètres déterminés à l'aide du modèle cinétique

Paramètres	$D_0(10^{-9}\text{cm}^2/\text{s})$	$\alpha$	M
Lit fixe	3.8	0.40	0.80
Charge dispersée	10.0	0.04	0.43

TABLEAU.III.2 : Paramètres déterminés à l'aide du modèle diffusionnel.

Ces résultats montrent que l'optimisation des paramètres et du programme de calcul restent à améliorer. Cependant, les simulations des cinétiques en charge dispersée donnent un écart type de l'ordre 0.004 qui est acceptable et qui nous permet de tirer des conclusions.

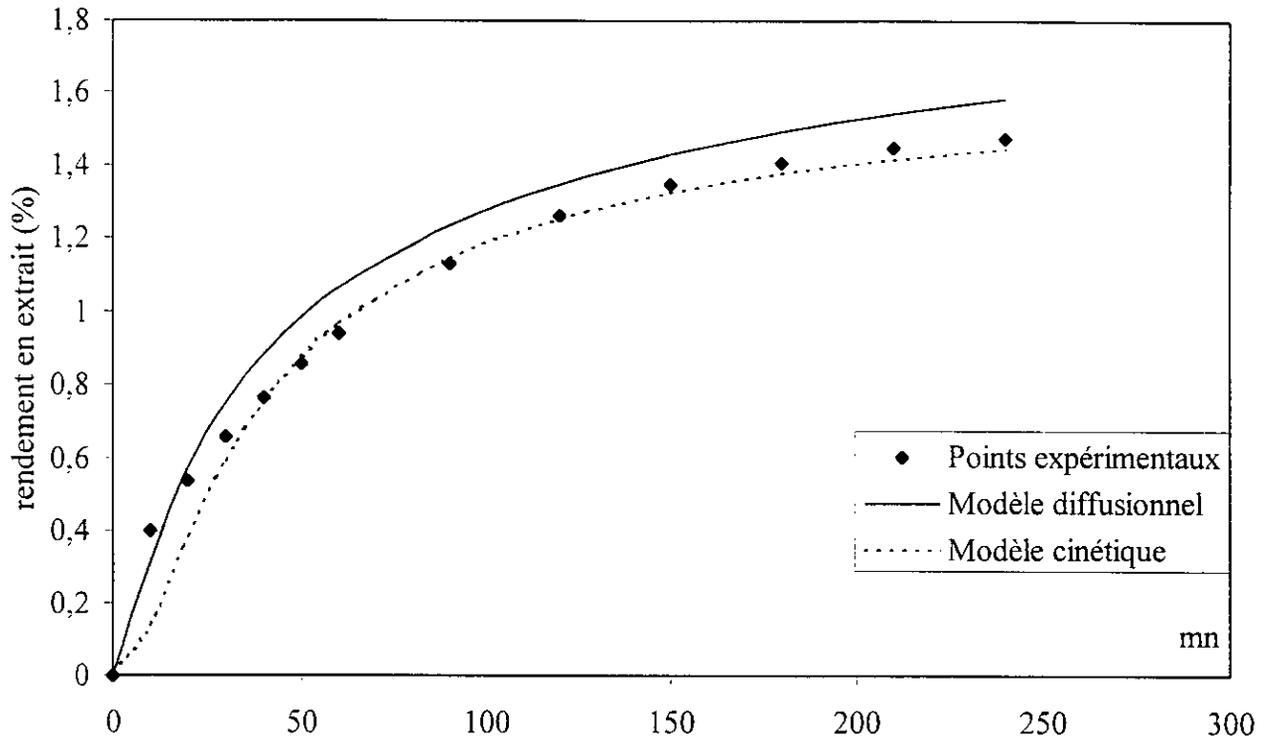


Figure III.6 : Simulation de l'extraction en charge dispersée par les modèles diffusionnel et cinétique.

L'examen des courbes de la figure III.6. montre que le modèle cinétique permet une meilleure description du comportement du système après la première heure de traitement alors qu'au début de l'opération c'est le modèle diffusionnel qui se rapproche le mieux de la courbe expérimentale. La courbe relative au modèle diffusionnel, ne tenant pas compte de la vitesse de libération du soluté lié chimiquement, présente un écart par rapport aux points expérimentaux, après la première heure d'extraction. Cet écart tend à augmenter au fur et à mesure de l'évolution de l'opération. Ceci montre que la libération du soluté a une influence plus importante sur la vitesse globale de transfert de matière après la première heure d'extraction ; ceci serait dû au fait qu'au début de l'opération c'est la dissolution du soluté libre qui masque tous les autres phénomènes pouvant intervenir dans le processus. En conclusion, nous pouvons dire que, lors de l'extraction des graines de coriandre au méthanol, le processus de transfert de matière est régi, durant la première heure, par le phénomène de diffusion du soluté, après c'est la libération du soluté lié chimiquement qui prédomine.

### ***III.3.10. Conclusions***

La modélisation du processus de récupération de l'extrait au méthanol des graines de coriandre a été menée par deux méthodes différentes de résolution des équations de diffusion à savoir, la détermination de la fonction standard et l'intégration numérique des bilan différentiels de transfert de matière.

Dans le cas l'extraction en charge dispersée, le modèle obtenu à l'aide de la fonction standard et celui basé sur la résolution numérique des équations de transfert et faisant intervenir la réaction de libération du soluté chimiquement lié reflètent avec une précision satisfaisante le comportement du système. Le coefficient de corrélation entre les courbes expérimentales et simulées est dans les deux cas de l'ordre de 0.99. Cependant, si la fonction standard permet d'atteindre rapidement la cinétique globale d'extraction sans pour autant recourir à l'expérimentation, le modèle développé par la résolution numérique des équations de transfert de matière donne accès aux paramètres thermodynamiques, cinétiques et diffusionnels.

Concernant l'extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée, la fonction standard ne peut être déterminée en raison de l'impossibilité d'estimer la valeur de l'hydromodule. Par contre, les résultats obtenus à l'aide des modèles diffusionnel et cinétique restent à améliorer par une optimisation du programme de calcul.

## *Conclusion générale*

Afin de contribuer au développement des procédés d'extraction de produits naturels d'origine végétale, nous nous sommes intéressés à l'extraction au méthanol des graines de coriandre par deux techniques, à savoir, l'extraction en charge dispersée et en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée.

Après avoir étudié l'influence sur le rendement en extrait des principaux paramètres intervenant dans les deux procédés, nous avons déterminé les courbes cinétiques d'extraction et la teneur initiale d'extrait dans la matière végétale. La banque de données ainsi constitué nous a permis d'élaborer deux modèles basés sur la résolution des équations de transfert de matière, celle-ci a été menée par deux méthodes : la première en utilisant la transformée de Laplace et conduisant à l'établissement de la fonction standard, la seconde faisant appel à la méthode de Runge-Kutta-Merson et aboutissant aux modèles cinétique et diffusionnel.

Dans le cas de l'extraction en charge dispersée le modèle obtenu avec la fonction standard et le modèle cinétique semblent traduire correctement les cinétiques expérimentales. En revanche, pour l'extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée, la fonction standard ne peut être déterminée en raison de l'impossibilité d'estimer la valeur de l'hydromodule. Par contre, les résultats obtenus à l'aide des modèles diffusionnel et cinétique restent à améliorer par une optimisation du programme de calcul.

Mis à part les informations relatives aux paramètres thermodynamiques, cinétiques et diffusionnel, les modèles élaborés permettent de conforter le choix des conditions opératoires lors de la mise en œuvre du procédé étudié.

Ce travail mérite d'être approfondi en tenant compte lors de la modélisation des autres paramètres liés aussi bien aux propriétés de la matière végétale (taux d'humidité) qu'aux paramètres technologiques.

## Références bibliographiques

- [1] E. GHENTHER et références, *The essential oils*. Litton educational pub (1950), pp 603-612.
- [2] L. BREMNESS, *The complete book of herbs*. London : Dorling Kindersley & National Trust (1988).
- [3] S.LACEY, *Le jardin et ses parfums*, La Maison Rustique (1991).
- [4] L. ARNALDO & BANDONI, *Composition and quality of the essential oil of coriander (Coriandrum sativum L.) from Argentina*. J Essential Oils Res, 10, pp581-584, (Sep/Oct 1998)
- [5] J. LEYBROS, P. FREMEAUX, *Extraction solide-liquide*. Technique de l'ingénieur, Paris, J2780 (1990).
- [6] J. CRANK, *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press (1975).
- [7] R.E. TREYBAL, *Mass transfer operations*. 3<sup>e</sup> ed Mc Graw Hill, New York (1980)
- [8] E.GEORGUIEV, *technologie des produits aromatiques naturels et synthétiques*. Ed de l'Institut Supérieur de Technologie Alimentaire, Plodiv (1980).
- [9] S. HASNI, *Modélisation de l'extraction solide-fluide, simulation et dimensionnement d'une unité industrielle d'entraînement à la vapeur d'eau*. Projet de Fin d'Etude, Ecole Nationale Polytechnique. Département du génie chimique, Alger(1997).
- [10] N. BEDEK, Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Département du génie chimique, Alger (1995).
- [11] P. TRAMBOUZE, H.VAN LANDEGHEM & J.P. WAUQUIER, *Les réacteurs chimiques*. Technip (1984).
- [12] O.M. ANGELIDIS, *Revue des oléagineux*. N°8,9 Aout Septembre (1968).
- [13] S. CHARCHARI, *Thèse de doctorat d'état*. Département du Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger (1994).
- [14] W.K. LEWIS & W.G. WHITMAN, *Industrial engineering chemicals*. 1924 pp-1215
- [15] R. HIGBIE, *Trans a.i.ch.* E.J. 31 pp-365 (1935).
- [16] P.V. DANCKWERTS, *Industrial engineering chemicals*. E.J.1, pp-456 (1955).
- [17] G.A. AXELROOTH, *journal of chimie physique*, n°10,(1950).
- [18] G.A. AXELROOTH & W.M. LISIANSKY, *Extraction des systèmes solide-liquide*, Chimie. Leningrad (1976).
- [19] MINCHEV, S.MINKOV, *Farmacia*, Sofia pp28-33 (1982).
- [20] A. MINCHEV, G. BOYADJIEV, I.L. TOTEV & S.T. MINKOV, *Pharmazie*. N°37 H11 (1982).
- [21] A. ALLOUACHE & SAYAH, *Simulation de l'extraction solide-liquide*. Projet de Fin d'Etude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger (1995).
- [22] S. AMEROUALI & T. MANSOURI, *Simulation d'un procédé d'extraction solide-liquide en lit fixe*. Projet de Fin d'Etude, Ecole Nationale Polytechnique, Alger (1996).
- [23] A.LALOU, P. GUIRAUD, C. GOURDON, L. RIGAL & G. CASAMATTA, *Extraction d'hémicelluloses 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.
- [24] P. MARCELLIN, *Etude de la diffusion des gaz à travers les pores des organes végétaux*. Editions du Centre National de la Recherche Scientifique (1967), pp 92-109.
- [25] D. DEFIVES, *Efficacité des opérations du génie chimique*. Technip (1976).
- [26] R.M. BARRER, *Diffusion in and through solids*. Cambridge University Press (1951).

- [27] C. BHUPESH, G. MONOBU & H. TSUTOMU, *Extraction of gringer oil with supercritical carbon dioxide : experimental and modeling*. American Chemical Society, n°35 (1996) pp-607-612
- [28] S.M. WALLAS, *Chemical reaction engineering handbook*. Mc Graw Hill (1997) pp277-312.
- [29] M.E. DAVIS, *Numerical methods for engineering application*. John Wiley & Sons, New York (1981), pp74-76.
- [30] J.L. JARDIN, *Analyses algorithmes et programmes en pascal*. Dunod (1989), pp268-275.
- [31] V.G.JENSON & G.V. JEFFREYS, *Mathematical methods in chemical engineering*. Academic Press (1963).
- [32] H. BOUMAH RAT & A. GOURDIN, *Méthodes numériques appliquées*. OPU (1993).
- [33] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VEPTERLING & B.P. FLANERY, *Numerical recipies in Fortran*. Ed Cambridge University Press, 2ème édition, pp-670-680 (1992).