

M0001/04A

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie-Chimique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

MEMOIRE DE MAGISTER

Présentée par : M^{elle}. Bourenane Karima

Ingénieur d'Etat en Génie – Chimique

Pour l'obtention du grade de Magister en Génie-Chimique

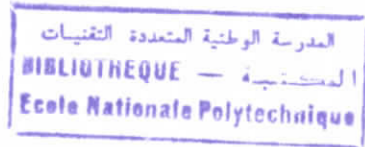
Thème :

**Contribution à l'étude cinétique
de l'extraction des essences des
graines de coriandre par le binaire éthanol-eau**

Soutenu publiquement en Janvier 2004, devant le jury composé par :

M C.E.Chitour	Professeur à l'E.N.P	Président
M ^{mc} R.Derriche	Maître de conférences à l'E.N.P	Examinatrice
M ^{mc} S.Haddoum	Chargé de cours à l'E.N.P	Examinatrice
M ^{elle} C.Boutekedjiret	Maître de conférences à l'E.N.P	Examinatrice
M ^{mc} S.Charchari	Maître de conférences à l'E.N.P	Rapporteur
M E.H.Benyoussef	Maître de conférences à l'E.N.P	Rapporteur

*** Dédicaces ***



A mes parents qui me sont très chers

A toute mon aimable famille qui m'a toujours soutenue tout au long de l'élaboration du présent mémoire, en particulier ma sœur Dalila et ses enfants Abd essalam et l'adorable Yasmine et son mari Slimane .

Une pensée à ma très chère grand-mère Fatima pour l'immense amour qu'elle nous manifestait

A mon oncle Rabah pour son aide précieuse et que je ne saurai remercier jamais assez.

A la mémoire de mon ami Mouafki Kamel, que Dieu l'accueille dans son vaste paradis

A mes amis(e) : Isma, Mounia, Wassila, Ghania, Halim, Missoum, Djamel, Kamel et Karim

A tous qui me sont chers, en signe de reconnaissance et de profonde affection

Karima



Remerciements



Ce travail a été réalisé au sein du groupe de recherche sur la valorisation des ressources végétales régionales du laboratoire des énergies fossiles, du département de génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger sous la direction de Madame S.Charchari et Monsieur E.H.Benyoussef.

Je tiens à remercier vivement mes promoteurs : Madame Charchari et Monsieur Benyoussef pour leurs conseils pertinents, leur dévouement et encouragements permanents.

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

Que Madame R.Derriche
Madame S.Haddoum
Melle C.Boutekedjiret ;

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

Mes remerciements vont également à Monsieur Keddad pour m'avoir accueilli dans son laboratoire du département de botanique de l'Institut National d'Agronomie d'El-Harrach, sans oublier Madame F.Benhasir, ingénieur dans ce laboratoire, pour sa gentillesse et son aide précieuse qu'elle m'a prodigué pour réaliser une partie de ce travail.

Je remercie tendrement mon oncle Monsieur Bourenane Rabah pour son immense aide dans l'accomplissement de ce travail

Aussi, je remercie tous mes enseignants qui m'ont suivi tout au long du cursus universitaire.

Mes remerciements vont également aux bibliothécaires, je cite parmi eux : Krimo, Djamel, Toufik, pour leurs gentillesse et serviabilité qui m'ont facilité la recherche documentaire.

Enfin, je remercie avec vivacité, mes amis(e) pour m'avoir soutenue, encouragé et aidé.

ملخص

مساهمة في الدراسة الحركية لاستخلاص زيوت بذور الكسبرة بواسطة الثنائي إيثانول - ماء

هذا العمل هو عبارة عن نتائج بحث في حركية استخلاص زيوت بذور الكسبرة بواسطة الخليط الثنائي المتكون من الإيثانول و الماء. عملية الاستخلاص عن طريق الحمولة المبعثرة سمحت بمتابعة تزايد تركيز المستخلص في السائل بدلالة الزمن . من أجل إيجاد معادلات للمنحنيات الحركية و ربط ثوابتها بتركيز الثنائي إيثانول-ماء. الاستخلاص الكامل للبذور باستعمال بطريقة المهد الثابت سمح بتحديد التركيز الأولي للمستخلص في بذور الكسبرة. هذه النتائج التجريبية استعملت في تمهيط نقل المادة في الهيكل صلب-سائل المدروس و ذلك بواسطة الدالة الحركية.

الكلمات الأساسية الكسبرة, ثنائي إيثانول- ماء, استخلاص : صلب- سائل, دالة حركية.

Résumé

Contribution à l'étude cinétique de l'extraction des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol-eau

Ce travail présente les résultats d'une recherche menée sur la cinétique d'extraction des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol - eau. L'extraction en charge dispersée a permis de suivre l'évolution de la concentration de l'extrait dans la phase liquide, en fonction du temps, pour différentes concentrations du binaire, d'établir les équations des courbes cinétiques, de corréler les coefficients de ces équations et d'apprécier la contribution de chacun des constituants du binaire.

L'épuisement total des graines par percolation a donné accès à la concentration initiale de l'extrait dans la phase solide.

L'ensemble des données expérimentales a été utilisé pour la modélisation du transfert de matière, dans le système solide-liquide étudié, à l'aide de la fonction cinétique.

Mots clés: Coriandrum sativum .L, binaire : éthanol-eau, extraction solide-liquide, fonction cinétique.

Abstract

Contribution to the kinetic study of the essence coriander seeds extraction by the binary mixtures: water-ethanol

This work present the results of a research carried on the basis of study the extraction of the essence of coriander seeds by the binary ethanol-water. The dispersed load extraction allowed us to follow the evolution of the concentration of the extract in liquid phase, to time function, for different concentrations of this binary; and establishes the different equations of the kinetic curves and correlates the coefficients of those equations and appreciates the contribution of each constituent of this binary.

The total run out of the seeds by percolation gave the access to the initial concentration of the extract in the solid phase.

The set of the experimental elements have been used in the modelling of mass transfer in the solid-liquid system studied, using the kinetic function.

Key words: Coriander, binary ethanol-water, extraction solid-liquid, kinetic function

Introduction	1
CHAPITRE I : La matière végétale : La coriandre	
I.1. Historique et description	2
I.2. Utilisation	5
I.3. Travaux antérieurs	5
CHAPITRE II : L'extraction solide-liquide	
II.1. Aspects théoriques	7
II.1.1. Définitions	7
II.1.2. Processus de transfert de matière	8
II.1.3. Facteurs intervenant dans l'extraction solide-liquide	9
II.1.3.1. Nature et état du solide et du soluté	10
II.1.3.2. Nature du solvant	10
II.1.3.3. Température	11
II.1.3.4. Degré d'agitation	11
II.1.3.5. Taux de solvant (hydromodule)	11
II.2. Système solide-liquide étudié	12
II.2.1. La phase solide	12
II.2.1.1. Diamètre moyen et sphéricité des graines de coriandre	12
II.2.1.2. Taux d'humidité	13
II.2.2. La phase liquide	13
II.2.3. Le soluté	13

II.3. Extraction des essences des graines de coriandre en charge dispersée	14
II.3.1. Description de l'appareillage	14
II.3.2. Protocole expérimental	14
II.3.3. Etude de la cinétique d'extraction	16
II.3.3.1. Estimation de l'erreur expérimentale	18
II.3.3.2. Interprétation des courbes cinétiques	19
II.3.4. Evaluation de la contribution de chacun des constituants du binaire	22
II.3.5. Etude microscopique de la graine de coriandre	27
II.4. Extraction de l'essence des graines de coriandre en lit fixe avec circulation continue du solvant par percolation	29
II.4.1. Description de l'appareillage	29
II.4.2. Protocole expérimental	31
II.4.3. Détermination de la teneur initiale du soluté dans la phase solide	31

CHAPITRE III : Contribution à la modélisation du transfert de matière solide- liquide lors de l'extraction des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol eau

Introduction	32
III.1. Notions théoriques sur la diffusion	33
III.1.1. Théories et modèles de transfert de matière	34
III.1.1.1. Théorie du double film	34
III.1.1.2. Théorie de la pénétration	34
III.1.1.2.1. Modèle de Higbie	34
III.1.1.2.2. Modèle du renouvellement de la surface	35
III.1.2. Mécanismes de diffusion	35
III.1.2.1. Mécanisme de type diffusionnel	35
III.1.2.2. Mécanisme de type capillaire	36
III.1.2.3. Diffusion dans les solides poreux	36

Figure (I .1) : Vue générale de la plante de coriandre et de sa graine.....3

Figure (I .2) : Fruit de coriandre.
A:Vue générale, B: Coupe transversale, C : Structure anatomique 4

Figure (II.1) : Répartition des diamètres moyens des graines de coriandre.....12

Figure (II.2) : Appareillage de l'extraction en charge dispersée..... 15

Figure (II.3) : Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol eau (90%-99.6%). Evolution de la concentration dans la phase liquide $C_1(t)$ en fonction du temps.....16

Figure (II.4) : Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol eau (0-75%). Evolution de la concentration dans la phase liquide $C_1(t)$ en fonction du temps...17

Figure (II.5) : Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol eau. Essais répétitifs de l'évolution de la concentration dans la phase liquide $C_1(t)$ en fonction du temps pour l'éthanol à 94.08%18

Figure (II.6) : Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol eau (90%-99,6%). Courbe cinétique relative aux points expérimentaux.19

Figure (II.7) : Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol eau (0-75%). Courbe cinétique relative aux points expérimentaux.....20

Figure (II.8) : Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol eau. Evolution de la concentration de l'extrait dans la phase liquide, $C_1(t)$, pour les concentrations : 75%, 50%, 0% en fonction du temps réduit.21

Figure (II.9) : Courbe cinétique d'extraction en charge dispersée pour le binaire : 98,5%éthanol, 1,5% eau22

Figure (III.3) : Variation du paramètre B en fonction de la concentration en eau dans le binaire allant de 4.42% jusqu'à 100%.....	39
Figure (III.4) : Variation du paramètre b en fonction de la concentration en eau dans le binaire allant de 4.42% jusqu'à 100%.....	39
Figure (III.5) : Evolution de la concentration en extrait obtenue expérimentalement et calculée à l'aide des valeurs corrélées de A,B et b pour une concentration d'eau de 4,42% dans le binaire.....	41
Figure (III.6) : Evolution de la concentration en extrait obtenue expérimentalement et calculée à l'aide des valeurs corrélées de A, B et b pour une concentration d'eau de 5,92% dans le binaire.....	41
Figure (III.7) : Evolution de la concentration en extrait obtenue expérimentalement et calculée à l'aide des valeurs corrélées de A, B et b pour une concentration d'eau de 25% dans le binaire.....	42
Figure (III.8) : Evolution de la concentration en extrait obtenue expérimentalement et calculée à l'aide des valeurs corrélées de A, B et b pour une concentration de 75% d'eau dans le binaire....	42
Figure (III.9) : Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire : éthanol eau. Variation du temps d'équilibre t_c en fonction de la teneur en eau dans le binaire.....	49
Figure (III.10) : Evolution de la fonction cinétique γ en fonction du temps relatif, t_r pour différentes concentrations du binaire éthanol-eau.....	51
Figure (III.11) : Evolutions de la concentration du soluté dans la phase liquide obtenue expérimentalement et calculée à partir de la fonction cinétique.....	53

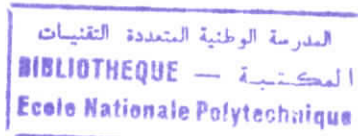


Tableau 1 : Composition et propriétés des binaires utilisés.....	13
Tableau 2 : Equations des courbes cinétiques.....	37
Tableau 3 : Equations des courbes cinétiques calculées à partir des corrélations de A, B et b pour différentes concentrations en eau.....	47
Tableau 4 : Temps d'équilibre pour différentes concentrations du binaire.....	48
Tableau 5 : Concentrations initiales du soluté dans le solide pour différents solvants d'extraction utilisés.....	50

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

La section transversale du fruit de coriandre est présentée sur la figure 1.2

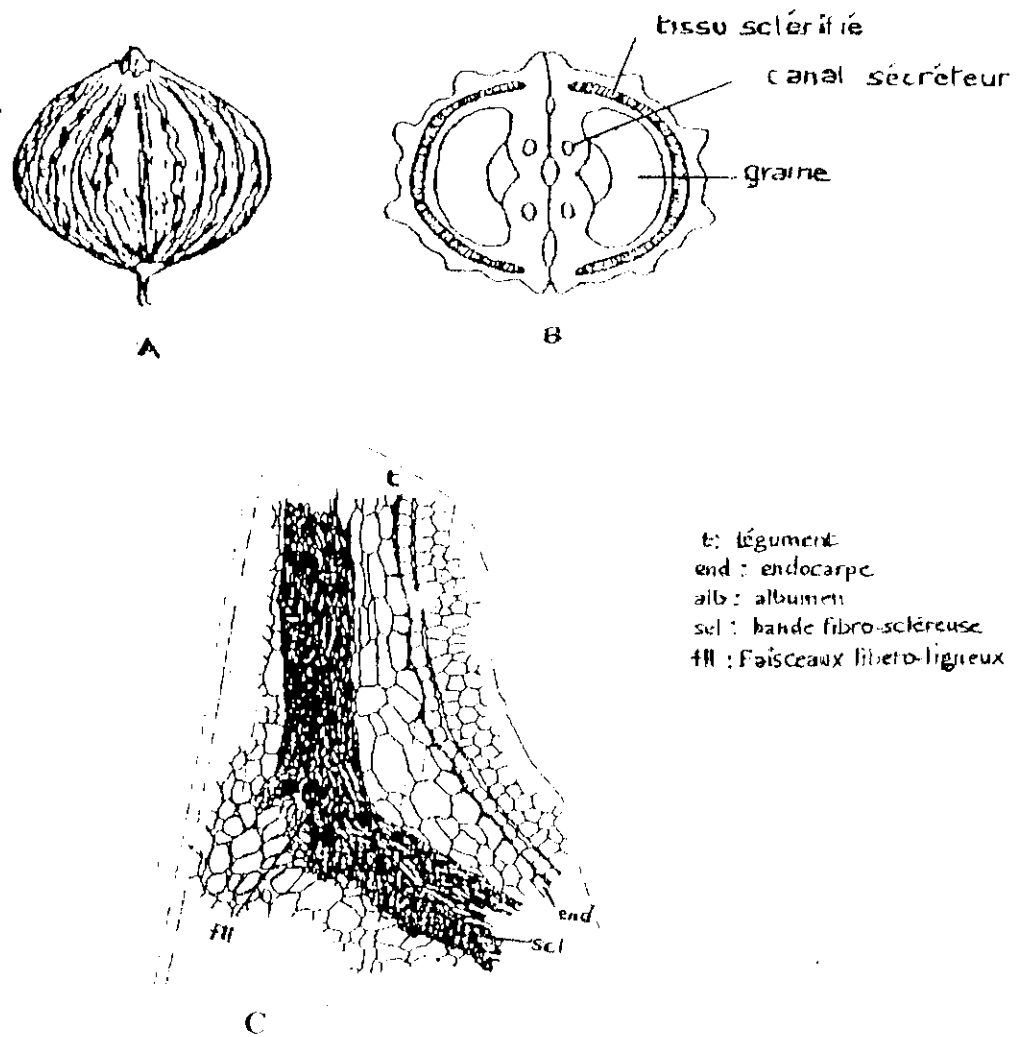


Figure 1.2 : Fruit de coriandre

A : Vue générale, B : Coupe transversale, C : Structure anatomique

La graine est réniforme et présente sur le milieu de sa face concave une proéminence de chaque côté de laquelle sont symétriquement placés deux larges canaux sécréteurs [4,5]

De forme circulaire, le fruit possède, dans le péricarpe, une assise plus au moins large de tissus lignifiés, formés de cellules fibreuses à parois épaisses comme le montre la figure 1.2

I-2- Utilisation

Que ce soit pour ses feuilles ou ses graines, la coriandre est indispensable en cuisine. Les orientaux l'utilisent en cuisine aussi couramment que les occidentaux utilisent le persil. Dans l'Europe antique, en Amérique du Sud, en Inde et en Chine on l'utilisait aussi bien en cuisine qu'en médecine. En Algérie, on l'utilise surtout dans la « chorba » en mettant une botte bien fraîche. Les graines sont utilisées avec parcimonie dans les salades, du fait de leur amertume [6-8]

Les fruits de coriandre présentent un intérêt médicinal. Bien que leur teneur en huile essentielle reste très limitée, environ 1%, les graines doivent leur effet antispasmodique au linalol[9]. Cet alcool monoterpénique est aussi utilisé en industrie du parfum, en particulier dans les eaux de toilette pour hommes. A grande échelle, celui-ci est utilisé pour produire de la vitamine E1. Les akènes contiennent aussi des lipides, des albumines, des tanins, de la pectine, des sucres et de la vitamine C[10].

Les graines sont employées pures ou en mélange pour préparer des tisanes carminatives et digestives à effet sédatif sur le système nerveux. Les feuilles et les graines crues combattent indigestion et les douleurs d'estomac [7, 9,11]

I-3-Travaux antérieurs

L'huile essentielle de coriandre est largement utilisée dans l'industrie alimentaire, celle du parfum et du tabac. Ceci a donné lieu à plusieurs études [12-15], signalant la présence dans l'huile essentielle des graines de coriandre, du **linalol** en proportions élevées, allant de 69% à 75%. Cette proportion dépasse même 83% dans l'extrait des graines traitées au CO₂ [16].

Des travaux menés sur la composition chimique de l'huile essentielle du *Coriandrum sativum* à différents stades de sa maturité ont montré que le degré de maturité des graines de coriandre est un paramètre déterminant pour le rendement et la qualité de l'huile essentielle et le linalol s'accumule progressivement dans les fruits au fur et à mesure de leur maturation [17].

D'autres travaux [18-20] ont concerné, la comparaison des compositions des huiles essentielles des graines de coriandre provenant de différentes régions géographiques. L'ensemble de ces travaux rapporte que la composition de l'huile essentielle est relativement peu affectée par le lieu de végétation de la coriandre.

Des travaux très récents, réalisés au département de Génie-chimique de l'École Nationale Polytechnique d'Alger, ont concerné l'étude histologique de la graine de coriandre [21] et ont confirmé le fait que son huile essentielle se trouve dans des dépôts endogènes. Par ailleurs, certains de ces travaux se sont intéressés à l'extraction des essences des graines de coriandre par différents solvants, à savoir, le méthanol [22-27], le diméthylsulfoxyde(D.M.S.O), l'hexane [21,26] et une coupe pétrolière : essence légère (45-75) SRA à tendance hexano-pentanique[28].

L'extraction par le méthanol a été effectuée par deux procédés : l'extraction en charge dispersée et l'extraction en lit fixe avec circulation continue de solvant en boucle fermée et l'influence de différents paramètres tels que : l'hydromodule, le taux d'humidité, la granulométrie, la durée d'extraction ...de ces procédés sur le rendement en essences a été étudié [22-24,27]. Ces travaux axés sur l'étude de la cinétique d'évolution du rendement en extrait en fonction du temps, ont permis de modéliser le transfert de matière lors de l'extraction solide-liquide et d'estimer le coefficient de diffusion.

La composition de la fraction volatile des extraits des graines de coriandre par différents solvants a fait l'objet de travaux récents [25, 26,29]. Les résultats obtenus montrent que les constituants de l'huile essentielle en général et le linalol en particulier sont extraits que par les solvants hydroxylés.

Chapitre II

L'extraction solide- liquide

Principaux symboles et notations utilisés dans le chapitre II

<i>Symbole</i>	<i>Unité</i>	<i>Définition de la grandeur</i>
C_0	Kg/Kg	Concentration initiale en extrait dans la phase solide
$C_{éth}$	%	Concentration en éthanol dans le binaire
C_{eau}	%	Concentration en eau dans le binaire
$C_l(t)$	Kg/m ³	Concentration du soluté dans la phase liquide
M	Kg	Masse de solide
T	°C	Température
T_{eb}	°C	Température d'ébullition
d_{20}^{20}	—	Densité
d_{moy}	mm	Diamètre moyen de la particule solide
h	m ³ /Kg	Hydromodule
t	mn	Temps
t_r	-----	Temps réduit
w	tr/mn	Vitesse d'agitation de la phase liquide
η_D^{20}	—	Indice de réfraction

II-1- Aspects théoriques

II-1-1-Définitions

L'extraction solide-liquide est l'opération fondamentale qui a pour but **d'extraire**, de **séparer** ou de **dissoudre**, par **immersion** dans un liquide ou par **arrosage** par un liquide, un ou plusieurs composants (solides ou liquides) contenus dans le 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 [30]

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 les hydrocarbures (hexane). Il est possible d'extraire à l'aide des solvants chlorés, du benzène ou du 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. Les huiles alimentaires sont retirées des graines oléagineuses (colza, soja, arachide) par pression puis extraction à l'hexane, les essences naturelles sont isolées des plantes (fleurs, racines, tiges) par les alcools ou par les corps gras et donnent des teintures, infusions ou pommades [30]

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 [30-31]

Quel que soient les constituants contenus dans le solide, ceux-ci ne sont jamais totalement insolubles dans un solvant donné et à côté du produit désiré, on entraîne souvent

d'autres produits. Il est donc impossible d'obtenir la séparation d'un seul constituant et ceci quel que soit le solvant utilisé [30]

L'extraction solide-liquide est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, contenant la matière à extraire, et une phase liquide, le solvant d'extraction, les constituants recherchés pouvant être soit le soluté, soit le résidu. L'extraction solide-liquide est régie par des phénomènes très complexes [30], que nous aurons à traiter un peu plus loin.

II-1-2- Processus de transfert de matière

L'extraction solide-liquide est réalisée, en principe, par contact intime du solide avec le solvant suivi d'une séparation mécanique de la solution et le solide. Toutefois, une certaine quantité de solution est retenue dans le solide, ce qui oblige parfois à procéder à des lavages ou à l'opération nommée désolvatisation consistant à chasser, par l'évaporation, le solvant retenu dans le résidu (séchage)[30,31]

Le transfert du soluté vers 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
- La diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse restante du solvant [32,33]

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. Vu la rapidité de cette étape, son influence sur la vitesse globale du processus peut être négligée. Une bonne agitation favorise

l'homogénéisation du mélange solvant-soluté et permet de réduire l'épaisseur de la couche du film entourant la particule solide.

En ce qui concerne la dissolution du soluté liquide, comme par exemple, l'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 [32]

Dans le cas typique de l'extraction des graines oléagineuses, le soluté est localisé dans des cellules végétales à paroi très peu perméables. Le cheminement du soluté à travers les parois des cellules est très lent. Le processus est régi par un phénomène de diffusion à travers une membrane appelé 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 [30]

De plus, l'extraction solide-liquide est influencée, à la fois par des paramètres thermodynamiques, tels la température, la pression, le débit...etc et par des paramètres cinétiques comme la durée de traitement, la vitesse de cheminement du solvant à l'intérieur de la matrice du solide...etc). Dans de nombreux cas, le soluté n'est pas distribué de façon homogène dans les pores du solide. En effet la fraction de l'extrait se trouvant au voisinage de la surface du solide est extraite en priorité, alors que l'extraction du reste de l'extrait est régie essentiellement par la diffusion dans le solide [31]

II-1-3- Facteurs intervenant dans l'extraction solide -liquide

La mise en œuvre de l'extraction par solvant est affectée par plusieurs facteurs, parmi lesquels, on cite :

II-1-3-1- Nature et état du solide et du soluté

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, le soluté 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, 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 végétale.

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'écaillés ou de flocons. Cette méthode conduit à la rupture des cellules qui abandonnent leur soluté par diffusion dans le solvant [30].

II-1-3-2- Nature du solvant

Le choix du solvant d'extraction doit tenir compte des caractères suivants [30] :

- Avoir un grand pouvoir de dissolution, pour extraire quasi totalement le soluté et de pouvoir opérer dans un volume réduit, afin de minimiser le plus possible la quantité du solvant utilisé.
- Volatile, pour être d'élimination facile après extraction.
- Non toxique et chimiquement inerte vis-à-vis des produits à extraire et des installations.
- Peu coûteux.

- Être sélectif.
- Avoir une température d'ébullition peu élevée, pour éviter toute dégradation des constituants thermolabiles et permettre de travailler à basse température durant tout le cycle d'extraction.

La grande majorité des solvants utilisés actuellement dans le domaine extractif ne peuvent répondre idéalement à ces critères, mis à part le dioxyde de carbone qui présente, dans des conditions dites critiques, un pouvoir de dissolution accru vis-à-vis des huiles essentielles [34,35]

II-1-3-3- Température

L'élévation de la température permet généralement l'accroissement de la solubilité et la diffusivité du soluté et la diminution de la viscosité de la solution. La température opératoire est limitée par les risques d'extraire des composés nuisibles, par les risques de dégradation thermique du soluté et par la sécurité de l'installation (risque d'incendie) [30].

II-1-3-4- Degré d'agitation

L'agitation mécanique des particules dans le solvant a un effet toujours favorable sur l'opération, car elle permet leur maintien en suspension, l'homogénéisation du milieu, et contribue à réduire la couche liquide entourant le solide [32].

II-1-3-5- Taux de solvant (hydromodule)

L'hydromodule, h , rapport entre le volume de solvant et la masse de solide à extraire, exprimé en m^3/Kg .

L'augmentation de l'hydromodule crée un gradient de concentration du soluté dans les deux phases, favorisant ainsi sa diffusion vers la phase liquide. Toutefois, au-delà de certaines valeurs, son influence est peu significative vu que dans ces conditions, la diffusion du soluté ne pourrait pas être freinée par une saturation de la phase liquide où un gradient de concentration insuffisant entre les deux phases [36].

II-2-Système solide-liquide étudié

II-2-1- La phase solide

La phase solide est constituée de graines de coriandre entières achetées sur le marché local et provenant de la région de Sétif, située à 300 km à l'est d'Alger. Dans le but d'utiliser des échantillons représentatifs de la population mère pour l'ensemble des essais d'extraction, nous avons effectué au préalable un échantillonnage du lot de graines selon la méthode d'usage [37]

II-2-1-1- Diamètre moyen et sphéricité des graines de coriandre

Nous avons procédé à l'estimation du diamètre moyen de 100 graines, à l'aide d'un pied à coulisse digital, et ce dans les deux directions orthogonales. Les résultats de ces mesures sont donnés en annexe 2

Ces résultats montrent une faible variation, l'écart type moyen dans les deux directions orthogonales de la graine étant de 0,286. Ceci nous permet d'assimiler les graines à des sphères de diamètre moyen de 3,65mm, comme le montre la figure (II.1) représentant la distribution des diamètres

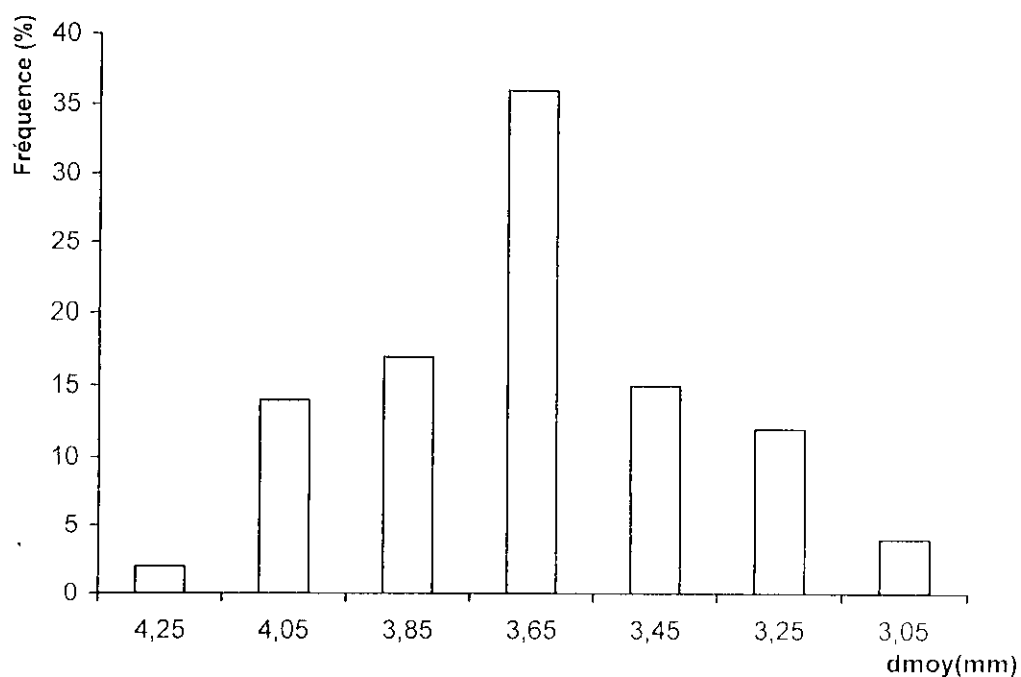


Figure (II.1) : Répartition des diamètres moyens des graines de coriandre

II-2-1-2- Taux d'humidité

Le taux d'humidité de ces graines a été déterminé par la méthode de Dean et Stark citée en annexe 1 et a été évalué à 10.8% [38]

II-2-2- La phase liquide

Les travaux antérieurs menés sur l'extraction des essences des graines de coriandre par le méthanol, ont montré que l'augmentation du taux d'humidité des graines améliore le rendement en extrait [27]. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser comme solvant, des solutions aqueuses d'alcool.

L'éthanol a été préféré au méthanol vu la toxicité de ce dernier.

La phase liquide est constituée du mélange binaire, éthanol-eau, de différentes concentrations. Notons que nous les avons caractérisé par la mesure de leurs densités et pour certaines de leurs indices de réfractions. Le tableau 1 regroupe les compositions des binaires utilisées et leurs propriétés.

Tableau 1 : Composition et propriétés des binaires utilisés

Composition massique, %		propriétés	
En éthanol	En eau	Densité, d_{20}^{20}	Indice de réfraction, n_D^{20}
Céth	Ceau		
99,6	0,4	0,7905	1,3611
98,5	1,5	0,7911	-----
95,58	4,42	0,8025	-----
94,08	5,92	0,8068	-----
90	10	0,8179	1,3630
75	25	0,8556	1,3615
50	50	0,9138	1,3610
25	75	0,9616	-----
0	100	0,9982	1,3333

Rappelons que la composition 95,58% éthanol, 4,42% en eau correspond à l'azéotrope formé dans le cas du binaire éthanol eau.

II-2-3- Le soluté

Le soluté représente l'extrait récupéré après évaporation du solvant. Il renferme les constituants de l'huile essentielle des graines de coriandre, mais aussi d'autres produits.

II-3- Extraction des essences des graines de coriandre en charge dispersée

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

Cette opération a été utilisée afin de recueillir des données relatives à la cinétique d'extraction

II-3-1- Description de l'appareillage

Le dispositif expérimental utilisé lors de nos essais d'extraction en charge dispersée est schématisé sur la figure II.2. Il est composé d'une plaque d'agitation magnétique, d'un bain thermostaté où est placé un ballon à deux cols muni d'un barreau magnétique. Le premier col supporte un réfrigérant à reflux, tandis que le second sert à effectuer des prélèvements, à l'aide d'une seringue, des fractions de la phase liquide au cours de l'extraction.

II-3-2-Protocole expérimental

L'ensemble des essais d'extraction en charge dispersée des graines de coriandre par le mélange binaire éthanol-eau de différentes concentrations a été effectué à 25 °C avec une vitesse d'agitation de 500tr/mn et un hydromodule de 0.003m³/kg (300ml de solvant pour 100g de matière végétale).

La durée d'extraction a été fixée à 240mn. Nous avons essayé de prélever les plus faibles volumes de solution possible pour ne pas perturber le système. Ainsi, des prélèvements de 5ml ont été effectués durant la première demi-heure d'extraction (la solution est diluée), pour la suite nous avons réduit le volume à 2ml, vu que la solution est de plus en plus concentrée. Notons que l'ensemble des prélèvements se traduit par une variation d'hydromodule de 6%.

Les fractions de la phase liquide prélevées sont laissées à l'air libre et à température ambiante jusqu'à évaporation totale du solvant. La concentration $C_l(t)$ du solute dans la phase liquide a été déterminée à partir de sa masse dans chaque fraction prélevée rapportée au volume de celle-ci et exprimée en Kg/m³

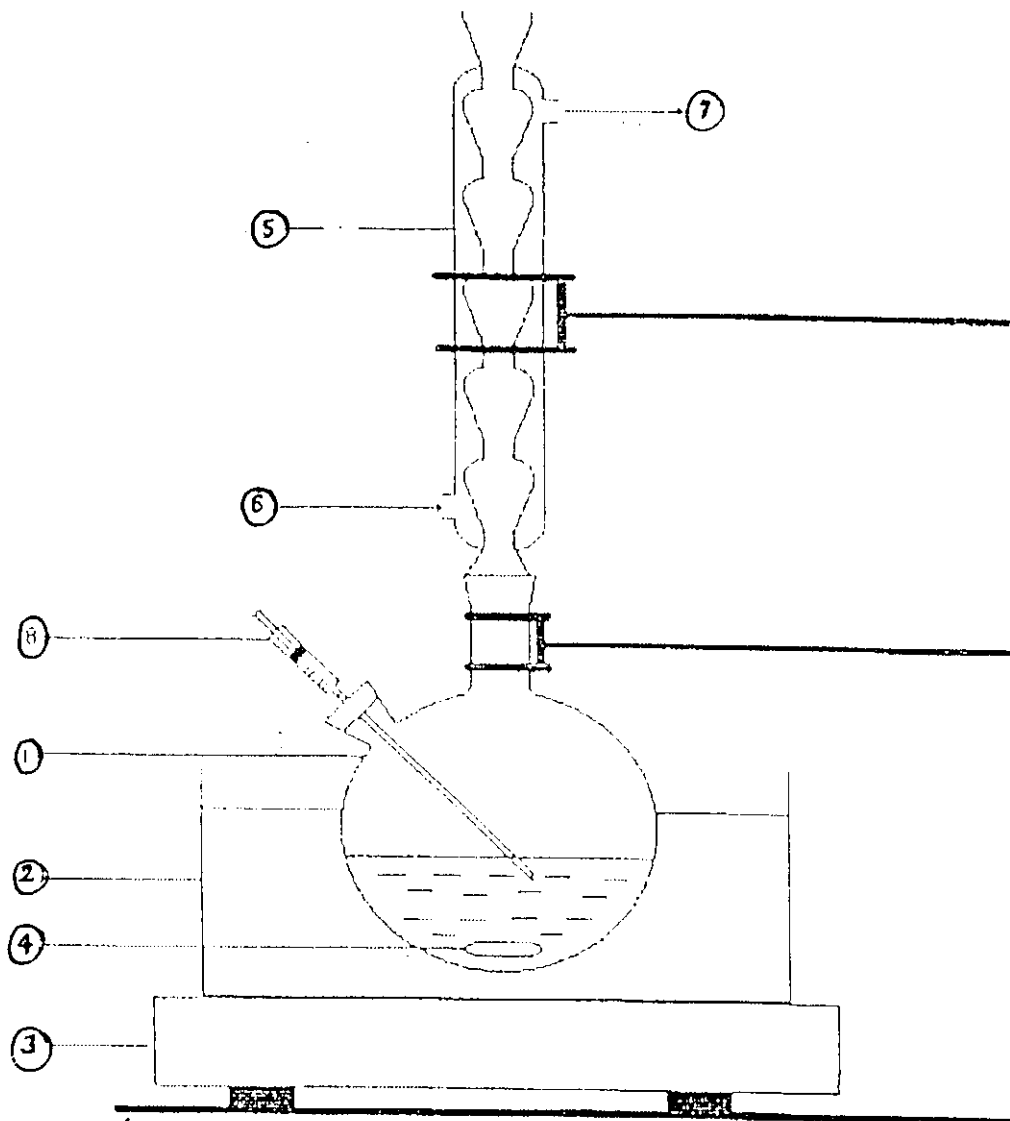


Figure (II.2) : Appareillage de l'extraction en charge dispersée

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

II-3-3- Etude de la cinétique d'extraction

Les résultats de l'extraction en charge dispersée ont permis de suivre l'évolution de la concentration en extrait, en fonction du temps. Ces évolutions sont présentées sur les figures II.3 et II.4.

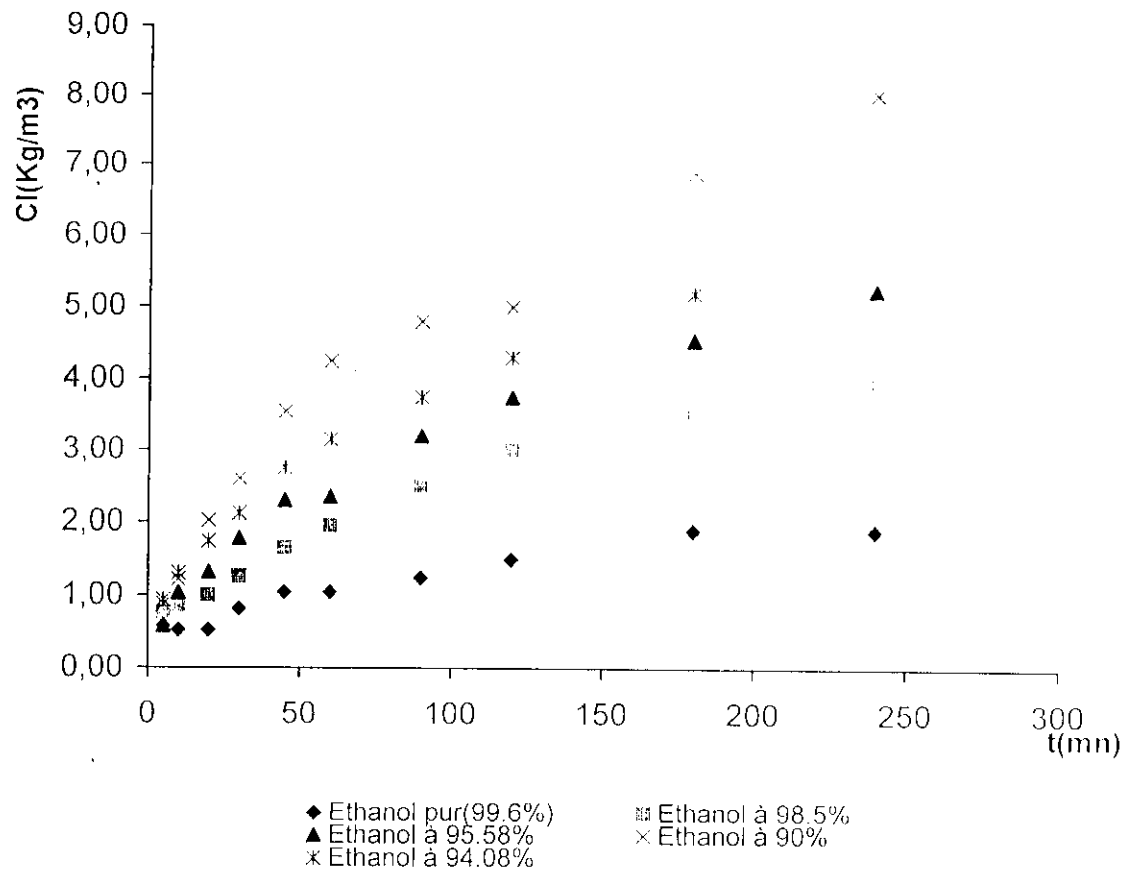
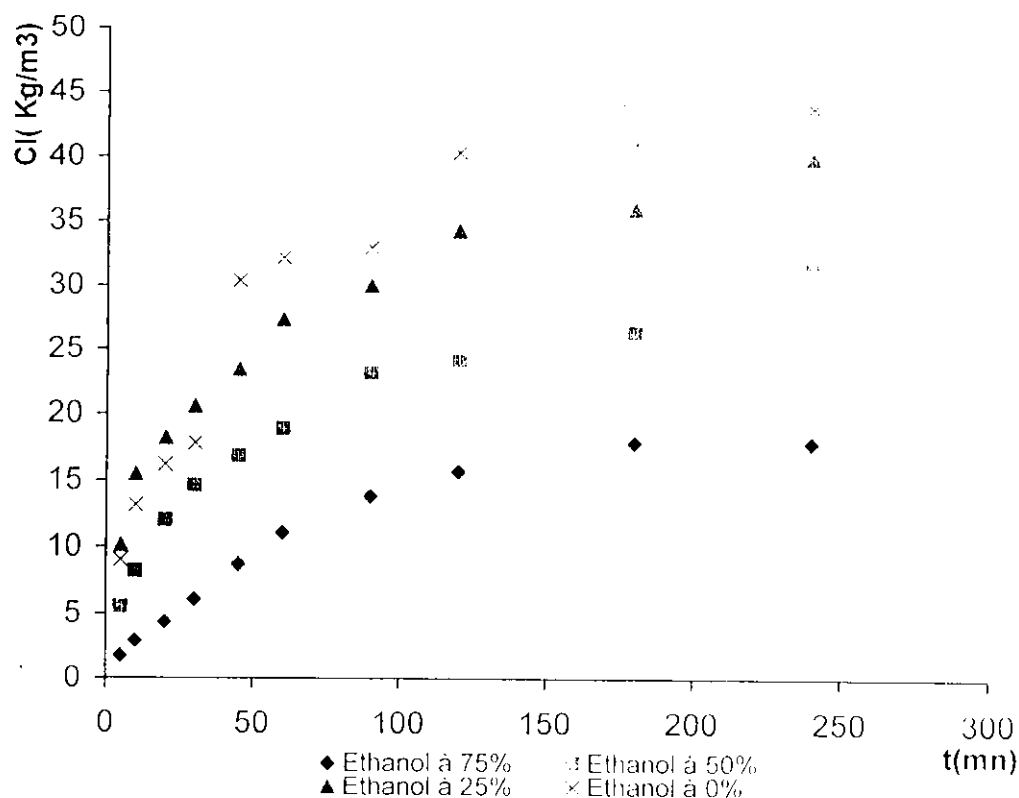


Figure (II.3): Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol-eau (90%-99,6%). Evolution de la concentration dans la phase liquide $Cl(t)$ en fonction du temps



Figure(II.4):Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol-eau (0-75%).Evolution de la concentration de l'extrait dans la phase liquide $Cl(t)$ en fonction du temps

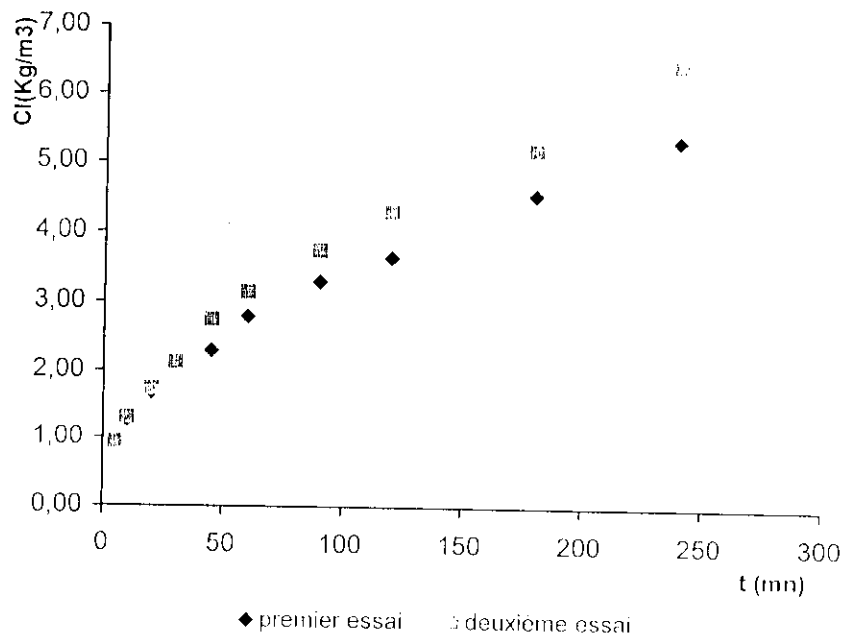
Nous avons classé ces évolutions en deux familles, à savoir : l'extraction avec des binaires riches en éthanol (90-99,6%) et celles relatives aux concentrations en éthanol plus faibles (0-75%). Cette répartition est basée sur le fait que les concentrations en soluté dans les deux cas sont loin d'être comparables, du moment que la concentration du soluté dans la phase liquide, atteinte au terme de 240mn, varie entre $1,90\text{Kg/m}^3$ et $8,05\text{Kg/m}^3$ dans la première famille représentée sur la figure(II-3), alors qu'elle est comprise entre $17,90\text{Kg/m}^3$ et $43,95\text{Kg/m}^3$ dans la deuxième famille représentée sur la figure (II-4)

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la teneur en eau dans le binaire provoque une augmentation de la concentration du soluté dans la phase liquide. Notons que cette appréciation est purement quantitative et que les différents solvants d'extraction pourraient concerner des familles de produits différentes contenues dans la graine.

II-3-3-1-Estimation de l'erreur expérimentale

Afin d'évaluer l'erreur expérimentale, nous avons refait, dans les mêmes conditions opératoires ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $h = 0.003\text{m}^3/\text{Kg}$, $w = 500\text{tr}/\text{mn}$), l'essai d'extraction en charge dispersée avec le binaire de concentration en éthanol de 94,08%

Les évolutions de la concentration en soluté dans la phase liquide en fonction du temps pour les essais répétitifs sont présentées sur la figure II.5 suivante :

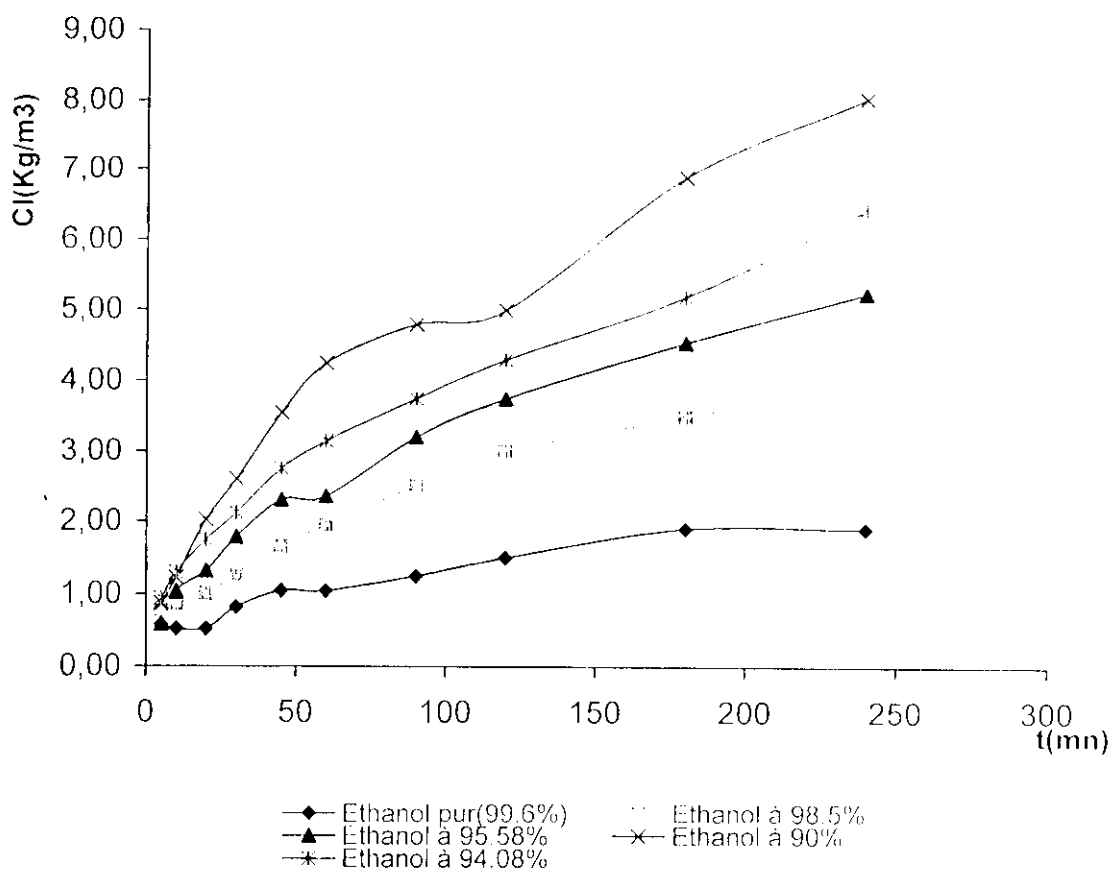


Figure(II.5):Extraction en charge dispersée de l'essence des graines de coriandre par le binaire éthanol-eau.Essais répétitifs de l'évolution de la concentration dans la phase liquide $C_l(t)$ en fonction du temps pour l'éthanol à 94.08%

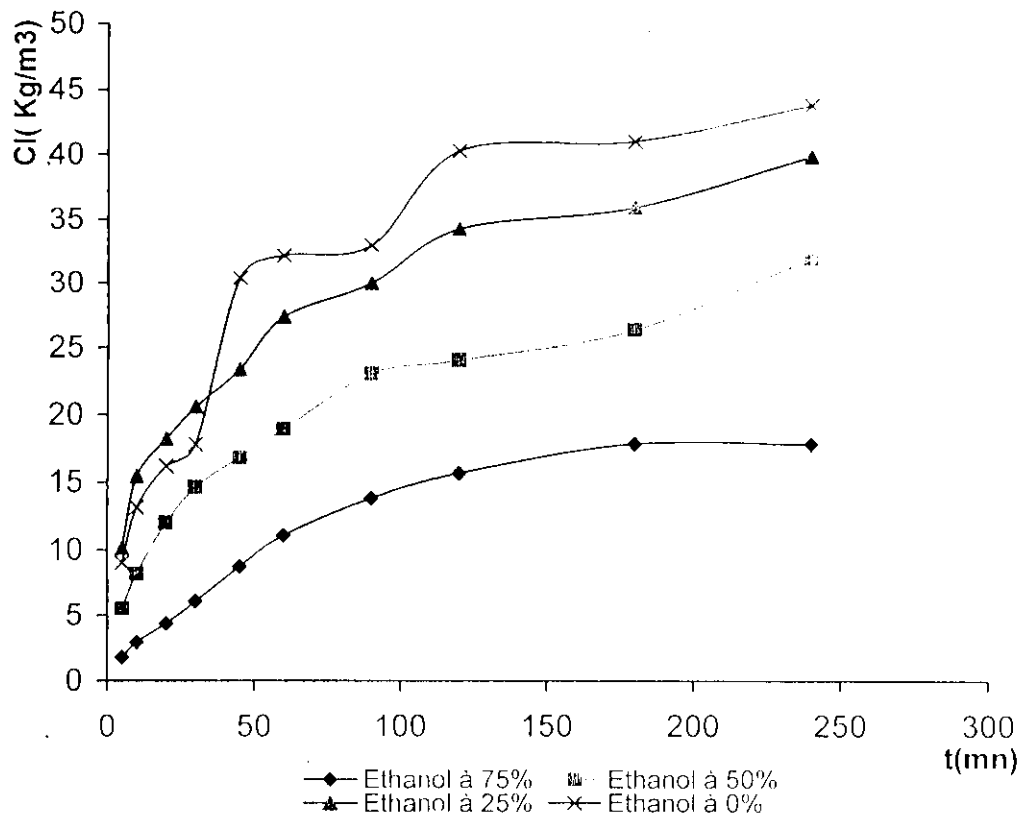
L'erreur expérimentale a été déterminée comme étant l'écart relatif maximal entre les points expérimentaux et évaluée à 10%.

II-3-3-2- Interprétation des courbes cinétiques

Sur les deux figures qui suivent, nous présentons les courbes cinétiques relatives aux points expérimentaux, obtenus avec différentes compositions du binaire

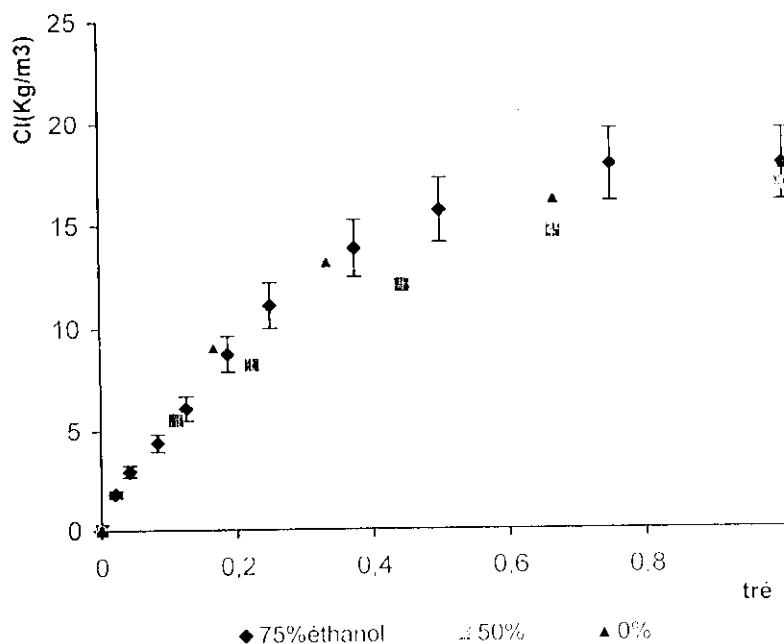


Figure(II.6):Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol-eau(90%-99,6%).Courbe cinétique relative aux points expérimentaux



Figure(II.7):Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol-eau (0-75%).Courbe cinétique relative aux points expérimentaux

L'examen de ces courbes montre l'existence de paliers intermédiaires qui pourraient correspondre à des cinétiques s'effectuant en plusieurs étapes. Notons que le temps d'apparition du premier palier semble être influencé par la composition du solvant d'extraction. En effet, pour le binaire à 75% en éthanol, ce palier apparaît à environ 240mn alors que cette durée est de 45mn pour le binaire à 50% en éthanol et de 30mn pour l'eau pure (figure (II.7)). Ce comportement laisse supposer que la vitesse d'extraction est influencée par la composition du binaire. Pour conforter cette hypothèse, nous avons tracé sur un même graphique les évolutions de la concentration en soluté dans la phase liquide, précédant l'apparition du premier palier, en fonction du temps réduit, pour les binaires de concentration en éthanol de 0%,50% et 75%. Ces évolutions sont présentées sur la figure (II.8)



Figure(II.8):Extraction en charge dispersée de l'essence des graines de coriandre par le binaire:éthanol-eau.Evolution de la concentration de l'extrait dans la phase liquide C_l pour les concentration:75%.50%.0% en fonction du temps réduit

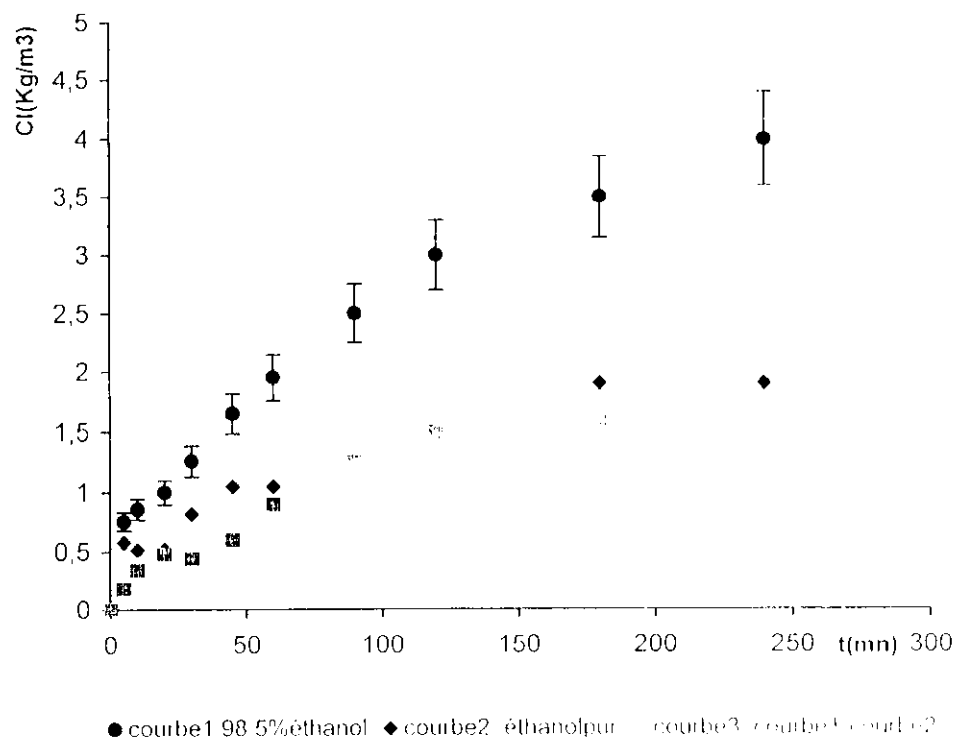
Pour chacun des trois essais, nous nous sommes intéressé à l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction de la durée d'extraction précédant l'apparition du premier palier. Aussi nous avons rapporté dans chaque cas le temps d'extraction au temps d'apparition du premier palier pour déterminer ainsi le temps réduit allant de 0 à 1.

Aux erreurs d'expérience près, les évolutions obtenues sont comparables et laissent supposer que le palier obtenu à 240 minutes dans le cas du binaire à 75% en éthanol correspond au palier observé à 45 minutes pour une composition du binaire à 50% en éthanol et à 30 minutes pour l'extraction à l'eau pure.

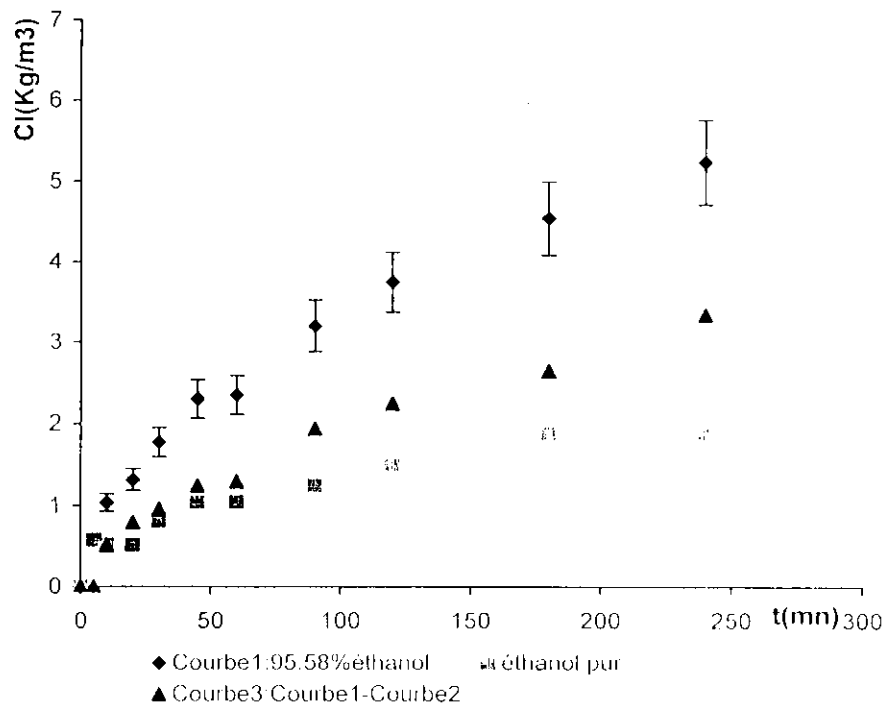
Ce résultat laisse supposer que le processus est accéléré lorsque la teneur en eau dans le binaire augmente.

II.3.4. Evaluation de la contribution de chacun des constituants du binaire

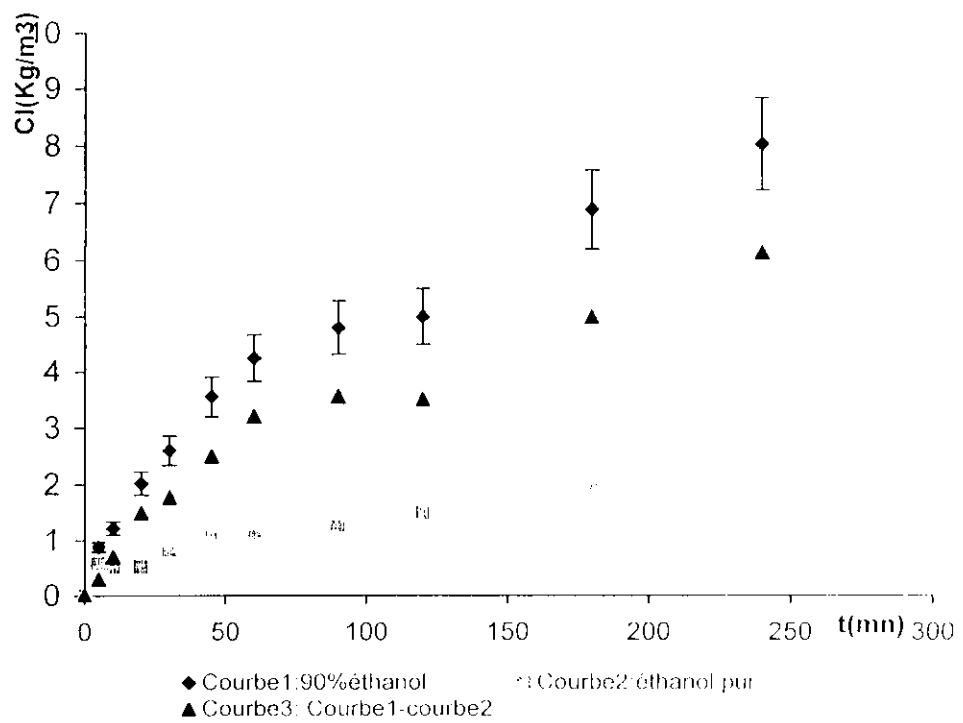
Afin d'avoir une idée sur la contribution de chacun des constituants du binaire, nous avons tracé sur les figures (II.9-II.15) les courbes traduisant l'évolution de la concentration du soluté dans la phase liquide en fonction du temps pour le binaire considéré et pour l'éthanol pur, ainsi que la courbe résultante de la soustraction point par point de ces deux courbes.



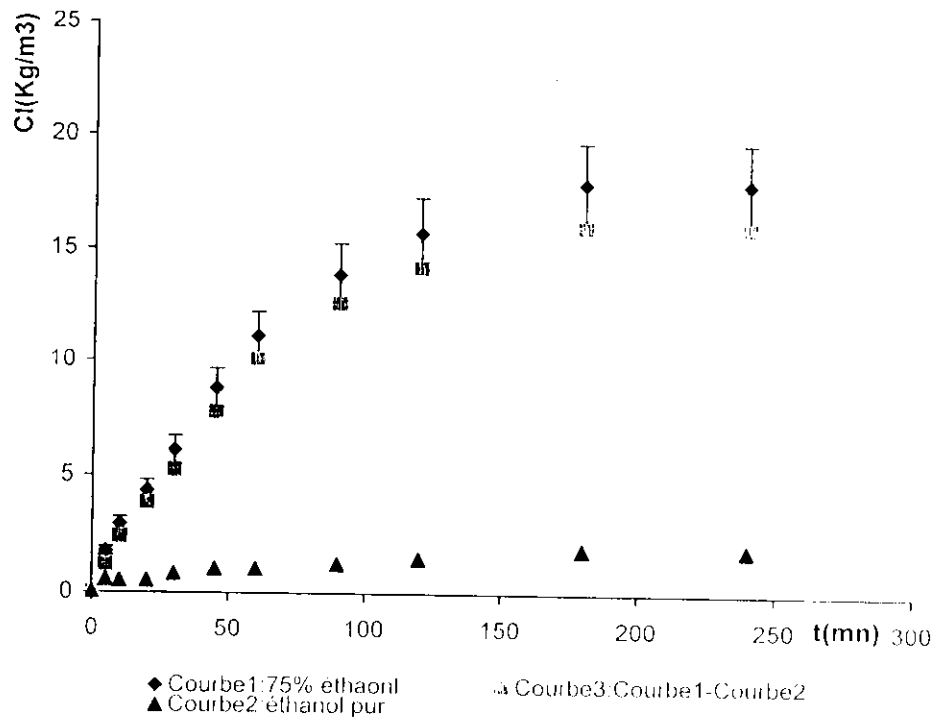
Figure(II.9): Courbe d'extraction en charge dispersée pour le binaire: 98,5% éthanol-1,5% eau



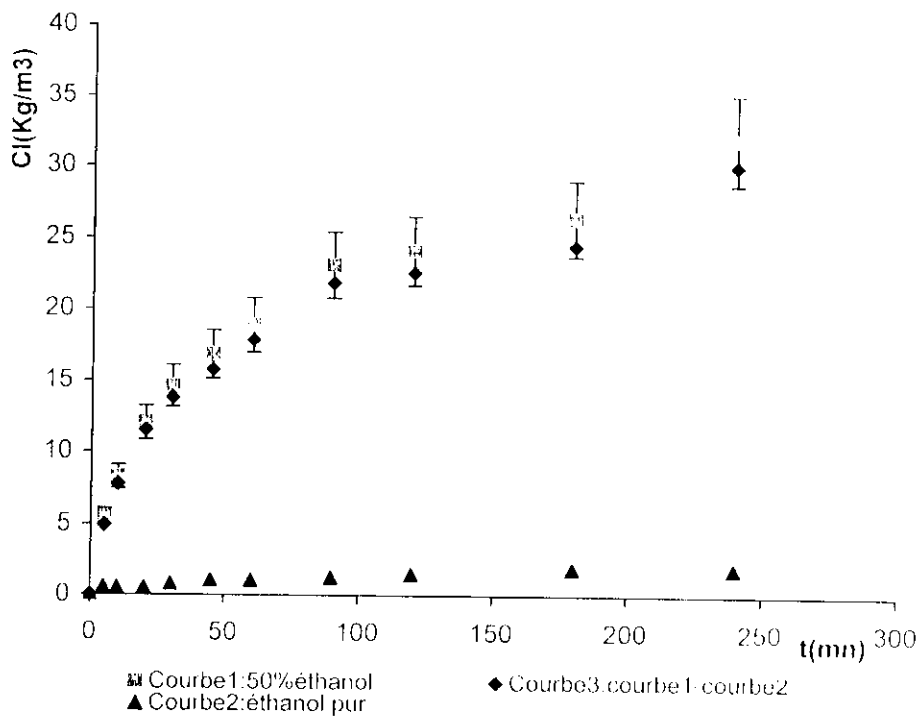
Figure(II.10): Courbe d'extraction en charge dispersée pour le binaire :95.58éthanol-4,42eau



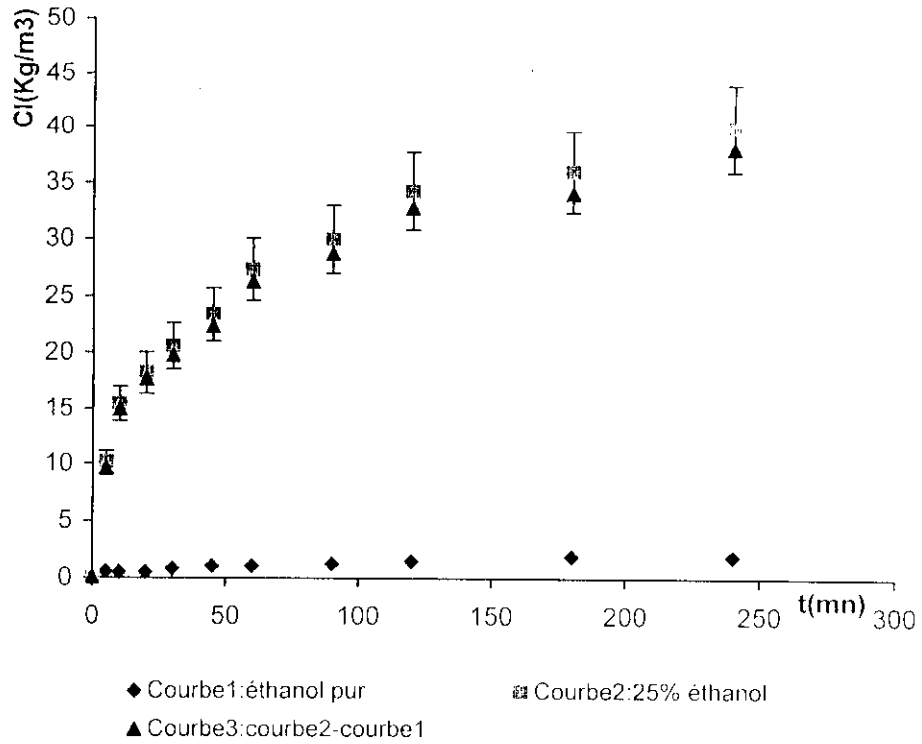
Figure(II.11): Courbe d'extraction en charge dispersée pour le binaire:90%éthanol-10%eau



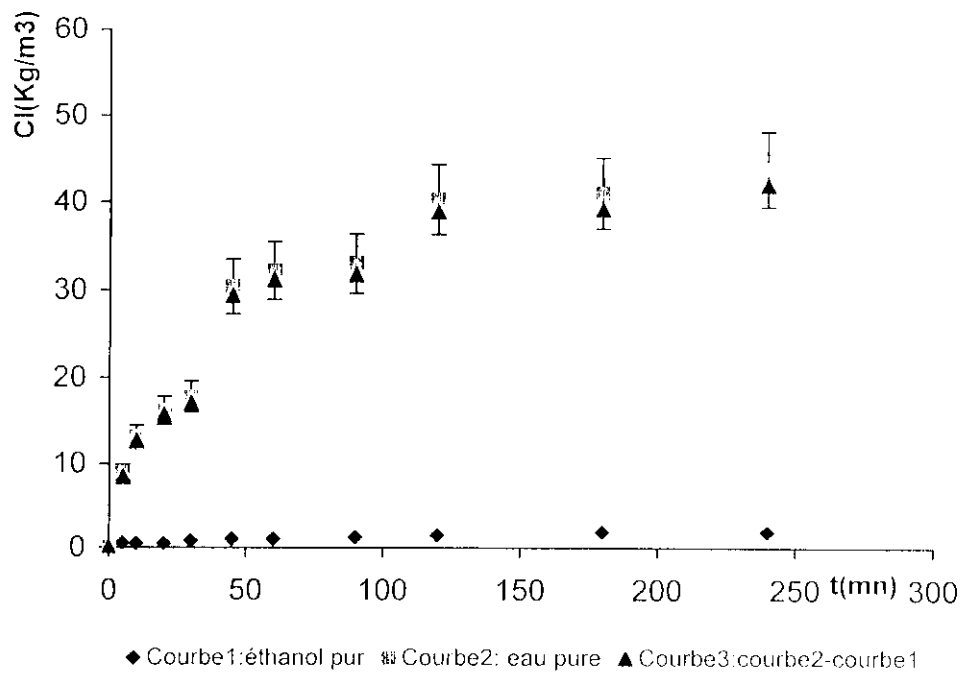
Figure(II.12): Courbe d'extraction en charge dispersée pour le binaire: 75% éthanol-25% eau



Figure(II.13): Courbe d'extraction en charge dispersée pour le binaire: 50% éthanol-50% eau



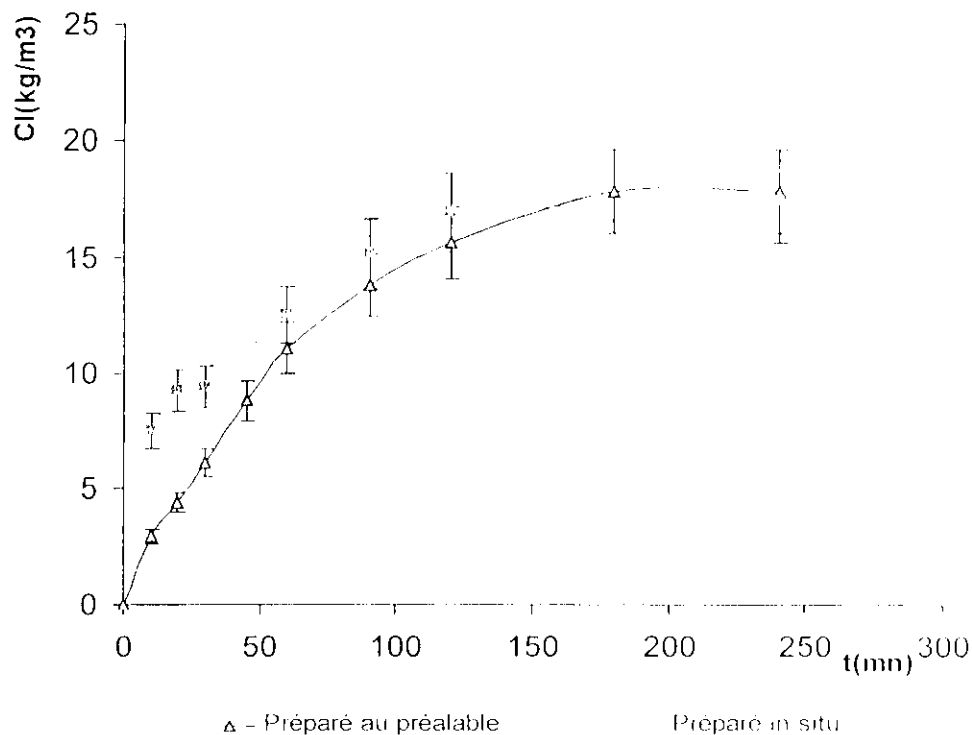
Figure(II.14): Courbe d'extraction en charge dispersée pour le binaire:25%éthanol-75%eau



Figure(II.15): Courbe d'extraction en charge dispersée pour l'eau pure

Nous constatons sur ces graphes que la contribution de l'éthanol est significative pour les binaires de teneur en éthanol allant de 90 à 98.5%. Cependant, nous remarquons que cette contribution est négligeable (inférieur à l'erreur expérimentale) pour des teneurs en éthanol allant de 0 à 75%

Par ailleurs, et pour mieux apprécier l'influence de chacun des constituants du mélange binaire, nous avons imaginé un protocole opératoire permettant de décaler l'action de chacun de ses constituants dans le temps. A cet effet, nous nous sommes placés dans les conditions de l'essai réalisé avec le mélange, contenant 75% d'éthanol, mais en mettant d'abord la matière végétale en contact avec le volume d'eau correspondant pendant 10 minutes et ensuite, nous avons rajouté le volume d'éthanol pur qui serait nécessaire pour préparer la solution à 75%. Donc, par ce biais, l'eau commence à agir 10 minutes avant notre origine des temps. Les résultats des deux essais sont reportés sur la figure II.16



Figure(II.16) : Cinétiques d'extraction en charge dispersée obtenues avec le binaire 75% en éthanol

Cette manière d'opérer nous a permis d'observer que durant la première heure de traitement, la concentration du soluté dans la phase liquide est pratiquement constante. Ceci peut être expliqué par le fait que la quantité extraite par l'eau durant les 10 minutes de contact est nettement supérieure à celle extraite lorsque les graines sont traitées directement avec le mélange. Au-delà d'une heure de traitement, les deux courbes cinétiques se rejoignent. Ce comportement vient conforter l'hypothèse relative au fait que la cinétique d'extraction avec l'eau est plus rapide que celle avec l'éthanol.

II.3.5. Etude microscopique de la graine de coriandre

Afin d'avoir une idée de l'influence du solvant d'extraction sur la structure du solide végétale, nous avons effectué des observations au microscope photonique des coupes transversales des graines ayant subi l'extraction à l'éthanol pur et par le mélange binaire à 75% en éthanol au département de Botanique de l'Institut National d'Agronomie (I.N.A.L.I.-Harrach Alger).

Mode opératoire

Prélèvement : coupe à main levée à l'aide d'un scalpel.

Prétraitement : à l'eau distillée puis à l'hypochlorite de sodium pendant 20min

Rinçage : à l'eau distillée pendant une minute, puis à l'acide acétique (5%) pendant 2 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau distillée.

Coloration : au carmino-vert pendant 2 minutes (dite technique de double coloration), puis eau distillée pendant 1 minute

Montage : les coupes ont été montées dans une goutte d'eau distillée entre lame et lamelle et observées immédiatement au microscope photonique de marque AUSJENA J'NALUMAR

La technique de la double coloration, qui fait appel au carmino-vert, conduit à la coloration des parois cellulosiques en rose et des parois lignifiées en vert

Les deux coupes observées sous microscope photonique sont présentées sur les photos des figures II.17 et II.18

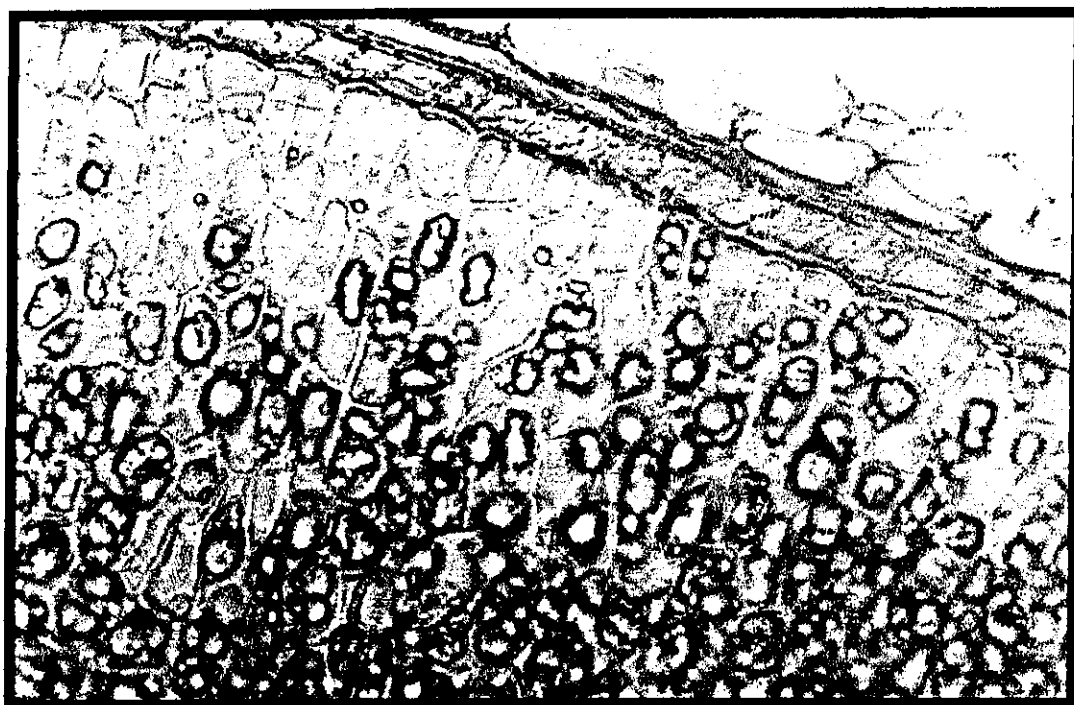


Figure (III .17) : vue détaillée de la coupe transversale de la graine de coriandre traitée avec l'éthanol pur (Calibre 80)

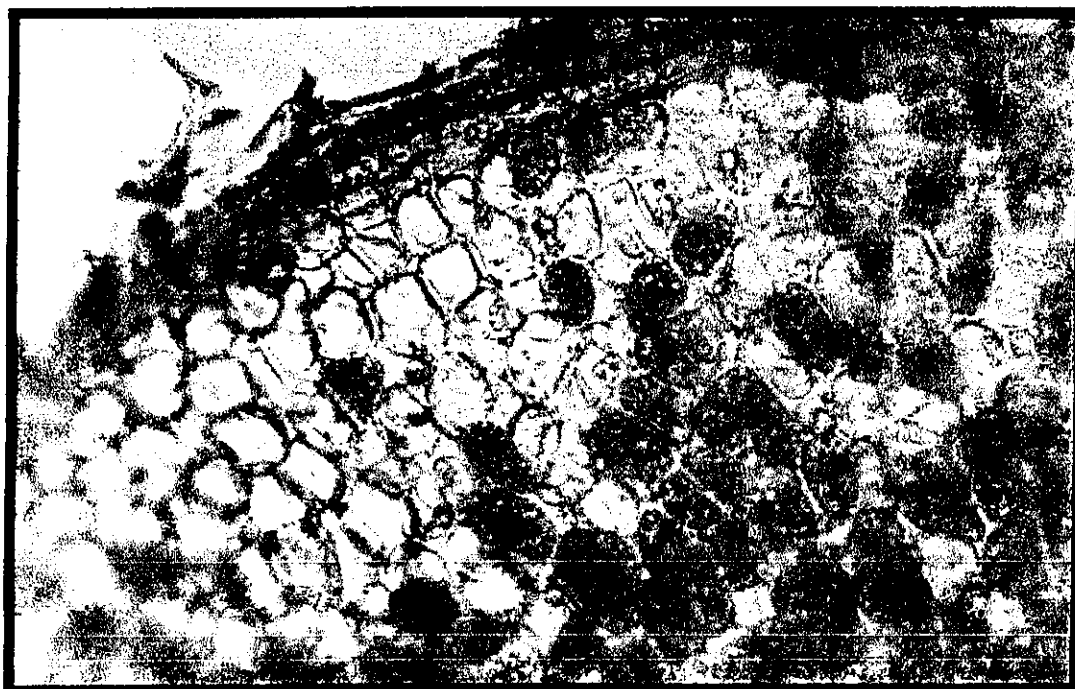


Figure (III.18) : vue détaillée de la coupe transversale de la graine de coriandre traitée avec l'éthanol à 75% (calibre 80)

Nous observons la présence de taches brunes sur la coupe obtenue après traitement avec l'éthanol à 75% qui peuvent être attribués à l'existence d'huile essentielle, alors que sur la coupe des graines traitées à l'éthanol pur, ces taches brunes n'apparaissent pas. Ces observations laissent supposer que même avec des rendements très faibles, l'éthanol épuise les graines de leur huile essentielle contrairement au solvant aqueux.

II-4-Extraction de l'essence des graines de coriandre en lit fixe avec circulation continue du solvant par percolation

L'extraction en lit fixe repose sur les mêmes principes de transfert de matière entre deux phases, l'une fixe : « la matière végétale » et l'autre mobile : « le solvant d'extraction ». Elle présente l'avantage que la matière végétale est en contact permanent avec du solvant frais.

Cette technique a été mise en œuvre pour l'épuisement total de la matière végétale et d'en déduire sa teneur initiale en extrait.

II-4-1- Description de l'appareillage

L'appareillage utilisé lors de nos extractions en lit fixe avec circulation continue du solvant est schématisé sur la figure II.19. Il est constitué d'une colonne thermostatée à doubles parois qui joue le rôle de l'extracteur. La matière végétale forme un lit fixe dans cette colonne et le solvant, la traverse de haut en bas. La partie inférieure de l'extracteur est munie d'un robinet de réglage de débit de solvant et reliée à un ballon chauffé à 75-78°C, dans lequel est recueillie la miscella sortant de la colonne. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant qui condense les vapeurs du solvant afin de le récupérer. Les débits du solvant entrant et sortant de la colonne sont réglés de façon à ce que, pendant toute la durée de l'opération, la matière végétale baigne dans le solvant.

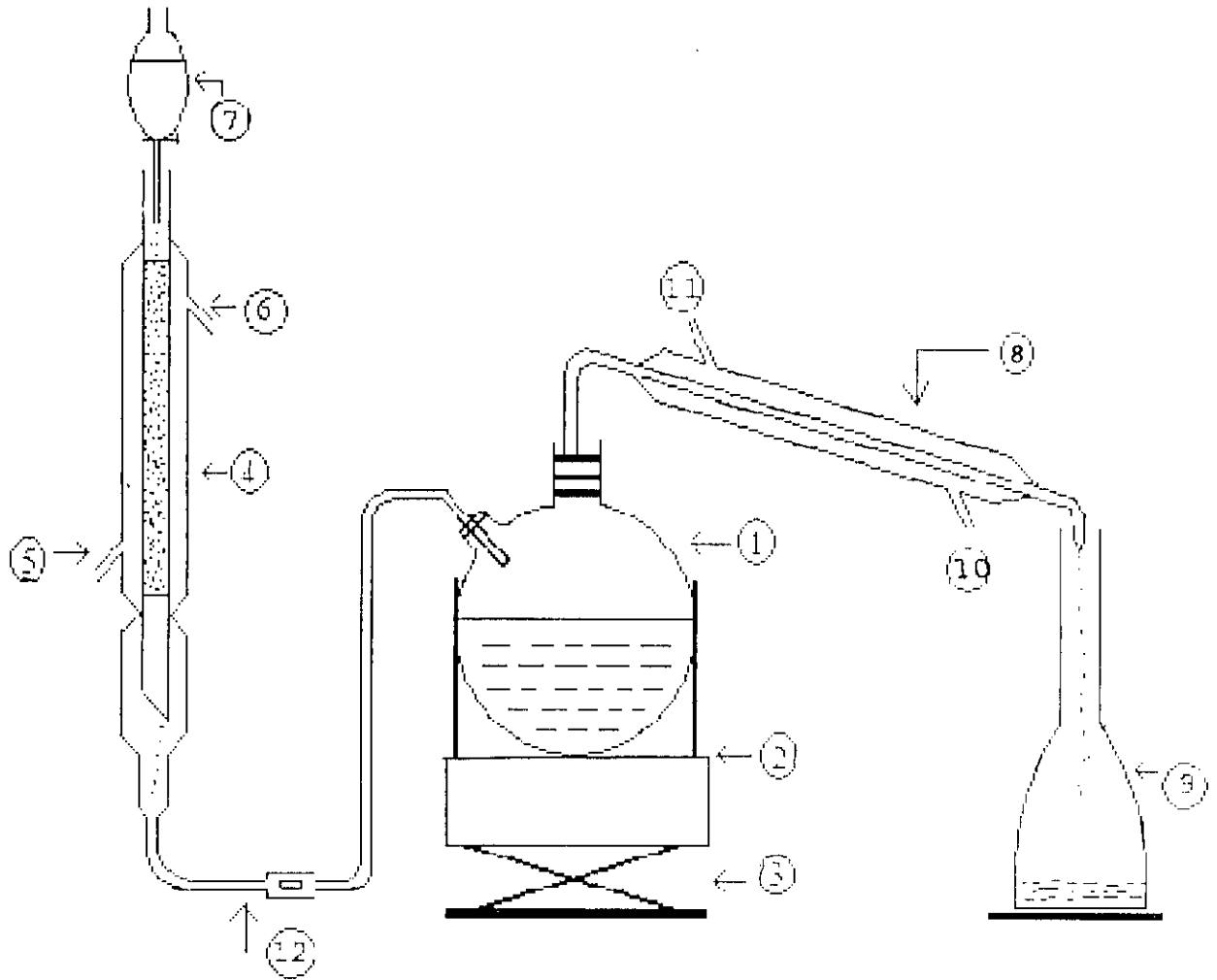


Figure II.19 : Extraction en lit fixe avec circulation continue du solvant par percolation

- 1- Ballon
- 2- Chauffe ballon
- 3- Support
- 4- Colonne d'extraction
- 5- Entrée du fluide caloporteur
- 6- Sortie du fluide caloporteur
- 7- Réserve de solvant
- 8- Réfrigérant
- 9- Recette de solvant
- 10- Entrée d'eau de refroidissement
- 11- Sortie d'eau de refroidissement
- 12- Régulateur du débit de solvant

II-4-2- Protocole expérimental

On introduit 20g de matière végétale dans la colonne et on remplit la réserve placée à l'extrémité supérieure de l'extracteur avec le binaire éthanol-eau.

La miscella sortante de la colonne est envoyée dans le ballon où une grande fraction du solvant est évaporée. Les vapeurs du solvant produites sont condensées dans le réfrigérant et récupérées dans le récipient de recette. La composition du distillat est déterminée par la mesure de sa densité à 20°C et nous ajustons cette composition par ajout d'eau ou d'éthanol pour atteindre la concentration du binaire désirée et alimenter la réserve de solvant.

L'extraction est arrêtée lorsque l'indice de réfraction du solvant en bas de colonne devient égal à celui du solvant pur.

II-4-3- Détermination de la teneur initiale dans la phase solide

Après évaporation totale du solvant, la teneur initiale du soluté dans la phase solide, notée par C_0 , exprimée en kg d'extrait/kg de matière végétale est donnée par l'équation (1)

$$C_0 = \frac{\text{masse d'extrait récupéré}}{\text{masse de solide utilisé}} \quad (1)$$

Les extractions par cette technique ont été menées sur 20g de matière végétale et à 25°C en utilisant l'éthanol pur, l'éthanol à 90%, 75% et 50%.

La durée de l'extraction s'est avérée d'autant plus lente que la quantité d'eau dans le binaire augmente, atteignant une semaine avec l'éthanol pur jusqu'à un mois pour l'extraction avec le binaire à 50% éthanol. Il est de même pour l'évaporation à l'air libre du solvant. La longue durée d'évaporation a causé la présence de particules (poussières) et la prolifération des moisissures dans les extraits. Cependant et malgré toutes ces difficultés, en prenant beaucoup de précaution nous avons pu atteindre la teneur initiale d'extrait de coriandre pour l'éthanol à 75% évaluée à $124,4 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/Kg}$

Chapitre III

Contribution à la modélisation
du transfert de matière solide-liquide

Principaux symboles et notations utilisés dans le chapitre III

<i>Symbole</i>	<i>Unité</i>	<i>Définition de la grandeur</i>
<i>A</i>	-----	<i>Constante</i>
<i>B</i>	-----	<i>Constante</i>
<i>a</i>	-----	<i>Constante</i>
<i>b</i>	-----	<i>Constante</i>
<i>C₀</i>	<i>Kg/Kg</i>	<i>Teneur initiale en soluté dans la phase solide</i>
<i>C_{éth}</i>	<i>%</i>	<i>Teneur en éthanol dans le binaire</i>
<i>C_{eau}</i>	<i>%</i>	<i>Teneur en eau dans le binaire</i>
<i>C_e</i>	<i>Kg/m³</i>	<i>Concentration en extrait à l'équilibre</i>
<i>C_l</i>	<i>Kg/m³</i>	<i>Concentration du soluté dans la phase liquide</i>
<i>C_{l(t)}</i>	<i>Kg/m³</i>	<i>Concentration en extrait à l'instant t</i>
\bar{C}_s	<i>Kg/Kg</i>	<i>Concentration moyenne de soluté dans la phase solide</i>
<i>w</i>	<i>%</i>	<i>Teneur en eau du solide</i>
<i>h</i>	<i>m³/Kg</i>	<i>Hydromodule</i>
<i>M</i>	<i>Kg</i>	<i>Masse du solide</i>
<i>m₀</i>	<i>Kg</i>	<i>Masse initiale du soluté dans la phase solide</i>
<i>m_{s(t)}</i>	<i>Kg</i>	<i>Masse du soluté dans la phase solide à l'instant t</i>
<i>T</i>	<i>°C</i>	<i>Température</i>
<i>t</i>	<i>mn</i>	<i>Temps</i>
<i>t_e</i>	<i>mn</i>	<i>Temps d'équilibre</i>
<i>t_r</i>	-----	<i>Temps relatif</i>
<i>V_l</i>	<i>m³</i>	<i>Volume de la phase liquide</i>
<i>γ</i>	-----	<i>Fonction cinétique</i>
<i>γ_e</i>	-----	<i>Fonction cinétique à t=t_e</i>

Introduction

La modélisation est un art ou, tout le moins, un savoir-faire : celui d'élaborer une construction mathématique capable de représenter une portion bien définie de la réalité.

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 infinie de la réalité à la fois. Mais attention, cela ne signifie pas du tout qu'il faille baisser les 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 du travail qu'il s'est fixé comme une réalité complexe [39]

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

$$(\text{ce qui entre}) + (\text{ce qui se crée}) - (\text{ce qui sort}) + (\text{ce qui s'accumule}) \quad [40]$$

C'est pourquoi, la tâche d'un ingénieur de génie chimique va plus loin que toutes ces connaissances fondamentales, il doit en plus maîtriser tous les phénomènes physiques et chimiques qui interviennent dans tout appareil industriel dont la qualité première est d'être le plus économique possible, au sens le plus large, dans le but d'atteindre des performances requises [41]

Un modèle est la représentation plus au moins approchée d'un processus. Il est dit mathématique lorsque l'ensemble est décrit de manière simplifiée au moyen d'un ensemble d'équations mathématiques. L'établissement d'un modèle, aussi simple soit-il, requiert des résultats expérimentaux et le problème est d'en connaître le nombre, la précision et la localisation des paramètres nécessaires à son établissement. Une fois établi, le modèle peut rendre compte du comportement du système et permet, alors, de faire des prévisions, de formuler des recommandations ; il ouvre donc la voie aux problèmes de l'optimisation [42]

Dans notre cas, le transfert de matière solide-liquide va être modélisé par établissement d'équations mathématiques simples, qui décrivent correctement l'évolution de la concentration en extrait dans la phase liquide en fonction du temps. Pour se faire nous avons fait appel à une fonction accessible expérimentalement, qui est la fonction cinétique.

III.1. Notions théoriques sur la diffusion

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 [32,43]

Les vitesses de transfert de matière se mesurent en flux molaire qui est égal au nombre de moles de soluté par unité de temps et par unité de surface normale à la direction de diffusion [43-49].

III.1.1. Théories et modèles de transfert de matière

De nombreux modèles ont été proposés avec des succès divers, nous pouvons citer :

III.1.1.1. Théorie du double film

Ce modèle dû à Lewis et Whitman [50], 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.1.1.2. Théorie de la pénétration

III.1.1.2.1. Modèle de Higbie

Ce modèle est dû à Higbie [51]. Il est fondé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Le cœur de la phase à laquelle on applique le modèle est parfaitement agité

- ✓ Des éléments issus du cœur viennent à l'interface; ils y séjournent tous avec 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.

III.1.1.2.2. Modèle du renouvellement de la surface

Ce modèle est dû à Danekwerts [52]. 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.

Notons que dans les modèles de la pénétration et du renouvellement de la surface, la vitesse de diffusion d'un constituant dans le fluide au contact de l'interface est lente de telle sorte que le gradient ne cesse de changer durant l'exposition de l'élément de fluide à l'interface. Dans le modèle de la couche limite cette vitesse est grande.

III.1.2. Mécanismes de diffusion

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

III.1.2.1. Mécanisme de type diffusif

C'est le transfert d'un soluté à travers une membrane par diffusion (ou dialyse) à partir d'une solution concentrée vers une solution diluée. Simultanément, on observe une diffusion

du solvant à travers la membrane en sens inverse. C'est le cas typique de l'extraction des graines oléagineuses [46].

III.1.2.2. Mécanisme de type capillaire

Certains processus d'extraction solide-liquide sont apparentés à l'hydrodynamique des phénomènes capillaires. Comme l'extraction de l'huile des flocons de soja [49].

III.1.2.3. Diffusion dans les solides poreux [41]

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

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

Si les pores sont de grande taille ou si le liquide diffuse par les orifices, alors la diffusion est ordinaire dite aussi moléculaire résultante du mouvement aléatoire des molécules.

La diffusion des molécules adsorbées sur une surface solide au sens des concentrations décroissante est appelée diffusion surfacique.

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

III.2. Etablissement des équations des courbes cinétiques

Les résultats obtenus lors de l'étude cinétique, nous ont permis de tracer les courbes moyennes donnant l'évolution de la concentration $C_1(t)$ en extrait dans la phase liquide en fonction du temps t et d'établir leurs équations du type exponentielle sous la forme suivante :

$$C_1(t) = A - B.e^{-kt} \quad (\text{III.1})$$

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

Ce modèle développé par Minchev a été utilisé avec succès pour la description de la cinétique d'extraction par solvant des solides d'origine végétale [53].

Le tableau 2 regroupe l'ensemble des équations de courbes cinétiques obtenues avec différentes concentrations du binaire. L'écart entre les valeurs expérimentales et calculées est apprécié par le facteur de corrélation

Tableau 2: Equations des courbes cinétique

Concentration en éthanol, C _{éth} , %	Concentration en eau, C _{eau} , %	Equation, C ₁ (t) (Kg/m ³)	Facteur de corrélation
99,60	0,40	$2,30-1,86.e^{-0,0071t}$	0,986
98,50	1,50	$4,90-4,35.e^{-0,0065t}$	0,999
95,58	4,42	$6,60-5,95.e^{-0,0062t}$	0,996
94,08	5,92	$6,80-6,05.e^{-0,0072t}$	0,998
90,00	10,00	$9,75-9,05.e^{-0,0073t}$	0,989
75,00	25,00	$19,78-19,54.e^{-0,0131t}$	0,997
50,00	50,00	$34,60-28,08.e^{-0,0066t}$	0,985
25,00	75,00	$42,57-33,50.e^{-0,0093t}$	0,993
0,00	100,00	$45,00-35,78.e^{-0,0133t}$	0,982

A titre d'exemple, sur la figure (III.1) sont représentés, par trait continu, la courbe cinétique donnée par l'équation du tableau 2 dans le cas d'une concentration de 98,5% en éthanol et par les points, les résultats expérimentaux.

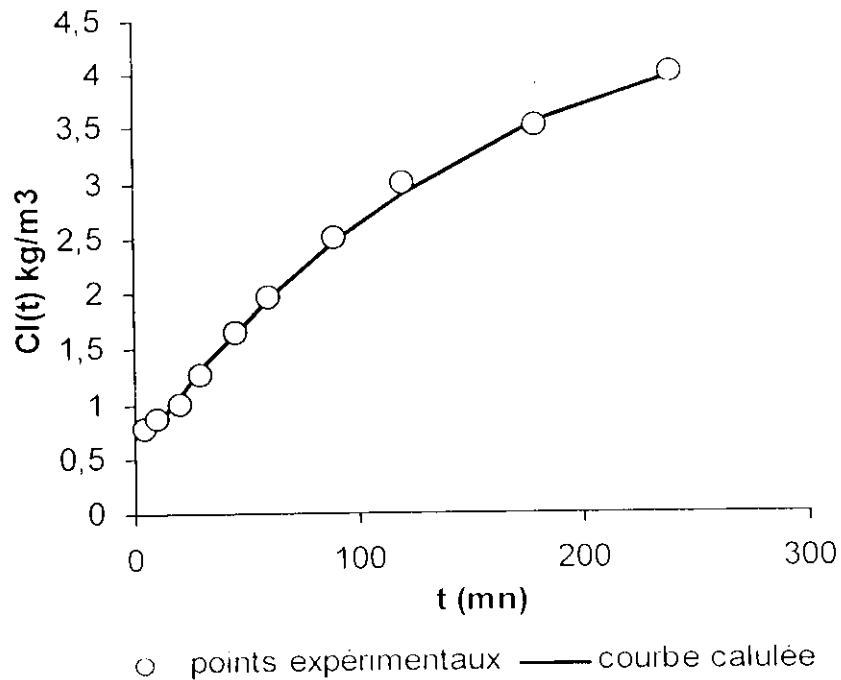
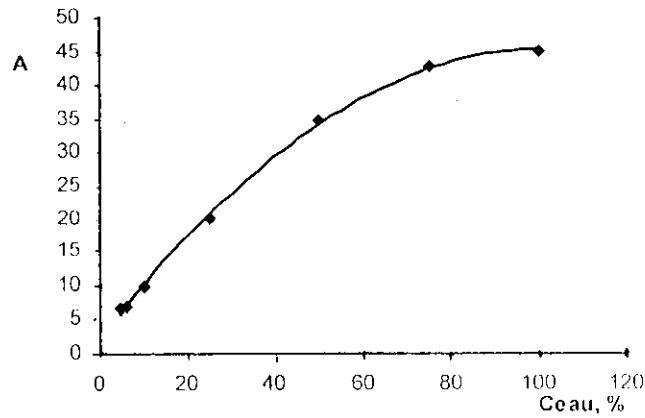


Figure (III.1): Evolution de la concentration $Cl(t)$ en extrait obtenue expérimentalement et calculé

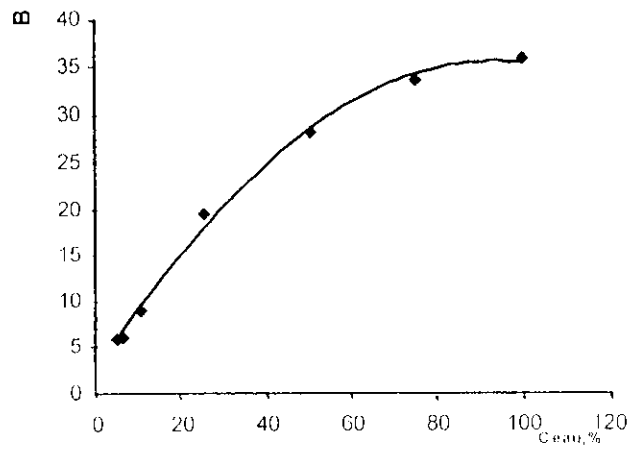
Nous remarquons sur la figure (III.1) que tous les points expérimentaux traduisant l'évolution de la concentration en extrait dans la phase liquide, appartiennent à la courbe cinétique calculée. Pour l'ensemble des essais, le facteur de corrélation est supérieur à 0.98 et nous pouvons dire que les équations établies traduisent fidèlement et avec une bonne précision l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide en fonction du temps.

III.2.1. Evolution des coefficients des équations cinétiques en fonction de la composition du binaire

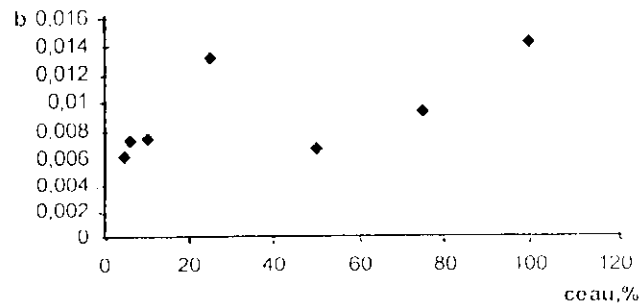
Dans le but de relier les coefficients A, B et b des différentes équations établies précédemment, avec la composition du binaire, nous avons tracé sur les figures III.2, III.3 et III.4 leurs variations en fonction de cette composition.



Figure(III.2):Variation du paramètre A en fonction de la concentration en eau(4.42-100%)



Figure(III.3):Variation du paramètre B en fonction de la concentration en eau(4.42-100%)



Figure(III.4):Variation du paramètre b en fonction de la concentration en eau(4.42-100%)

Nous remarquons que les coefficients A et B sont des fonctions croissantes de la teneur en eau dans le binaire, alors que les valeurs du coefficient b varient très peu.

Ne connaissant pas la forme de l'expression mathématique qui pourrait représenter la variation des paramètres A et B en fonction de la teneur en eau du binaire, nous avons effectué une interpolation des valeurs obtenues par le biais d'une fonction polynomiale qui est, au fait, le développement limité de la fonction inconnue. Après avoir essayé plusieurs degrés de la fonction polynomiale, l'ordre 2 s'est avéré le plus adéquat, puisque il traduit fidèlement ces évolutions avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99 pour les courbes cinétiques obtenues en utilisant comme solvant les binaires de concentration allant de 4,42 jusqu'à 100% en eau. Notons que pour les binaires riches en éthanol (plus que 95,58%) la corrélation établie s'écarte des valeurs expérimentales.

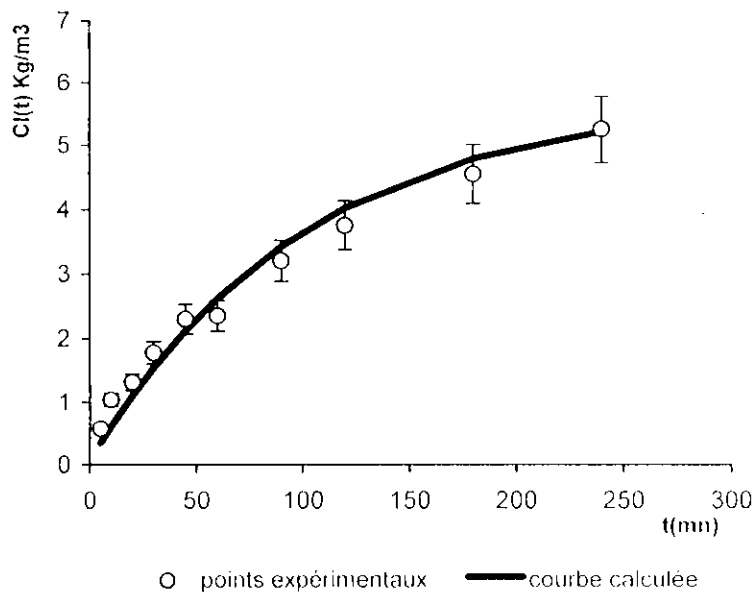
Les équations donnant les coefficients A et B en fonction de la composition du binaire s'écrivent comme suit :

$$A = -0,0042 \cdot (C_{\text{eau}})^2 + 0,8508 \cdot C_{\text{eau}} + 2,0435 \quad (\text{III.2})$$

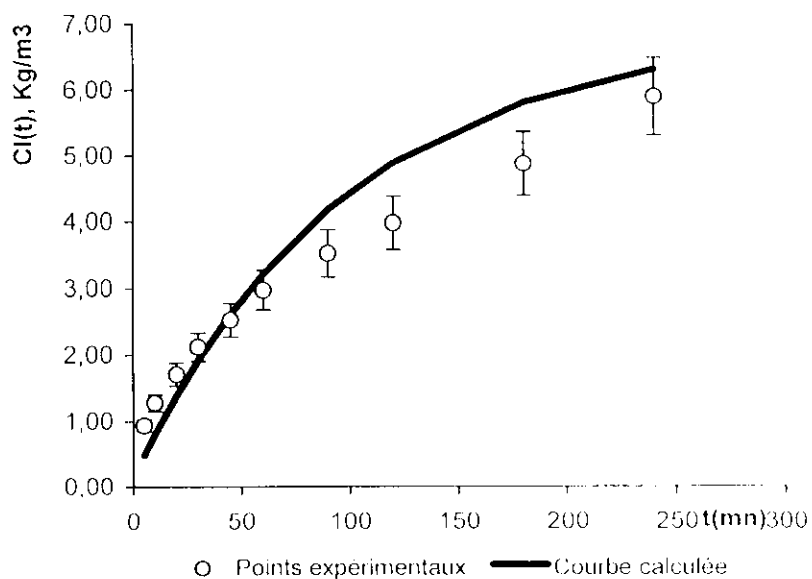
$$B = -0,0038 \cdot (C_{\text{eau}})^2 + 0,7106 \cdot C_{\text{eau}} + 2,5763 \quad (\text{III.3})$$

Concernant le coefficient b, nous avons retenu sa valeur moyenne, évaluée à 0,009 étant donné ses faibles variations.

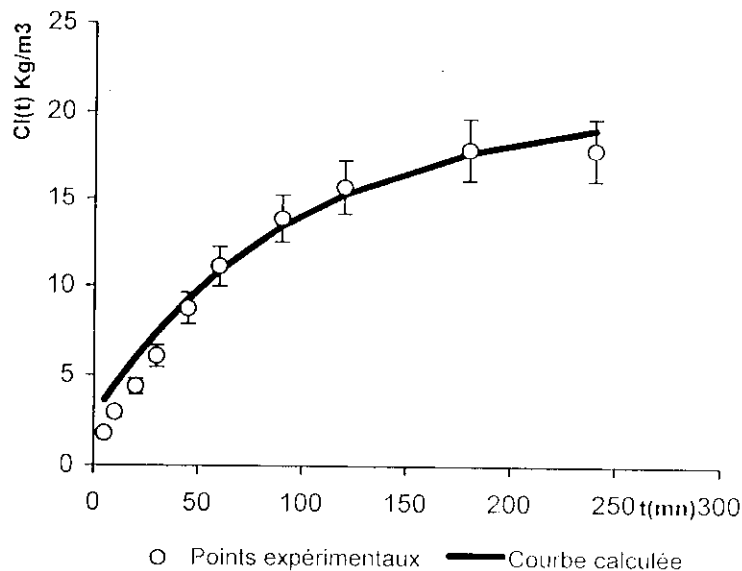
Nous présentons sur les figures qui suivent quelques exemples de données expérimentales des évolutions d'extrait en fonction du temps accompagnées de courbes calculées à partir des valeurs corrélées de A, B et b.



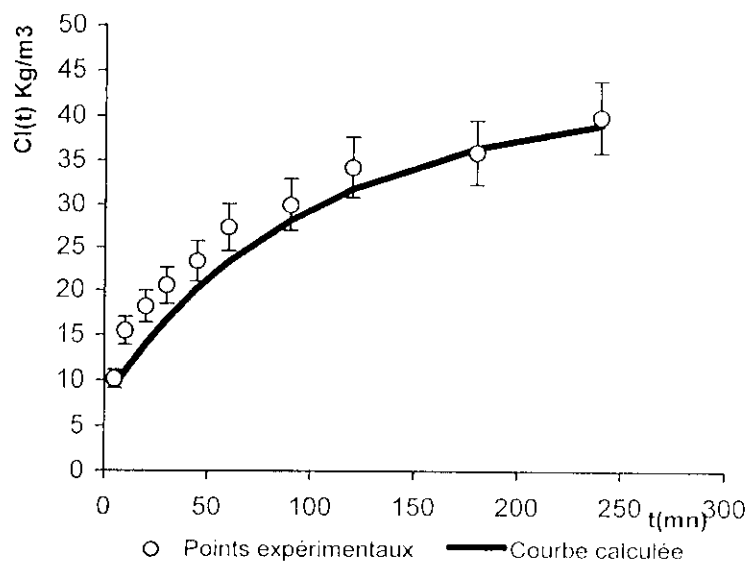
Figure(III.5): Evolution de la concentration en extrait obtenue expérimentalement et calculée à l'aide des valeurs corrélées de A,B et b pour une concentration d'eau de 4,42% dans le binaire



Figure(III.6): Evolution de la concentration en extrait obtenue expérimentalement et calculée à l'aide des valeurs corrélées de A,B et b pour une concentration d'eau de 5,92% dans le binaire



Figure(III.7): Evolution de la concentration en extrait obtenue expérimentalement et calculée à l'aide des valeurs corrélées de A,B et b pour une concentration d'eau de 25% dans le binaire



Figure(III.8): Evolution de la concentration en extrait obtenue expérimentalement et calculée à l'aide des valeurs corrélées de A,B et b pour une concentration d'eau de 75% dans le binaire

Nous remarquons que ces corrélations permettent d'atteindre la cinétique d'extraction avec une bonne précision (coefficient de corrélation supérieur à 0,98) sans avoir recours à l'expérimentation et ce dans le domaine de concentrations du binaire considéré, allant de l'azéotrope jusqu'à 100% en eau.

III.3. Modélisation à l'aide de la fonction cinétique

III.3.1. Aspects théoriques [53]

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

$$\bar{C}_s = f(t) \quad (III.4)$$

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

$$C_l = f(t) \quad (III.5)$$

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

Les relations (III.4) et (III.5) peuvent être décrites par une même fonction $\gamma = f(t)$, définie comme la variation de la proportion du soluté non extrait, de la phase solide, en fonction du temps relatif, t/t_e : [53]

$$\gamma(t) = m_s(t)/m_0 \quad (III.6)$$

$$\bar{t}_r = t/t_e \quad (III.7)$$

Dans ces expressions :

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

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

La détermination expérimentale de la fonction cinétique a recours à une autre grandeur exprimée par la concentration du soluté dans la phase liquide $C_l(t)$ à l'instant t , en Kg/m³, et par sa teneur initiale dans la phase solide C_0 en Kg/Kg, toutes deux accessibles expérimentalement :

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

Ou encore :

$$\gamma(t) = 1 - \frac{h.C_l(t)}{C_0} \quad (III.8)$$

On écrira : à $t = t_c$ $B.e^{-b.t_c} = a.A$ (III.9)

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

d'où $t_c = \frac{1}{b} \ln \frac{B}{a.A}$ (III.10)

Ayant t_c , on peut déterminer facilement t_r , par la relation (III.7).

III.3.2. Détermination expérimentale de la fonction cinétique

Les résultats des essais d'extraction en charge dispersée des graines de coriandre avec différentes concentrations du binaire : éthanol-eau réalisées à 25°C avec un hydromodule de 0.003m³/kg et une vitesse d'agitation de 500tr/mn, ont permis de tracer les courbes cinétiques donnant l'évolution de la concentration en extrait dans la phase liquide $C_l(t)$, en fonction du temps t , et d'établir leurs équations.

Les cinétiques d'extraction pour différentes concentrations du binaire sont présentées par les figures (II.3) et (II.4) du paragraphe II.3.3. Les équations correspondantes à ces courbes et calculées à l'aide des corrélations de A , B et b pour des essais réalisés avec des compositions du binaire allant de l'azéotrope jusqu'à 100% en eau, sont données dans le tableau 3.

Tableau 3 : Equations des courbes cinétiques calculées à partir des corrélations de A, B et b pour différentes concentrations en eau

Concentration en éthanol, C _{éth} , %	Concentration en eau, C _{eau} , %	Coefficient A	Coefficient B	Coefficient b	Equation, C _i (t), Kg/m ³
95,58	4,42	5,72	5,64	0,009	$5,72 - 5,64.e^{-0,009t}$
94,08	5,92	6,93	6,77	0,009	$6,93 - 6,77.e^{-0,009t}$
90,00	10,00	10,13	9,39	0,009	$10,13 - 9,39.e^{-0,009t}$
75,00	25,00	20,69	17,93	0,009	$20,69 - 17,93.e^{-0,009t}$
50,00	50,00	34,08	28,35	0,009	$34,08 - 28,35.e^{-0,009t}$
25,00	75,00	42,23	34,03	0,009	$42,23 - 34,03.e^{-0,009t}$
0,00	100,00	45,12	34,95	0,009	$45,12 - 34,95.e^{-0,009t}$

Les équations du tableau 3 ont permis de calculer le temps d'équilibre t_e dans chacun des essais.

III.3.2.1. Détermination des temps d'équilibre

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

$$\text{Soit : } C_i(t) = 5,72 - 5,64.e^{-0,009t}$$

$$\text{à } t = t_e \quad \text{on pose} \quad 5,64.e^{-0,009t_e} = 5,72.a$$

$$\text{alors } t_e = \frac{1}{b} \ln \frac{B}{a.A} = \frac{1}{0,009} \ln \frac{5,64}{a.5,72}$$

Pour $a = 0,1$	$t_e = 254$ mn	et	$C_i(t_e) = 5,14$ Kg/m ³
$a = 0,01$	$t_e = 510$ mn	et	$C_i(t_e) = 5,66$ Kg/m ³
$a = 0,001$	$t_e = 766$ mn	et	$C_i(t_e) = 5,71 \approx 5,72$ Kg/m ³

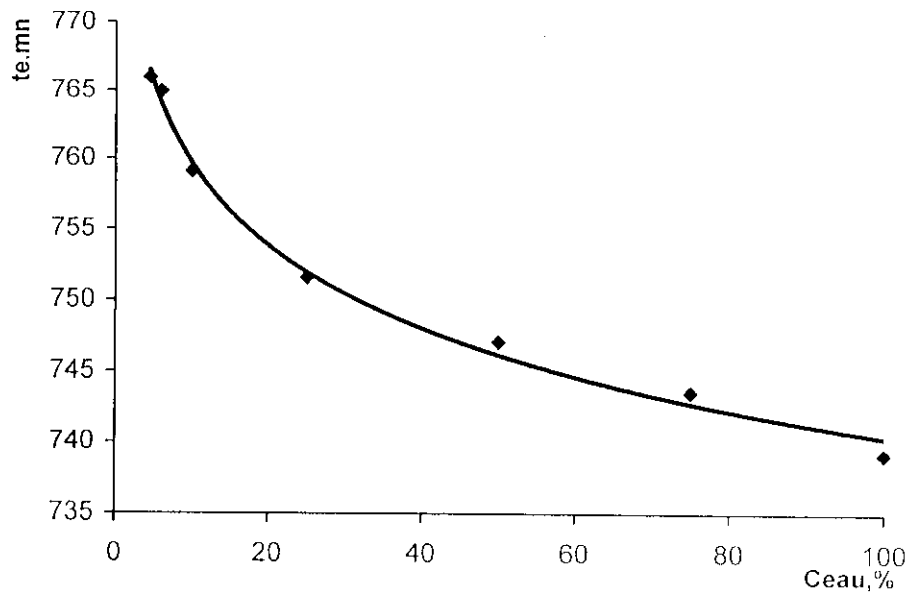
Nous remarquons que pour la valeur de $a = 0,001$, le temps d'équilibre t_e correspondant permet d'approcher au mieux la valeur de $\Lambda = 5,72$ Kg/m³. Nous avons procédé de la même manière, pour l'ensemble des équations des courbes cinétiques donné dans le tableau 3.

Nous présentons dans le tableau 4, les différents temps d'équilibre calculés pour des teneurs en eau allant de l'azéotrope jusqu'à 100%.

Tableau 4 : Temps d'équilibre pour différentes concentrations du binaire

Concentration en éthanol, C _{éth} , %	Concentration en eau, C _{eau} , %	Temps d'équilibre, t_e , mn
95,58	4,42	766
94,08	5,92	765
90,00	10,00	759
75,00	25,00	752
50,00	50,00	747
25,00	75,00	744
0,00	100,00	739

Nous remarquons sur le tableau 4 une variation du temps d'équilibre t_e en fonction de la composition du binaire. Cette variation est illustrée par la figure (III.9)



Figure(III.9): Extraction en charge dispersée des essences des graines de coriandre par le binaire:éthanol-eau. Variation du temps d'équilibre t_e en fonction de la teneur en eau dans le binaire

Nous remarquons que l'augmentation de la teneur en eau dans le binaire accélère l'établissement de l'équilibre dans le système solide liquide étudié. Ce résultat vient de conforter l'hypothèse émise auparavant et qui suggère que la cinétique d'extraction est accélérée lorsque la teneur en eau dans le binaire augmente.

Par ailleurs, nous avons tenté de corréler le temps d'équilibre avec la teneur en eau dans le binaire allant de l'azéotrope jusqu'à l'eau pure par la relation suivante :

$$t_e = -8,3934 \ln C_{eau} + 778,9800 \quad (III.11)$$

Notons que le coefficient de corrélation entre les points déduits de l'expérience et calculés par la relation précédente est supérieur à 0,99.

III.3.2.2. Détermination des teneurs initiales du soluté dans le solide

N'ayant pas pu mesurer la concentration initiale dans le solide pour les différentes concentrations du binaire, nous les avons estimé en partant du principe que le coefficient A de l'équation cinétique qui traduit la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre est proportionnelle à la concentration initiale du soluté dans le solide, étant donné que pour tous les essais nous avons utilisé la même masse du solide et le même volume du solvant. A partir d'une valeur expérimentale de C_0 ($C_0=124,4 \cdot 10^{-3}$ Kg/Kg pour l'éthanol à 75%) nous avons estimé les concentrations initiales pour autres solvants, en considérant pour tous nos essais le rapport C_0/A constant et égale à $6 \cdot 10^{-3}$.

Le tableau 5 nous donne les différents coefficients A corrélés ainsi que les différentes concentrations initiales du soluté dans le solide calculées à partir d'une valeur expérimentale de C_0 relative à une concentration de 75% en éthanol.

Tableau 5 : Concentrations initiales du soluté dans le solide pour différents solvants d'extraction utilisés

Concentration en éthanol, $C_{éth}$, %	Concentration en eau, C_{eau} , %	Le coefficient A	Concentration initiale (extractible) du soluté, $C_0 \cdot 10^3$ Kg/Kg
95,58	4,42	5,72	34,4
94,08	5,92	6,93	41,7
90,00	10,00	10,13	60,9
75,00	25,00	20,69	124,4
50,00	50,00	34,08	205,0
25,00	75,00	42,23	254,0
0,00	100,00	45,12	271,4

Partant du fait que C_0 est proportionnel au coefficient Λ de l'équation (III.1) et de l'équation (III.2) donnant l'évolution de ce coefficient en fonction de la teneur en eau dans le binaire, nous déduisons l'équation (III.12) traduisant l'évolution de la concentration initiale de soluté dans le solide, C_0 , en fonction de la teneur en eau dans le binaire.

$$C_0 \cdot 10^{-3} = -0,0252.C_{\text{eau}}^2 + 5,1175.C_{\text{eau}} + 12,2916 \quad (\text{III.12})$$

Aussi, disposant de toutes ces données, en l'occurrence, les équations des courbes cinétiques corrélées, des valeurs des t_c et de C_0 , nous avons calculé les valeurs de $\gamma(t)$ pour chacun des essais et représenté $\gamma(t)=f(t_r)$ sur la figure (III.10)

La représentation graphique de $\gamma = f(t_r)$ montre que les points décrivent une même et unique courbe pour différentes concentration du binaire allant de 4.42 à 100% en eau.

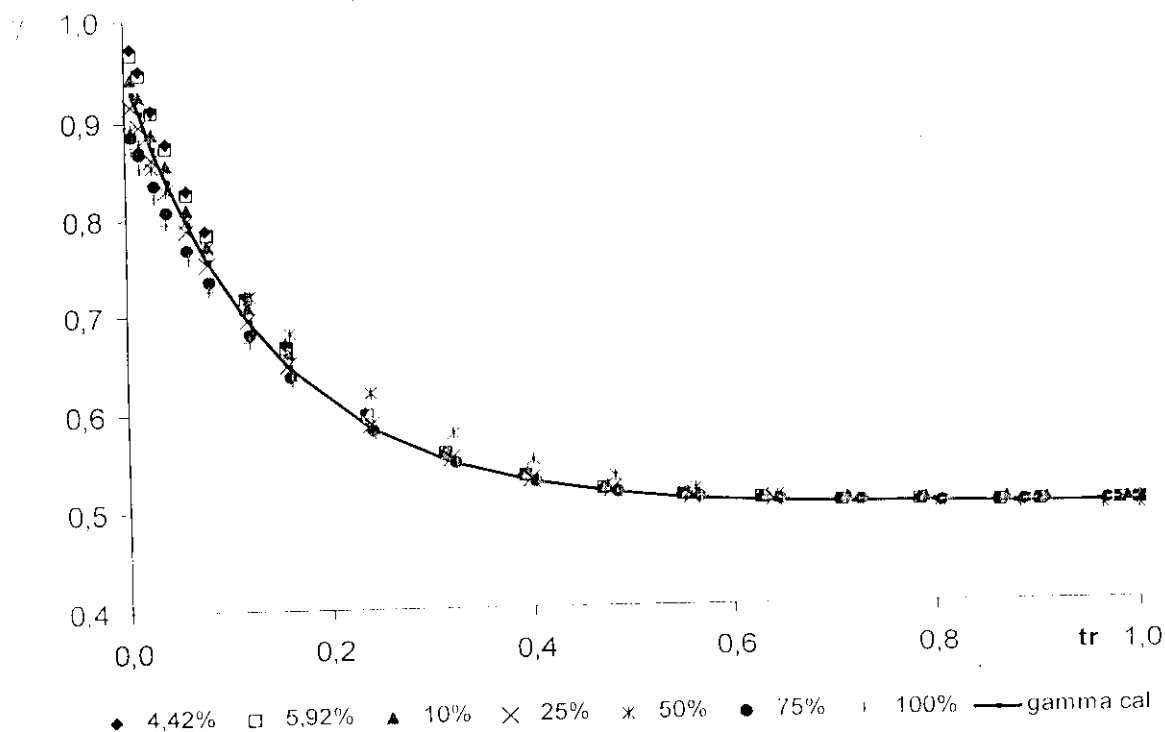


Figure (III.10) : Évolution de la fonction cinétique γ en fonction du temps relatif, t , pour différentes concentrations du binaire éthanol-eau

On en déduit alors, que γ est indépendante de la concentration du binaire. On peut dire aussi que le système solide-liquide étudié est décrit par l'équation suivante de la fonction cinétique :

$$\gamma = 0,50 + 0,45.e^{-6,76.t} \quad (III.13)$$

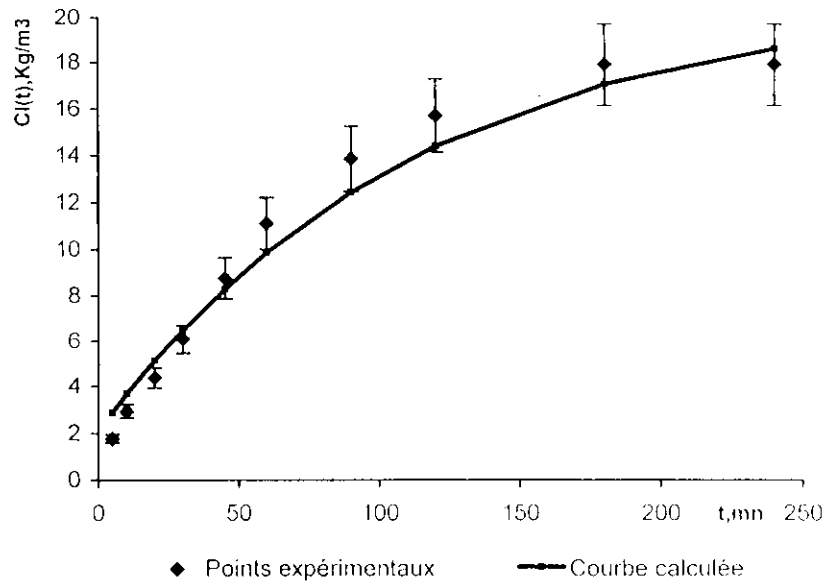
Cette équation pourra être utilisée pour atteindre les équations des courbes cinétiques sans avoir recours à l'expérimentation.

III.3.3. Application de la fonction cinétique

Ce travail nous a permis d'établir les relations $t_c = f(C_{eau})$, $C_0 = f(C_{eau})$ et la fonction cinétique $\gamma = f(t)$. A partir de la composition du binaire, à titre d'exemple, nous prenons le mélange 25% en eau et 75% en éthanol, nous calculons t_c et C_0 . Moyennant ces valeurs et la fonction cinétique $\gamma = f(t)$ nous déterminons $C_1(t)$ donnée par l'équation (III.14) suivante :

$$C_1(t) = 20,74 - 18,66.e^{-0,0089t} \quad (III.14)$$

Sur la figure (III.11) sont présentées, par trait continu, la courbe cinétique donnée par l'équation (III.14) et par les points, les résultats expérimentaux.



Figure(III.11): Evolution de la concentration du soluté dans la phase liquide obtenue expérimentalement et calculée à partir de la fonction cinétique

La comparaison entre la courbe calculée à partir de la fonction cinétique et l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide $C_l(t)$, en fonction du temps, déterminé expérimentalement, nous permet de conclure que, une fois établie pour un système solide-liquide étudié dans le domaine de concentration allant de 4,42% jusqu'à 100% en eau, la fonction cinétique et les corrélations $C_0 = f(C_{eau})$ et $t_c = f(C_{eau})$ peuvent être utilisés avec succès pour décrire la cinétique de l'extraction, sans avoir recours à l'expérimentation. Le coefficient de corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales est de 0,99

Conclusion

Ce travail est axé sur l'étude cinétique de l'extraction des essences des graines de coriandre par le binaire éthanol eau.

L'extraction a été menée par deux techniques : en charge dispersée et en lit fixe avec circulation continue de solvant par percolation.

L'étude cinétique de l'extraction des essences des graines de coriandre pour différentes concentrations du binaire éthanol eau a permis de constater que plus la teneur en eau dans le binaire augmente, plus élevée est la concentration du soluté dans la phase liquide. La contribution d'éthanol sur cette concentration a été trouvée significative pour des compositions du binaire allant de 90% à 98,5% en éthanol, et négligeable pour des compositions, en éthanol, allant de 0 à 75% dans le binaire.

Les observations au microscope photonique des coupes transversales des graines ayant subi l'extraction à l'éthanol pur et par le binaire à 75% en éthanol, nous laissent supposer qu'en présence d'eau, nous extrayons moins d'huile essentielle.

L'application de la théorie de la fonction cinétique à l'ensemble des courbes expérimentales traduisant l'évolution de la concentration en soluté dans la phase liquide, en fonction du temps, a permis d'établir les équations des courbes cinétiques de type exponentiel et de corréler les coefficients de ces équations avec la composition du binaire dans le domaine de concentration allant de l'eau pure jusqu'à l'azéotrope. L'établissement de ces corrélations conduit à la prévision de la cinétique d'extraction sans avoir recours à l'expérimentation et avec une précision satisfaisante.

Par ailleurs, l'ensemble des données expérimentales a été utilisé pour la modélisation du transfert de matière du système solide liquide étudié, à l'aide de la fonction cinétique. Les résultats

obtenus montrent que cette fonction est indépendante de la composition du binaire allant de l'azéotrope à l'eau pure.

Cependant, ce travail mérite d'être approfondi en s'intéressant notamment, à la composition des extraits et la mise en œuvre d'un protocole expérimental qui permet d'atteindre rapidement et avec précision la teneur initiale du soluté dans le solide, ce qui donnerait accès à la valeur du coefficient de diffusion apparent dans le solide.

Bibliographie

Bibliographie

[1] www.google.fr

Aliment vedette/ coriandre (coriandrum sativum .L), ombellifères/ historique et description
Les éditions Québec Amérique Inc (2001)

[2] www.arianc6.com

Saveurs du monde/ La coriandre-historique
Les éditions Québec Amérique Inc (2001)

[3] <http://images.google.fr>

www.raremaps.de/botanicals/regnault3.html

[4] R.Waverlye.

Herbes et épices

Ed.Berger-Levrault, 1982, p51

[5] G.Planchan et E.Collin.

Les drogues simples d'origine végétales, Tome II

Ed. Octave Dion, 1896, pp256-258

[6] www.lycos.fr

Les plantes aromatiques culinaire/ La coriandre

Magazine Luberon News.htm

[7] J. Boyeldien.

Produire des graines oléagineux et protéagineux

Agriculture d'aujourd'hui, Tec et Doc, Paris, 1991, p114 et 172

[8] L. Cretti.

Les plantes aromatiques et médicinales

Ed Atlas, s.a, Paris, 1981, p 9 et p162.

[9] H. Richard,

Quelques épices et aromates et leurs huiles essentielles.

Tec et Doc, Paris 1992, p232

[10] N. Frighetto, J.G. de Oliviera, *Lippia alba*, Mill. N.E.Br (Verbenaceae) as source of

linalool, Journal of Essential Oil Res, Sep/Oct 1998, pp 578- 580

[11] J. Volak, J. Stodola

Plantes médicinales- 250 illustrations en couleurs, Gründ, Paris, 1980, p135

[12] J. Karlsen, B. Chingova, R. Zwetkov, A. Baerhein Svendsen

Studies of the essential oil of the fruits of *coriandrum Sativum* L. by means gas liquid chromatography.

Pharm. Weekblad 106, 1971, pp 293-300

[13] G. Juknevičienė, S. D. Dageytė, N. Stankvičienė

Biological properties and essential oils of some spice plants from the Kaunas botanical garden. Plants, the seeds of which are used as raw spice materials

Liet. TSR Mokslu Akad Darb., Ser. C(3), 1977, pp 9-16

[14] K. Formacek et K.H. Kubeczka

Essential oils analysis by capillary chromatography and carbon-13 NMR spectroscopy.

Ed. J. Wiley et Sons, New York, 1982

[15] D. Lamparsky et Klimes

Heterocyclic trace components in the essential oil of coriander

Parfumer and Flavorist, Vol13, Oct-Nov, 1988

[16] T. Hirvi, I. Salovaara, H. Oksanen, E. Honkanen

Volatiles constituents of coriander fruit cultivated at different localities and isolated by different methods.

Progress in essential oil research

Ed. E. J. Brunke, Berlin, 1986, pp111-116

[17] B.M. Lawrence

Progress in essential oils.

Perfumer and Flavorist, Vol13, Juin-juillet.1988 pp49-50

[18] A.Dogan,A.Bayrak,A.Akgül

Studies on essential oil of the coriander seeds grown in Turkey

Ankara Univ-Ziraat Fakült.Yilligi.1986 pp213-220

[19] H.Mahran,T.S.El-alfy,A.Hifnysaber

the analysis of the volatils oil of *Coriandrum Sativum* L.cultived in Egypt

Bull.Fac.Pharma.Cairo Univ.,6.1967,pp157-169

[20] A.L.Bondoni,I.Mizrahi.composition and quality of essential oil of coriander from

Argentina,Journal of essential oil Res, Vol 10, N°5,Oct1998,pp282-284

[21] N.Zouaghi,

Contribution à l'étude du procédé d'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre et de nigelle .Application des résultats a l'échelle industrielle.

Thèse de Magister. Département de génie chimique, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. 2001

[22] A.R.Sary-Bey

Modélisation de l'extraction au méthanol des graines de coriandre

Projet de Fin d'Etudes. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger., Département de génie chimique, 1999

[23] M.Zaïdi

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

Projet de Fin d'Etudes. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger., Département de génie chimique, 2001

[24] S.Y.Bouzid

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

Projet de Fin d'Etudes, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger., Département de génie chimique, 2002

[25] N.Beddek

Extraction de l'essence des graines de coriandre par différents procédés

Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger., Département de génie chimique 1995

[26] E.H.Benyoussef

Développement des procédés d'extraction des essences de coriandre et de nigelle. Etude de leurs processus et applications

Thèse de doctorat d'état, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger., Département de génie chimique, 1999

[27] F.Amokrane

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

Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger., Département de génie chimique, 2002

[28] H.Mamouni

Application des différents procédés d'extraction aux graines de coriandre

Projet de Fin d'Etudes, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger., Département de génie chimique, 1994

[29] E.H.Benyoussef,N.Beddek,R.Belabbes,J.M.Bessiere.

Etude analytique des extraits des graines de coriandre d'Algerie

RIVISTA ITALIANA EPPOS VENTTESIMO NUMERO-dicembre1999

[30] J.Leybros, P.Fremeaux, Extraction solide-liquide.

Techniques de l'ingénieur, J2780-2782, Paris, 1990 pp1-21

[31] P. Mafart & E. Beliard,

« Genie Industriel alimentaire », Tome 1

Ed tec et doc : Lavoisier, Paris (1992)

[32] R. Bugarel & M. Hemati,

« Notes de cours de transfert de matière », Institut National Polytechnique de Toulouse,

ENSIGC, Avril, 1988, pp2-11--2-13 et p3-12

[33] A. Baseoul, J.P. Riba & J.P. Couderc,

Transfert de matière avec réaction chimique en cuve mécaniquement agitée, Note of the

Canadien Journal of Chem Eng , Vol 62, Dec 1984, Paris, pp880-883

[34] R. Gelu,

Les techniques d'extraction par fluides supercritiques appliquées à l'industrie aromatique,

Revue de l'industrie agro- alimentaire, CAL/PIIIZER, Vol 106, N°9

Paris, Sep 1989, pp 766-767

[35] M. Perrot,

Extraction par fluides supercritiques,

Techniques de l'ingénieur, J 2770, Mars 1999, pp 1-6

[36] S. Boustila,

Optimisation du procédé de récupération des acides gras du liège de Quercus Suber L. par
dépolymérisation alcaline de la subérine

Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger., Département de génie chimique,

1995

[37] E. Gueoguiev,

« Technologies de la production des huiles essentielles »

Ed de l'institut supérieur de technologie alimentaire, Plovdiv, 1988

[38] E. Gueoguiev,

« Technologies des produits aromatiques naturels et synthétiques »

Ed de l'institut supérieur de technologie alimentaire, Plovdiv, 1980

[39] M.E. DAVIS,

Numerical methods for engineering application

John Wiley & Sons, New York (1981), pp 74-76

[40] J.P. Goullia

Modélisation en génie des procédés,

Techniques de l'ingénieur, J 1022,3-1995, p4

[41] J.P.Moulin,D.Pareau,M.Stambouli,

Cinétique de transfert de matière entre deux phases,

Techniques de l'ingénieur J1075, 1998, pp1-20

[42] P.Trambouze,

Réacteurs chimiques, Techniques de l'ingénieur, J4020, 1993, p25

[43] J.P. Moulin, D.Pareau,M.Rakib, M.Stambouli

Cinétique du transfert de matière entre deux phases, J1075, p3-6,1988

[44] R.E. Treybal,

«Transport phenomena » Mc Graw Hill,3rd,New York,1980

[45] A.H.P.Skelland,

«Diffusional mass transfert» Ed J Ch n Wiley et fils,New york,1974

[46] J.Crank,

«The mathematics of diffusion»,Clarendon press, Oxford,1975,Ed. Clarendon/Press

University

[47] Alonso & Finn

« Physique générale »

Inter Editions, Paris, 1991

[48] P.Turq & J.P. Simonin,
Séparation par distribution entre phases- Mesure des coefficients de diffusion, Techniques de
l'ingénieur, J1515, 1998

[49] M.Lykov,
"Theory of energy and mass transfer »
Englewood Cliffs, New york,1961

[50] W.K.Lewis & Withman W.G,
Industrial engineering chemicals,16,1924 p.1215

[51] R.Higbie,
Trans.A.I.C.H.E.J.31,1935 p 365

[52] P.V. Danckwerts,
Industrial engineering chemicals,43,1951
p1460.A.I.C.H.E.J.1,1955 p.456

[53] A.Minchev,
Description et calcul de l'extraction solide-liquide. In Tendances actuelles dans la production
de produits aromatiques naturels, Recueil de conférences de post-graduation spécialisée, Ed
de l'institut supérieur de technologie alimentaire, Plovdiv,1980,pp 6-19

Annexes

Détermination expérimentale du taux d'humidité des graines de coriandre par la méthode de Dean et Stark

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

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon de 500ml, nous introduisons 20g de matière végétale (± 0,0001g), nous versons ensuite 200ml de xylène dans le ballon, que nous surmontons d'un réfrigérant muni d'un récipient gradué. Ensuite nous portons à reflux (2 à 4 gouttes par secondes), jusqu'au moment où le niveau d'eau reste constant et le solvant surnageant l'eau dans le récipient devient limpide. Vers la fin du dosage, nous augmentons le chauffage afin de récupérer toutes les gouttes déposées sur les parois du réfrigérant; enfin, nous laissons refroidir et nous notons le volume d'eau dans le récipient.

La teneur en eau dans la matière végétale est calculée par la formule :

$$H\% = \frac{V \cdot 0,997}{G} \times 100$$

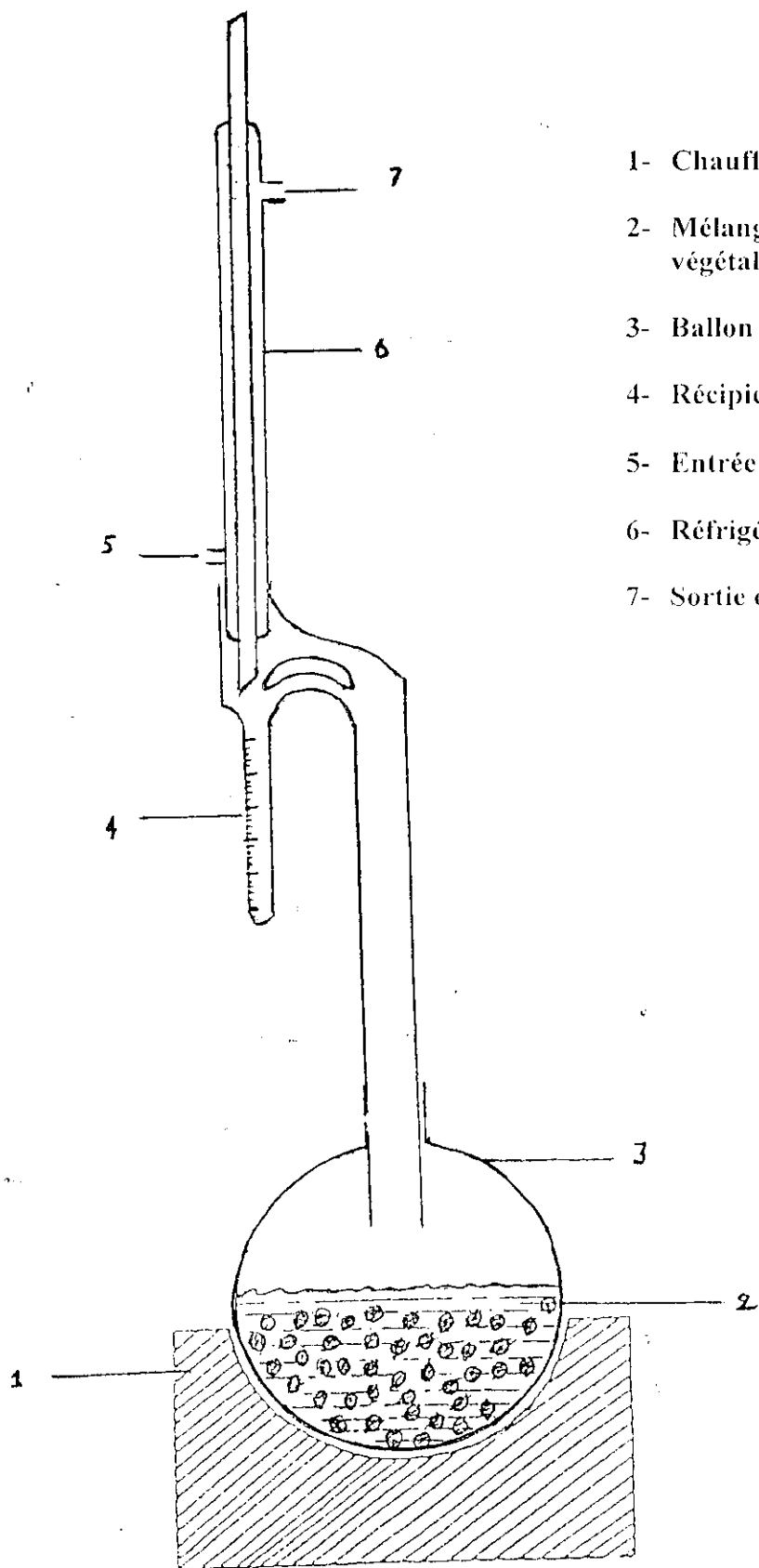
où

H : teneur en eau en %

V : volume d'eau (ml)

G : masse de la matière végétale en g

0,997 : densité de l'eau à 20°C



- 1- Chauffe-ballon
- 2- Mélange xylène-matière végétale
- 3- Ballon
- 4- Récipient gradué
- 5- Entrée d'eau
- 6- Réfrigérant
- 7- Sortie d'eau

Appareillage de Dean et Stark

❖ Résultats des mesures de diamètre des graines de coriandre entière

Numéros de la graine	d1(mm)	d2(mm)	dmooy
1	3,9	4,28	4,09
2	3,16	3,16	3,16
3	3,48	3,76	3,62
4	3,46	3,74	3,6
5	3,14	3,44	3,29
6	3,84	4,04	3,94
7	3,52	3,52	3,52
8	3,34	3,48	3,41
9	3,64	3,84	3,74
10	3,22	3,4	3,31
11	3,88	3,2	3,54
12	3,68	3,82	3,75
13	3,64	3,76	3,7
14	3,84	3,9	3,87
15	3,76	3,92	3,84
16	3,94	4,26	4,1
17	3,76	3,68	3,72
18	3,88	4,26	4,07
19	3,74	3,92	3,83
20	3,54	3,9	3,72
21	3,44	3,66	3,55
22	3,3	3,38	3,34
23	3,4	3,74	3,57
24	3,4	3,54	3,47
25	3,78	3,98	3,88
26	3,44	3,42	3,43
27	3,82	3,92	3,87
28	3,98	4,16	4,07
29	3,94	4,48	4,21
30	3,6	3,7	3,65
31	4	3,92	3,96
32	4,02	4,24	4,13
33	3,5	3,96	3,73
34	3,96	4,2	4,08
35	3,76	4,06	3,91
36	3,56	3,84	3,7

37	3,5	3,74	3,62
38	3,56	3,68	3,62
39	3,42	3,66	3,54
40	3,34	3,8	3,57
41	3,8	4,12	3,96
42	3,36	3,9	3,63
43	4,2	3,52	3,86
44	3,84	3,88	3,86
45	3,12	3,24	3,18
46	3,74	4,12	3,93
47	3,42	3,86	3,64
48	3,5	3,72	3,61
49	3,54	3,72	3,63
50	2,96	3,2	3,08
51	3,2	3,5	3,35
52	3,04	3,48	3,26
53	3,7	3,74	3,72
54	3,4	3,78	3,59
55	3,46	3,64	3,55
56	4,34	4,3	4,32
57	3,52	3,8	3,66
58	3,28	3,54	3,41
59	3,44	4,1	3,77
60	3,9	4,2	4,05
61	3,48	3,58	3,53
62	4,04	4,02	4,03
63	3,44	3,82	3,63
64	3,5	3,94	3,72
65	2,96	2,96	2,96
66	3,24	3,46	3,35
67	4,12	4,1	4,11
68	3,68	3,86	3,77
69	3,2	3,34	3,27
70	3,52	3,6	3,56
71	3,74	3,56	3,65
72	3,54	3,8	3,67
73	3,78	4,1	3,94
74	3,66	3,7	3,68
75	3,64	3,94	3,79
76	3,46	3,7	3,58

77	3,92	4,34	4,13
78	3,5	3,62	3,56
79	3	3,18	3,09
80	3,08	3,24	3,16
81	3,36	3,5	3,43
82	3,56	3,88	3,72
83	3,14	3,46	3,3
84	3,24	3,56	3,4
85	3,62	3,84	3,73
86	3,64	3,82	3,73
87	2,98	3,08	3,03
88	3,86	4,22	4,04
89	4,06	4,04	4,05
90	3,66	3,78	3,72
91	3,46	3,52	3,49
92	3,06	3,32	3,19
93	3,6	3,74	3,67
94	3,06	3,34	3,2
95	3,4	3,64	3,52
96	3,22	3,44	3,33
97	3,44	3,64	3,54
98	3,72	3,82	3,77
99	3,46	3,64	3,55
100	3,66	3,9	3,78
Moyenne	3,5554	3,7476	3,6515
Ecart type moyen	0,23477624	0,2424	0,22333
Ecart type	0,29648248	0,30725609	0,28604716