

RUPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale supérieure Polytechnique



Mémoire de Master

En vue de l'obtention du diplôme Master en
Génie Chimique

Thème :

*Modélisation du transfert de matière lors de
l'entraînement à la vapeur d'eau des Huiles Essentielles.*

Dirigé par :

Pr. R. DERRICHE

Etudié par :

M^r: HEDRACHE Mohammed Fayssal

Soutenu le 19 juin 2014 devant le jury composé de :

M^r E.H BENYOUSSEF

Professeur a l'ENP

Président

M^{me} S.CHARCHARI

Professeur a l'ENP

Examinatrice

M^r T.AHMED ZAID

Professeur a l'ENP

Examinateur

M^{me} R. DERRICHE

Professeur a l'ENP

Promotrice

promotion 2014

10 Avenue Hassen Badi El-Harrach – Alger.

عملنا هذا يهدف إلى نمذجة النتائج التطبيقية المحصل عليها لحركية الاستخلاص لأوراق النبتة مقرمان، على مستويين: المستوى المخبري والمستوى النصف صناعي، باستنادنا على النموذجين المذكورين في الملحق، وهي الحلول الرياضية للمعادلات التفاضلية المقدمة من طرف Crank، من أجل الفهم الأحسن لظاهرة إنتشار المادة في النبات. مع التحقق من صحة الفرضيات المقترحة أثناء النمذجة، مثل اعتبار الحد الأول وعدة حدود لسلسلة الغير المنتهية، مع مقارنة نتائج معامل الانتشار المحصل عليها من طرف النموذجين، المقارنة ما بين المستويين تثبت أن الانتشار في الطور المائع مهمل بالنسبة لطور الصلب، التي تؤكد القرب للأعمال السابقة.

الكلمات المفتاحية: الزيت الأساسية، معامل الانتشار، النمذجة، مقرمان .

Résumé :

Notre travail a pour objectif de modéliser les résultats expérimentaux de la cinétique d'extraction des feuilles de l'inule visqueuse, sur deux échelle : échelle laboratoire et l'échelle semi pilote, en se basant sur les deux modèles établis dans la bibliographie, à savoir les solutions mathématiques des équations différentielles rapportées par Crank, et mieux comprendre le phénomène de diffusion dans les solides d'origine végétale. Tout en vérifiant l'acceptabilité des hypothèses que l'on a posé lors de la modélisation telles que, le fait de considérer le 1^{er} terme et plusieurs termes de la série infinie et comparer les valeurs des coefficients de diffusion et le coefficient du transfert de matière données par les deux modèles. La comparaison des résultats simulés dans les deux échelles montre que le transfert dans la phase fluide est négligeable devant la phase solide. Ce qui confirme l'approche des travaux antérieurs.

Mots clés : huile essentielle, coefficient de diffusion, modélisation, inule visqueuse.

Abstract :

Our work, aims to model the experimental results of the kinetics extraction of the leaves of the inula viscosa on two scale: scale laboratory and the pilot semi scale. Based on the two models established in the bibliography, namely the mathematical solutions of the differential equations brought back by Crank, and to better include the understanding the phenomenon of diffusion in the solids of vegetable origin. While checking the acceptability of the assumptions that one posed at the time of modeling such as, the fact of considering the 1st term and several terms of the infinite series and of comparing the values of the coefficients of diffusion and the coefficient of the matter transfer given by the two models. The comparison of the results simulated in the two scales shows that the transfer in the liquid and négligeable phase in front of the solid phase. What confirms the approach of former work.

Keywords : essential oil, coefficient of diffusion, modeling, inula viscosa.

Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier le grand dieu le tout puissant
Pour son aide céleste, grâce à lui seul que j'ai pu faire ce modeste
travail.*

Tout d'abord je remercie en premier lieu la directrice de ce mémoire M^{me} R.DERRICHE professeur à l'ENP, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir accordé sa confiance ainsi que pour m'avoir guidé tout au long de ce mémoire, ses compétences, ses précieux conseils, sa disponibilité et sa gentillesse qui ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Je tiens également à remercier les différents membres du jury qui ont accepté de juger ce travail et en particulier M^r E-H.BENYOUSSEF professeur à l'ENP d'avoir accepté de présider le jury aussi,

M^{me} : S.CHARCHARI, professeur a l'ENP

M^r : T.AHMED ZAID, professeur a l'ENP

Trouvent ici l'expression de mes plus vifs remerciement pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury

Merci également à toute notre bande d'acolytes : « *les chimistes* ». Le chemin parcouru ensemble fut truffé de joies, de peines, de désillusions, de fous rires... A tous nos moments partagés ensemble!

Je tiens à remercier l'ensemble du corps professoral de notre département, ainsi que toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, je remercie ma famille et nos proches, toujours présents et qui, par leur soutien et leurs encouragements ont contribué à leur façon à l'aboutissement d'un long travail.

Dédicace

Grâce à dieu qui m'a tracé le chemin et m'a donné la santé, la volonté, la patience et de m'avoir fourni sa bénédiction, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie

A mes très chers parents, qu'aucune dédicace ne pourra exprimer mes sentiments de reconnaissance et de gratitude à leurs égards, et nul amour ne pourra rivaliser, en témoignage de leurs dévouements, leur amour qu'ils ont pu me donner, ils m'ont toujours encouragé, soutenu, aidé et donné espoir, que dieu tout puissant leur réserve une place dans son vaste paradisi.

A mes très chères sœurs Nadjat ; Lamia ; Soumia ; Farida ; Wafâa que je leur souhaite une longue vie pleine de joie et de réussite;

A mes oncles Paternel et Maternel ; A toute ma famille HEDRACHE ;

A tout ceux qui m'ont aidés à réaliser mon but, A mes collègues des études et tous mes amis de promotion Génie Chimique, sans oublier mes enseignants sans exception chacun par son nom pour le bon déroulement de mes études.

A toute personne tenant une place dans mon cœur, A tous ceux qui m'aiment, et à tous, ce qui je n'ai pu citer, qu'il trouve ici toute la gratitude et la coordination.

MOHAMMED FAYSSAL

*« La connaissance est la seule chose qui s'accroît lorsqu'on la
partage »*

Sadra Boudjema – Ordre du grand vol

石の上にも三年

« Trois années assis sur une pierre »

(Proverbe japonais : Persévérance est gage de réussite).

Préambule

Ce travail a été réalisé sous la direction de professeur R.DERRICHE dans le cadre des activités de l'équipe « valorisation des espèces végétales » du laboratoire valorisation des énergies fossiles » dirigé par monsieur le professeur Chems Eddine Chitour.

Résumé	i
Remerciement	ii
Dédicace	iii
Préambule	v
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles	
Introduction générale	1

Chapitre I : Généralités sur le transfert de matière

I.1. Le transfert de matière	2
I.2. Loi de Fick, définition du coefficient de diffusion	4
I.3. Equations de continuité. Equation de diffusion	5
I.4. Equation de diffusion en différentes coordonnées.....	8
I.5. Types de diffusion moléculaire	9

Chapitre II : transfert de matière entre phase solide-liquide

II.1- Transfert de matière fluide - solide	10
II.2. Processus de transfert de matière	11
II.3. mécanisme de diffusion dans les solides	15
II.4. Régimes de la diffusion fluide – solide	17
II.5. Le transfert fluide – solide. Lois de la diffusion	19
II.6. Présentation générale du phénomène d'extraction	21
II.7. Processus de transfert externe	23
II.8. Processus de transfert interne	24

Chapitre III : Généralités sur la modélisation

III.1. Introduction	26
III.2. Objectifs de la modélisation.....	26
III.3. Les étapes de la modélisation.....	27
III.4. élaboration du modèle	27
III.5. Formulation du modèle	28
III.6. Identification du modèle	28
III.7. Typologie de modèle.....	28

Chapitre IV : Travaux antérieurs relatifs à la modélisation lors de la production des HE

Chapitre V : présentation des modèles utilisée

V.1. Modélisation de la diffusion	36
V.2. Modèle de Crank	36
V.2.1. Diffusion dans une plaque plane	36
hypothèses pour l'application à l'entraînement à la vapeur d'eau	37
V.2.1.1 Présentation du 1 ^{er} modèle (Crank)	38
V.2.1.2 Présentation du 2 ^{ème} modèle (Crank)	40
V.3. Signification des différents termes.....	42
V.4. Résolution numérique au moyen du logiciel « MATLAB ».....	42

Chapitre VI : simulation et discussion

VI.1. Modélisation à l'échelle laboratoire	44
VI.1.1. Premier modèle (solutions analytiques rapportées par Crank)	44
Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante	44
Simulation par MATLAB	45
VI.1.2. Deuxième modèle (solutions données par Crank)	49
Détermination du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion	49
VI.2. Modélisation à l'échelle semi pilote	50
VI.2.1. Premier modèle (solutions analytiques rapportées par Crank)	50

Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante	50
VI.2.2. Deuxième modèle (solutions données par Crank)	54
Détermination du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion	54
VI.3. Synthèse des domaines de validité des différents modèles.....	55
Conclusion générale.....	57
Bibliographie	

Tableau IV-1 : les résultats obtenus du coefficient de diffusion dans les trois plantes (romarin, basilic, lavande).....	32
Tableau IV-2 : Résultats et paramètres expérimentaux des courbes d'extraction adaptées pour la modélisation mathématique des satureioides de Achyrocline (Lam).....	34
Tableau VI-1 : les conditions opératoires de l'essai N°4 (échelle laboratoire)	44
Tableau VI-2 : l'évolution de la quantité $m(t) / m(\infty)$ et fonction du temps de l'essai N°4 (échelle laboratoire)	45
Tableau VI-3 : les données statistiques pour l'équation du modèle I à plusieurs termes de l'essai N°4.....	48
Tableau VI-4 : les données statistiques pour l'équation du modèle II à de l'essai N°4.....	50
Tableau VI-5 : les conditions opératoires de l'essai N°2 (échelle semi pilote).....	50
Tableau VI-6 : l'évolution de la quantité $m(t) / m(\infty)$ et fonction du temps de l'essai N°2 (échelle semi pilote).....	51
Tableau VI-7 : les données statistiques pour l'équation du modèle I à un seul terme de l'essai N°2.....	52
Tableau VI-8 : les données statistiques pour l'équation du modèle I a plusieurs termes de l'essai N°2.....	53
Tableau VI-9 : les données statistiques pour l'équation du modèle II de l'essai N°2.....	54
Tableau VI-10 : les résultats de simulation du modèle I à différente échelles.....	55
Tableau V-11 : les résultats de simulation du modèle II à différente échelle.....	55

Figure I-1 : Illustration de la première loi de Fick.....	5
Figure I-2 : Schématisation du bilan de matière.....	6
Figure II-1 : Schématisation du transfert des particules à travers un solide poreux.....	10
Figure II-2 : Distribution de la diffusivité selon le diamètre du pore du solide.....	11
Figure II-3 : Schématisation de la diffusion moléculaire.....	17
Figure II-4 : Schématisation de la diffusion de Knudsen à travers le pore du solide.....	18
Figure II-5 : Effet de la porosité des solides sur la diffusivité des molécules.....	19
Figure II-6 : Schématisation de l'interaction espèce diffusante – solide.....	20
Figure II-7 : Schématisation de l'interaction espèce – espèce et espèce – solide.....	21
Figure II-8 : Schéma du transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur.....	22
Figure IV-1 : rendement d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau. Modèle mathématique (-- romarin, -basilic, ---lavande), avec les point expérimentale.....	32
Figure V-1 Distribution des concentrations à différents temps dans une plaque plane $-l < x < l$ avec une concentration uniforme $C_s(0)$, et la surface est maintenue constante C_i	40
Figure V-2 : Les courbes de sorption ou désorption pour la condition à la surface. Les nombres sur les courbes sont des valeurs de $L = l K/D$	41
Figure VI-1 : Courbe simulé avec MATLAB pour l'équation du modèle I à un seul terme ($R^2=0.88$) de l'essai N°4.....	47
Figure VI-2 : Courbe simulé avec MATLAB pour l'équation du modèle I a plusieurs termes ($R^2=0.93$) de l'essai N°4.....	48
Figure VI-3 : Courbe simulé avec MATLAB pour l'équation du modèle II ($R^2=0.98$) de l'essai N°4.....	49
Figure VI-4 : Courbe simulé avec MATLAB pour l'équation du modèle I a un seul terme ($R^2=0.92$) de l'essai N°2.....	51
Figure VI-5 : Courbe simulé avec MATLAB pour l'équation du modèle I a plusieurs termes ($R^2=0.96$) de l'essai N°2.....	52
Figure VI-6 : Courbe simulé avec MATLAB pour l'équation du modèle II ($R^2=0.98$) de l'essai N°2.....	54

Symbole	Signification
Adjusted R-square	Coefficient de corrélation ajusté.
D	Coefficient de diffusion (m^2/s).
EVE	Entrainement à la vapeur d'eau.
H	Taux d'humidité (%).
HE	Huile essentielle.
K, Kc	Le coefficient de transfert de matière (m/s).
L	Paramètre adimensionnel. C'est le rapport entre la résistance dans le solide sur la résistance du liquide.
Q	le débit volumique (ml/min).
RMSE	Root mean squared error (évalué l'écart dans les données utilisées).
R-square	Le coefficient de corrélation.
SSE	Sum squared error (la performance de la fonction).
N_j	Le flux de transfert de matière ($moles/m^2s$)
C_j	La concentration du constituant j ($mole/m^3$).
J_j	Le flux de transfert de matière par diffusion ($moles/m^2s$)
T_j	Le flux de transfert de matière par transport ($moles/m^2s$).
D_{ij}	Coefficient de diffusion (ou diffusivité) de <i>i</i> dans le mélange binaire <i>ij</i> .
Bi	Nombre de Biot.
P	Le coefficient de partage.
D_l	Le coefficient de diffusion dans la phase liquide.
D_s	Le coefficient de diffusion dans la phase solide.
r_m	le rayon des molécules diffusantes.
R_e	Le rayon du capillaire où a lieu la diffusion.
N_k	Le nombre de Knudsen.

D_{ef}	le coefficient de diffusion effectif.
D_K	Coefficient de diffusion de Knudsen.
D_{AB}	Coefficients de diffusion moléculaire.
m_A	La masse du soluté.
C^*	La concentration de fluide-phase d'équilibre.
M_∞	La masse d'huile essentielle récupérée à temps infini.
$\overline{C_s(x, 0)}$	concentration moyenne uniforme à instant $t=0$.
$C_s(0)$	La concentration initiale dans le solide.
C_s	Concentration du soluté à l'interface coté fluide.
C_l	La concentration du soluté dans la phase fluide.
l	Epaisseur de la feuille.
$\overline{c_s}$	La concentration moyenne du soluté dans la phase solide.

Les lettres grecques

δ	Epaisseur.
$\overline{\theta}$	Le temps de séjour moyen.
λ	le libre parcours moyen des molécules.
β_n	Les racines de l'équation $\beta_n \operatorname{tg} \beta_n = L$.
v_j	La vitesse absolue locale du constituant j (m/s).

INTRODUCTION GENERALE

Historiquement, l'extraction solide-liquide est une opération très ancienne. L'homme a toujours cherché à exploiter les ressources naturelles dont il dispose. Cette opération était utilisée dans la préparation de produits alimentaires, pharmaceutiques, teintures ou parfums où elle prend des dénominations différentes. Chaque terme évoque une mise en œuvre d'un procédé d'extraction solide-liquide, dont le solvant est généralement de l'eau ou de l'alcool.

Aujourd'hui encore et malgré l'utilisation d'automates précis et de matériaux adaptés, malgré les avancées en génie des procédés, en phytochimie et en analytique ou encore les nouvelles technologies d'activation telles que hautes pressions, micro-ondes, ultrasons, etc., la mise en œuvre de l'extraction végétale reste une juste association entre la maîtrise de ces paramètres et la tradition.

Pour une bonne extraction, il ne suffit pas de prendre en considération la solubilité du soluté désiré ou non désiré. L'extraction solide-liquide à partir de la matrice végétale est une opération unitaire complexe en raison de la nature même du substrat. Les résistances au transfert de matière dues à la structure végétale et la localisation des composés recherchés peuvent être déterminantes. L'étude passe généralement par des essais pilotes, souvent coûteux. La description et la modélisation des phénomènes de transfert de soluté répondent à deux objectifs : l'établissement d'un modèle de représentation de ceux-ci observés à l'échelle de la paille et l'intégration des connaissances ainsi acquises dans un modèle global pour constituer un outil complet de simulation du comportement de l'extraction solide-liquide.

C'est dans ce contexte, que nous nous sommes intéressés à la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles de l'*inula viscosa*.

Le plan que nous proposons est le suivant constitué de cinq chapitres

Le premier chapitre abordera les notions générales d'extraction solide-liquide

Dans le second chapitre, les phénomènes de transfert de matières entre phase solide/fluide.

Le troisième chapitre apportera des généralités sur la modélisation.

Le quatrième chapitre, les antérieurs relatifs à la modélisation lors de la production des huiles essentielles.

Le cinquième chapitre concerne une présentation des modèles utilisés.

Enfin le sixième et dernier chapitre sera consacré à la simulation et la discussion des résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur le transfert de matière.

I.1. Le transfert de matière

On regroupe sous le terme général de transfert, l'ensemble des mécanismes qui tendent à réduire les contrastes de concentration ; Il représente l'évolution spontanée vers l'uniformité de toute hétérogénéité de concentration d'une espèce moléculaire ou ionique.

Au moins deux facteurs peuvent être attribués au transfert de matière. En premier lieu, l'agitation thermique des particules dans la solution tend à une homogénéisation de la concentration même en l'absence de mouvement convectif, c'est *la diffusion moléculaire*. En second lieu, les hétérogénéités de la vitesse des parcelles fluides contribuent au mélange, et ceci d'autant plus que le mouvement convectif est important. Ce phénomène porte le nom de convection ou bien le transport.

Donc, l'évolution du transfert des solutés s'organise autour de deux niveaux de mécanismes : **transport** et **diffusion**.

I.1.1. le transfert de matière par diffusion

La diffusion est l'une des manifestations les plus directes des mouvements d'agitation thermique des molécules, ions ou atomes. Elle intervient dans les gaz, les liquides et même les solides.

On peut l'observer à l'échelle macroscopique chaque fois qu'il existe une hétérogénéité de concentration non compensée par une action extérieure telle qu'une force de gravitation.

Elle apparaît comme un transport de matière ayant pour effet de supprimer tout gradient de concentration.

Lorsque la diffusion est régie uniquement par le mouvement d'une espèce sous le seul effet de l'agitation thermique (mouvement brownien), elle est appelée *Auto-Diffusion* [1]. La migration peut aussi avoir lieu sous l'effet d'une force, par exemple une force électrostatique dans le cas d'espèces chargées, ou bien une force chimique, ou encore sous l'effet d'un gradient de température et/ou de concentration. Les hétérogénéités microscopiques de la vitesse, qui sont négligées par la représentation macroscopique de l'écoulement, contribuent également à la migration. Dans ce cas ce mouvement se superpose et se combine à l'Auto-Diffusion et, est appelée simplement *Diffusion*.

La diffusion moléculaire est un processus spontané, lent généré par le déplacement des molécules, sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, à travers un milieu immobile ou au sein d'un fluide s'écoulant en régime laminaire ; où le fluide en mouvement fait entraîner les molécules d'une région de l'espace à une autre.

I.1.2. le transfert de matière par convection : le transport

La convection se différencie de la diffusion par l'origine du transfert. Pour la diffusion, cette origine (qui est également la force motrice) est le gradient ; alors que pour la convection c'est une force externe. Pour la matière, le transfert convectif d'un composé est dû à un déplacement du milieu qui le contient ; Il s'agit de l'entraînement des espèces chimiques présentes dans le milieu avec le mouvement macroscopique moyen du fluide.

Ce phénomène physique très commun se produit dans de nombreux systèmes sous des formes diverses.

La convection naturelle, aussi appelé convection gravitationnelle, est due à la gravité et implique des différences de densité (ces dernières pouvant être causées par une différence de température ou une différence de concentration) dans un milieu homogène.

La convection forcée est provoquée par une circulation artificielle du fluide (par exemple agitation) Le transfert dans ce cas est plus rapide.

D'une manière générale, la convection est un processus rapide permettant l'uniformisation de la concentration du milieu.

I.1.3. Flux de transfert de matière

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

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

$$N_j = C_j * v_j \quad (I.1)$$

Où :

N_j : est le flux de transfert de matière (moles/m²s) ;

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

C_j : la concentration du constituant j (mole/m³).

I.1.4. La relation des deux phénomènes

Généralement, lors du transfert de matière, les espèces chimiques sont transférées sous l'effet combiné de la diffusion et de la convection, sauf que dans certains cas, l'un des phénomènes est prédominant par rapport à l'autre suite au régime d'écoulement.

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

$$\vec{N}_j = \vec{J}_j + \vec{T}_j \quad (1.2)$$

Avec :

J_j : le flux de transfert de matière par diffusion (moles/m²s)

T_j : le flux de transfert de matière par transport (moles/m²s). [2,3]

I.2. Loi de Fick, définition du coefficient de diffusion [4]

La loi empirique de Fick concernant la diffusion dans les liquides binaires, généralisée au cas des gaz et des solides est inspirée de la loi de Fourier (établie en 1822).

L'hypothèse fondamentale de Fick est que la diffusion d'un seul corps obéit à des lois de même nature que celles qui régissent la propagation de la chaleur.

Il en résulte que le flux diffusionnel d'une espèce i dans un binaire ij est proportionnel au gradient de sa concentration [1, 5, 6]

$$J_i = -D_{ij} \text{grad}(C_i) \quad (1.3)$$

J_i est la densité du flux des particules i et C_i est leur concentration.

Le signe négatif représente l'opposition des directions du flux diffusionnel et du gradient de la concentration.

Fick a introduit le concept du coefficient de la diffusion et a suggéré une réponse linéaire entre le gradient de la concentration de l'espèce diffusante et son flux diffusionnel.

Le facteur de proportionnalité D_{ij} est appelé coefficient de diffusion (ou diffusivité) de i dans le mélange binaire ij .

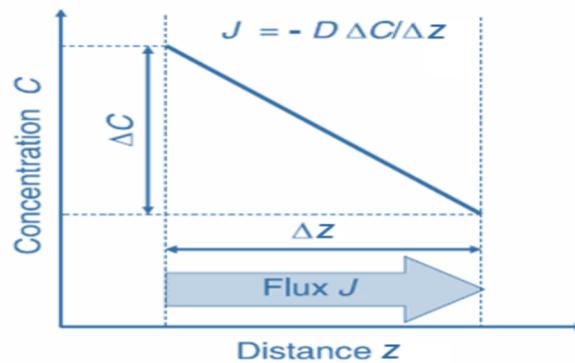


Figure I-1 : Illustration de la première loi de Fick.

En première approximation, et dans l'idée originale de Fick, D_{ij} est indépendant de la variation de la concentration ; C'est pourquoi nous dirons qu'une diffusion obéit à la loi de Fick si le coefficient de diffusion est invariable dans les conditions de l'expérience [1].

La relation (I.3) est universellement adoptée pour définir les coefficients de diffusion, et c'est elle qui régit en première approximation tous les phénomènes de diffusion. A une température donnée, D_{ij} est une constante caractéristique du corps i étudié [1].

La première loi de Fick est le modèle le plus simple qui représente la diffusion d'une espèce dans un système binaire dilué.

I.3. Equations de continuité. Equation de diffusion

Une présentation complète des équations de diffusion ferait introduire l'ensemble des phénomènes intervenant lors du transfert de matière.

Dans un fluide où les concentrations ne sont pas uniformes, les flux de masse obéissent à des équations de bilan exprimant la conservation de la masse dans un élément de fluide. Ces équations s'obtiennent en écrivant que la variation de la quantité de masse dans un élément de volume dV est égale à la somme des flux correspondants entrant dans dV et des termes de vitesse R_i des réactions chimiques qui mettent en jeu l'espèce considérée.

L'écriture du bilan de matière qui exprime la conservation de la masse s'écrira :

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

$$Entrée (E) - sortie (S) \pm création (C) = accumulation (A)$$

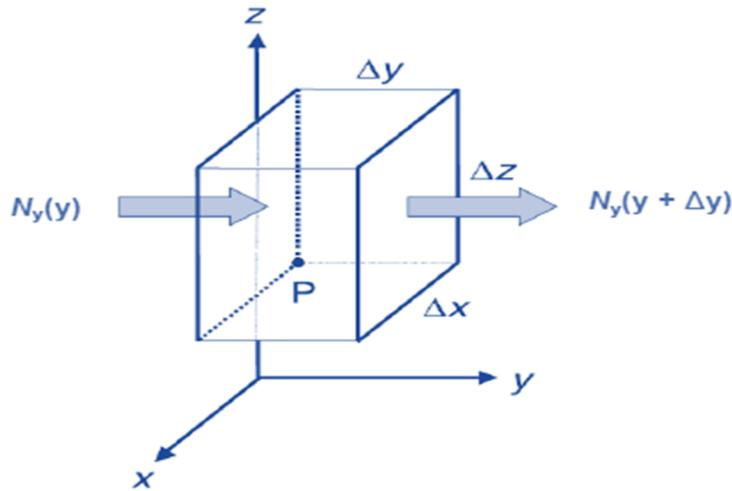


Figure I-2 : Schématisation du bilan de matière.

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

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

$$E - S \pm R = A \quad (\text{I.4})$$

$$E - S = - \int_S n * (C_j * \vec{v}_j) * ds \quad (\text{I.5})$$

$$R = \pm \int r_j dv \quad (\text{I.6})$$

$$A = \int \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{I.7})$$

Compte tenu des expressions précédentes l'équation devient :

$$- \int_S n * (C_j * \vec{v}_j) * ds \pm \int r_j dv = \int \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{I.8})$$

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

$$- \int \text{div}(C_j * v_j) dV \pm \int r_j dv = \int \frac{\partial C_j}{\partial t} dV \quad (\text{I.9})$$

Ou encore :

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

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

$$N_j = J_j + T_j \quad (\text{I. 11})$$

$$N_j = -D \overrightarrow{\text{grad}}(C_j) + C_j * v \quad (\text{I.12})$$

Avec
$$v_i = \frac{\sum_{j=1}^J C_j * v_j}{\sum_{j=1}^J C_j} \quad (\text{I. 13})$$

$$-div(C_j * \vec{v}_j - D \overrightarrow{\text{grad}}(C_j)) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \pm r_j \quad (\text{I. 14})$$

Dans certains cas, comme le cas du transfert de matière fluide – solide, la théorie du film suppose qu'au voisinage du solide, le terme de convection peut être négligeable (dû aux frottements solide – fluide, ce dernier devient immobile) ; de ce fait, l'équation de continuité se simplifie et s'exprime par :

$$div(\vec{J}_j) + \frac{\partial C_j}{\partial t} = 0 \quad (\text{I. 15})$$

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

$$-div(C_j * \vec{v}_j - D \overrightarrow{\text{grad}}(C_j)) = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (\text{I. 16})$$

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

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D \nabla C_j \quad (\text{I. 17})$$

Avec ∇C_j égal à :

$$\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \text{ pour une sphère} \quad (\text{I. 18})$$

$$\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \text{ pour un cylindre} \quad (\text{I. 19})$$

$$\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \text{ pour une plaque plane} \quad (\text{I. 20})$$

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

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

I.4. Equation de diffusion en différentes coordonnées

Le laplacien dans l'équation précédente peut prendre différentes formes selon les différents systèmes de coordonnées.

- En coordonnées cartésiennes x, y, z :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (\text{I. 21})$$

En coordonnées cylindriques r, θ, z :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (\text{I. 22})$$

- En coordonnées sphériques r, Θ, φ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right) \right] \quad (\text{I. 23})$$

Dans le cas particulier d'une diffusion monodimensionnelle où le coefficient de diffusion est considéré indépendant de la variation de la concentration, on obtient la **seconde loi de Fick** :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{x,y,z} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)_t \quad (\text{I. 24})$$

Donc, la combinaison de la première loi de Fick et de l'équation de continuité donne la seconde loi de Fick appelée parfois *équation de diffusion* [5].

Si le coefficient de diffusion n'est pas constant ; l'équation (I.15), en différentes coordonnées, prend alors les formes suivantes :

- En coordonnées cartésiennes :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{x,y,z} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D(c) \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D(c) \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right]_t \quad (\text{I. 25})$$

- En coordonnées cylindriques :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{r,\theta,z} = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(D(c) r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D(c)}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D(c) r \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right]_t \quad (\text{I. 26})$$

- En coordonnées sphériques :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{r,\theta,\varphi} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right) \right]_t \quad (\text{I. 27})$$

Ces équations de diffusion ne possèdent pas de solutions analytiques pour toutes les conditions aux limites dans le cas où le coefficient de diffusion est variable et dans le cas de réactions chimiques. Cependant, dans le cas d'un coefficient de diffusion constant, sans réaction chimique, les solutions analytiques correspondant à la plupart des conditions aux limites possibles sont connues [7] et c'est précisément pour ces conditions que les diverses méthodes expérimentales de détermination des coefficients de diffusion ont été développées [8-9]

I.5. Types de diffusion moléculaire

La diffusion dans les liquides, les gaz et les solides a été étudié pendant plus d'un siècle. La découverte du mouvement Brownien qui est mis en rapport avec la diffusion a permis d'expliquer ce comportement et a contribué considérablement au développement de la théorie cinétique des gaz et des liquides.

La diffusion est causée par le mouvement thermique des molécules ainsi que l'effet des collisions moléculaires. [10]

Chapitre II

*Transfert de matière entre phase solide
/ fluide.*

Les phénomènes de transfert de matière fluide – solide ont lieu lors de divers processus de récupération de soluté ou de séparation d'un contaminant par adsorption.

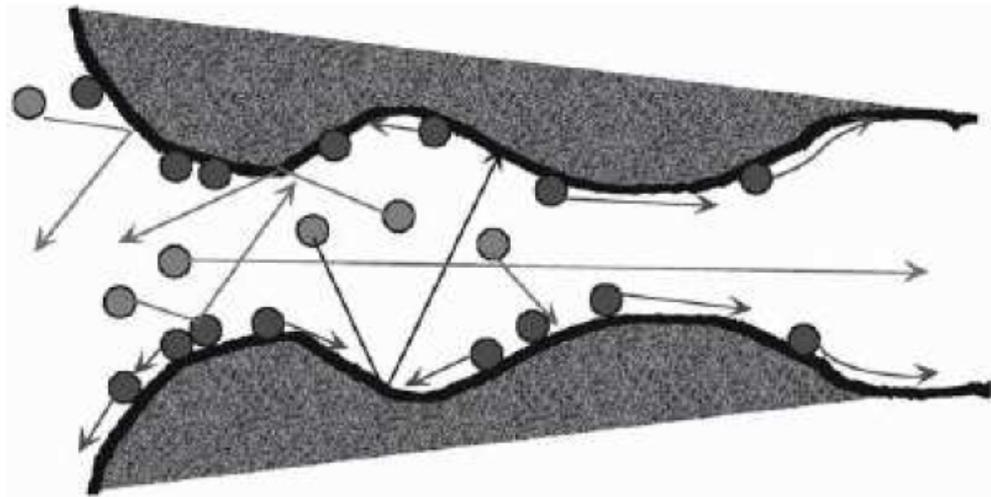
La diffusion dans les solides poreux est habituellement le facteur le plus important dirigeant le transfert de masse au cours des phénomènes d'adsorption, d'échange d'ion, de séchage, de catalyse hétérogène, de lavage et beaucoup d'autres applications.

II.1- Transfert de matière fluide - solide

Lors du transfert de matière fluide – solide, il se développe autour du solide une couche laminaire immobile, plus ou moins épaisse de fluide que l'espèce diffusante doit franchir. Ce film laminaire ou couche limite oppose donc une résistance au passage des molécules diffusantes et provoque un gradient de concentration qui est la force motrice de la diffusion. Donc, l'espèce diffusante franchit deux couches limites ; une externe correspondant à la couche limite de la phase fluide et l'autre interne constituant l'épaisseur du solide.

L'étude du phénomène de diffusion dans le cas du transfert de matière fluide – solide, mène à réduire la résistance côté fluide et ce en réduisant l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle.

La diffusion fluide – solide est régie par les mêmes lois que la diffusion en une seule phase (théorie de Fick, théorie de Stefan-Maxwell, ...); la charpente du solide est considérée comme un constituant présent dans le mélange fluide et l'effet d'interaction solide-constituant est pris en considération.



FigureII-1 : Schématisation du transfert des particules à travers un solide poreux.

La diffusion à travers le solide est plus complexe ; elle peut se dérouler suivant plusieurs mécanismes selon la dimension des pores du solide ou, plus spécifiquement, selon le rapport du diamètre du pore au libre parcours moyen des molécules et la distance de collision des molécules [10].

Dans les plus grands pores, les mécanismes dominants sont les flux visqueux et la diffusion moléculaire ; Plus la taille du pore diminue, plus l'importance de ces mécanismes baisse et la diffusion surfacique et celle de Knudsen deviennent dominantes.

L'importance relative à l'augmentation de la diffusion surfacique réside dans la baisse du diamètre du pore.

Quand la dimension du pore est comparable au diamètre effectif de la molécule diffusante, l'effet stérique devient important et la diffusion devient un processus activé dépendant de la température. Ce régime appelé "diffusion configurationnelle", ou simplement "diffusion surfacique".

En dépit d'études, beaucoup d'aspects sont encore compris faiblement [10].

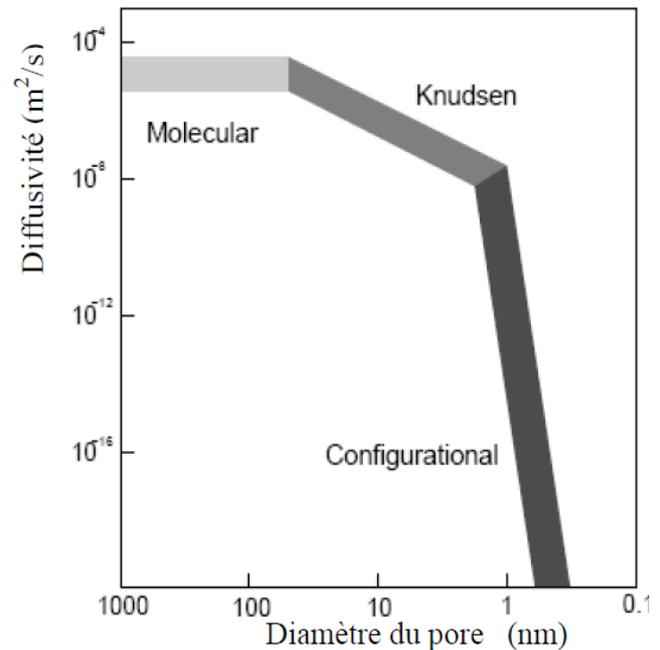


Figure II-2 : Distribution de la diffusivité
Selon le diamètre du pore du solide

II.2. Processus de transfert de matière

Le transfert du soluté (huile essentielle) dans une phase fluide (le solvant) exige un certain temps pour être complet et il est essentiel de déterminer la vitesse globale de ce phénomène, c'est-à-dire la vitesse de transfert, cette vitesse résultante est régie par la succession de trois étapes, mises en évidence par Angélices [11], il s'agit de :

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

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

a) Diffusion convective, avec des pores assez larges (de l'ordre du micromètre).

b) Diffusion libre, la dimension des capillaires (macro pores) n'empêche pas la diffusion moléculaire dans les pores.

c) Diffusion empêchée, la dimension de la molécule et du capillaire se rapprochent, cette opération est généralement lente.

3. Transfert du soluté vers la masse restante du solvant, cette étape sera influencée par la vitesse d'écoulement du solvant dans les espaces vides restants des pores capillaires qui est lente, lors de cette étape ce sera la vitesse d'écoulement qui imposera la loi de vitesse et non la diffusion[12, 13,4].

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

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

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

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

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

Le nombre de Biot (Bi) permet de comparer l'importance relative de ces deux résistances. C'est un nombre adimensionnel défini par le rapport de la résistance diffusionnelle interne et de la résistance diffusionnelle externe [4].

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

$$Bi = \frac{Kl}{PD} \quad (\text{II. 1})$$

Avec P : le coefficient de partage

D : le coefficient de diffusion

K : le coefficient de transfert de matière

II.2.1. Théories de transfert de matière

Plusieurs théories et modèles ont été développés pour expliquer le processus de transfert de matière entre phases. Toutes ces théories supposent une résistance nulle à l'interface et admettent que l'équilibre thermodynamique est atteint quasi instantanément en l'absence de réactions chimiques interraciales et de substances tensioactives adsorbées à l'interface, ce qui aurait pour effet d'apporter une résistance supplémentaire.

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

Nous distinguons trois théories :

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

II.2.1.1. La théorie du double film (Lewis et Whitman)

Cette théorie due à Lewis et Whitman, repose sur les hypothèses citées ci-dessous, ces auteurs considèrent un régime de transfert permanent. [4]

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

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

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

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

Avec les conditions aux limites cotées liquide :

$$x = 0, C = C_i,$$

$$x = \delta, C = C_0.$$

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

$$N(t) = \frac{D}{\delta} (C_i - C_0) \quad (\text{II. 3})$$

Avec un coefficient de transfert égal à :

$$K = \frac{D}{\delta} \quad (\text{II. 4})$$

II.2.1.2. La théorie de pénétration

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

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

- Des éléments issus du cœur viennent à l'interface, ils y séjournent tous un temps identique au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnelle, avant de retourner se mélanger avec le cœur de la phase ;
- Les éléments fluides viennent séjournent à la surface durant un temps très court pendant lequel s'effectue le transfert, si bien que le régime permanent n'a pas le temps de s'établir ;
- L'équilibre est réalisé à l'interface. [14,15]

$$\frac{\delta C(x, t)}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C(x, t)}{\delta x^2} \quad (\text{II. 5})$$

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

$$N(t) = \left(\frac{\delta C}{\delta x} \right)_{x=0} = (C - \bar{C}) \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 6})$$

Ce qui donne un coefficient de transfert :

$$K = \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 7})$$

II.2.1.3. La théorie de pénétration avec renouvellement de l'interface

II.2.1.3.1. Modèle de Danckwerts

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

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

$$N(t) = (C_i - C_o) \left(\frac{D}{\bar{\theta}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.8})$$

Ce qui donne un coefficient de transfert moyen :

$$K = \left(\frac{D}{\bar{\theta}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.9})$$

Le coefficient K est lié aux limites et non à la distribution des temps de séjour

II.2.1.4. Modèle de Toor et Marchelo

Partant de l'idée de Danckwerts sur la distribution des temps de séjour, ces auteurs admettent que si la durée de vie de l'élément de fluide à la surface est suffisamment longue, le régime permanent a le temps de s'établir. Ainsi, pour les faibles temps de séjour, le système obéit à la théorie de la pénétration, alors que pour les temps de séjours relativement longs, le système satisferait le modèle de film. [16].

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 grand 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

II.3. Mécanisme de diffusion dans les solides

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

L'agitation moléculaire produit de nombreux chocs entre les molécules qui sont par conséquent diffusées. Pour que la diffusion ait lieu, il faut que la distribution dans l'espace de la substance soit

non homogène. Ainsi, aussitôt qu'existe une hétérogénéité de concentrations, on observe une évolution spontanée vers l'uniformité de ces concentrations [17,18].

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

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

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

II.3.1. Mécanisme de type diffusionnel

C'est le transfert d'un soluté par diffusion à partir d'une solution concentrée vers une solution diluée. Simultanément, on observe une diffusion du solvant à travers une membrane en sens inverse. C'est le cas typique de l'extraction des graines oléagineuses[12].

II.3.2. 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[12].

II.3.3. Diffusion dans les solides poreux

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

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

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

- ✓ Résistance additionnelle due à la proximité des molécules diffusantes aux parois des capillaires,
- ✓ Une augmentation de la vitesse du milieu due dans un certain cas à la dégradation du solide[4].

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

$$D_l = D_s(1 + \pi) \left(1 + \frac{2,4 r_m}{Re}\right) (1 + P) \quad (\text{II.10})$$

Où, π est le facteur de corrélation du blocage mécanique.

r_m : le rayon des molécules diffusantes.

R_c : le rayon du capillaire où a lieu la diffusion.

p : le facteur de corrélation du changement de viscosité.

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

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2 n}} \quad \text{(II.11)}$$

Où, n est le nombre de moles,

d : le diamètre des molécules,

Le nombre de Knudsen est défini par :

$$N_k = \frac{\lambda}{d_p} \quad \text{(II.12)}$$



Schéma II-1 les régimes de diffusion.

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

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

$$D_{ef} = \frac{1}{\left[\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \right]} \quad \text{(II.13)}$$

II.4- Régimes de la diffusion fluide – solide

II.4.1- La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire se produit lorsque le libre parcours moyen des molécules diffusantes est relativement moins que la dimension du pore. Elle est décrite par la loi de Fick.

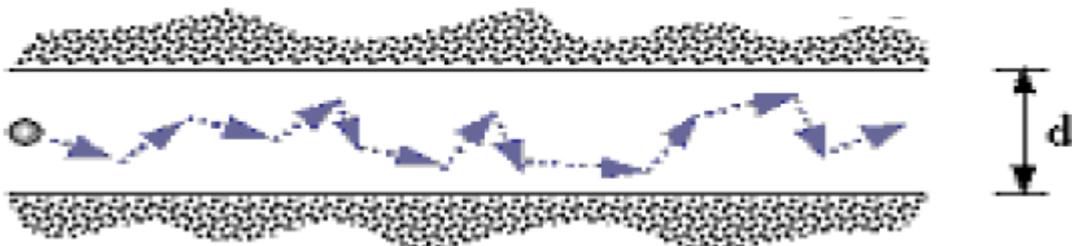


Figure II-3 : Schématisation de la diffusion moléculaire.

Ce mode de diffusion est lié au mouvement Brownien où le mouvement de chaque particule est aléatoire et n'est pas dépendant de son mouvement antérieur [19].

II.4.2. La diffusion de Knudsen

La diffusion Knudsen se produit quand le libre parcours moyen des particules est de l'ordre de grandeur du pore, ce qui augmente la fréquence des collisions entre les molécules et la surface interne du pore [20]. (figureII-4).

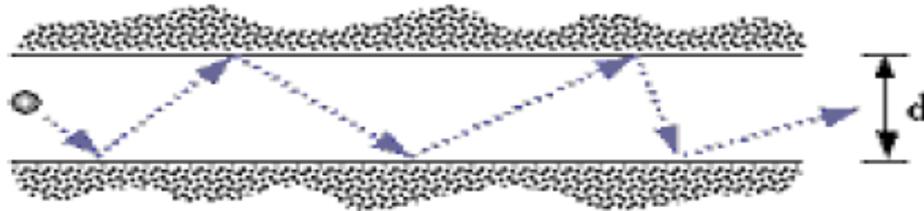


Figure II-4: Schématisation de la diffusion de Knudsen à travers le pore du solide

Elle est dominante dans le cas des solides dont le diamètre de leurs pores varie entre 2 et 50 nm.

La diffusion de Knudsen dérive de la théorie cinétique de gaz ; l'expression du coefficient de diffusion est donnée comme suit :

$$D^{Kn} = \frac{19400 \varepsilon^2}{\tau S' \rho} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{II. 14})$$

Où ρ est la masse volumique du solide, M est le poids moléculaire du gaz diffusant et T est la température (K).

Elle est aussi décrite par la relation d'Einstein :

$$D_s(C) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6 n_s t} \left[\sum_{i=1}^n |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right] \quad (\text{II. 15})$$

où :

D_s est le coefficient d'autodiffusion qui dépend de la concentration C , t est le temps, n est le nombre total de particules dans le système, et r_i est le vecteur position de la particule i [21].

II.4.3- La diffusion configurationnelle

En ce régime de diffusion, dont il est nommé *diffusion micropore*, *diffusion configurationnelle* et *diffusion surfacique*, les molécules diffusent à la surface du solide en se condensant sous forme

d'une couche de liquide adsorbé. Les molécules se déplacent d'un endroit à un autre sous l'effet d'une hétérogénéité d'énergie.

La diffusion dans les solides est en général fondamentalement différente de la diffusion en phase fluide parce qu'elle est influencée non seulement par la concentration moléculaire des espèces diffusées, et est anisotropique, en général. En outre, les collisions entre les différentes espèces chimiques ont une considérable influence sur la diffusion à travers le solide.

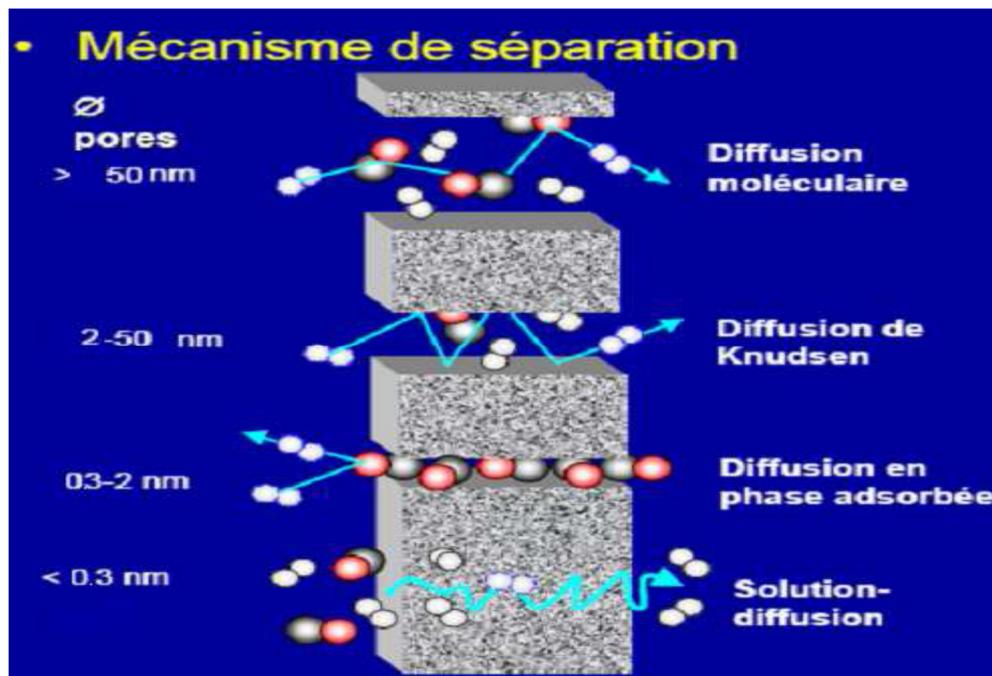


Figure II-5 : Effet de la porosité des solides sur la diffusivité des molécules.

II.5- Le transfert fluide – solide. Lois de la diffusion

II.5.1- La diffusion de Knudsen

Comme il a été cité précédemment, lorsque le libre parcours moyen des particules est de l'ordre de grandeur du diamètre moyen des pores, la diffusion de Knudsen est dominante.

Le flux de diffusion sera décrit par l'équation, dite, de Knudsen [20, 22] :

$$N_i = -D_i^{Kn} \nabla C_i \quad (\text{II. 16})$$

II.5.2- La diffusion moléculaire

II.5.2.1- Diffusion d'un corps pur à travers le solide

Dans le cas de la diffusion d'une seule espèce i à travers un solide poreux, ce dernier est pris comme la structure immobile.

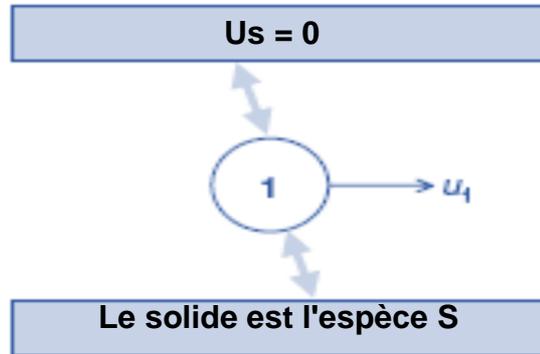


Figure II-6 : Schématisation de l'interaction espèce diffusante – solide

La loi de Stefan-Maxwell décrite pour la diffusion d'un corps pur au sein d'un solide est présentée comme suit [10] :

$$-\frac{1}{RT} \varphi_i \frac{d\mu_i}{dz} = \frac{N_i}{\rho \theta_{i,max} D_i} \quad (\text{II. 17})$$

$$-\Gamma_i \varphi_i \frac{d\varphi_i}{dz} = \frac{N_i}{\rho \theta_{i,max} D_i} \quad (\text{II. 18})$$

$\varphi_i = \theta_i / \theta_{i,max}$: Qui est le rapport des fractions du constituant i .

$\theta_i = \frac{m_i}{m^s}$: La fraction massique du constituant i dans le solide à un instant t .

$\theta_{i,max} = \frac{m_{i,max}}{m^s}$: la fraction massique maximale du constituant i dans le solide.

II.5.2.2- Diffusion d'un binaire à travers le solide

Pour décrire la diffusion d'une espèce se trouvant dans un mélange binaire à travers un solide microporeux, nous écrivons cette équation dans la forme [10] :

$$-\frac{1}{RT} \frac{d\mu_1}{dz} = \frac{u_1}{D_1} + \varphi_2 \frac{(u_1 - u_2)}{D_{12}} \quad (\text{II. 19})$$

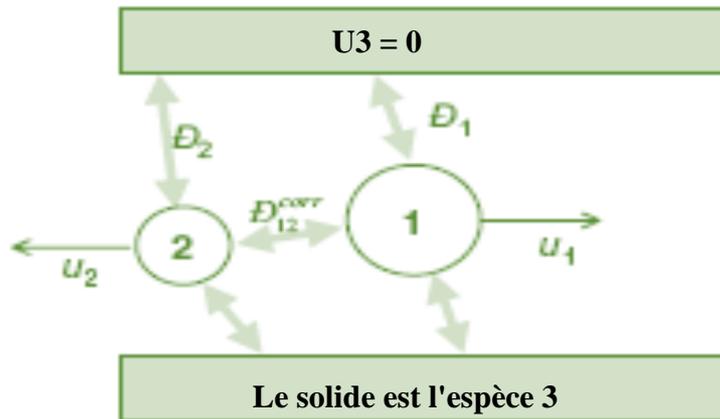


Figure II-7 : Schématisation de l'interaction espèce – espèce et espèce – solide

Où les flux massiques diffusionnels des constituants 1 et 2 sont donnés en fonction des fractions massiques (θ_i) de chaque constituant dans le solide :

$$N_1 = \rho \theta_1 u_1 = \rho \varphi_1 \theta_{1,max} u_1 \quad (\text{II.20})$$

$$N_2 = \rho \theta_2 u_2 = \rho \varphi_2 \theta_{2,max} u_2 \quad (\text{II.21})$$

II.6. Présentation générale du phénomène d'extraction

Dans le but d'améliorer les opérations d'extraction des huiles essentielles, nous considérons comme indispensable l'analyse fondamentale des interactions solide/liquide et tout particulièrement des phénomènes de transfert.

II.6.1. Compréhension de l'extraction solide-liquide

Dans le cas des huiles essentielles, l'extraction s'effectue le plus souvent par entraînement à la vapeur. Ce procédé correspond donc à une interaction entre un solide, un liquide, un gaz et de la chaleur. Lors de cette opération, nous assistons systématiquement, à un moment ou un autre, à une transformation de phase : **les molécules volatiles, initialement à l'état liquide, passent à l'état vapeur.** Nous pouvons donc faire aussi un parallèle entre les phénomènes d'extraction et ceux de séchage.

Quatre principaux processus interviennent successivement dans la réalisation de cette opération ; elles sont schématisées de la façon suivante :

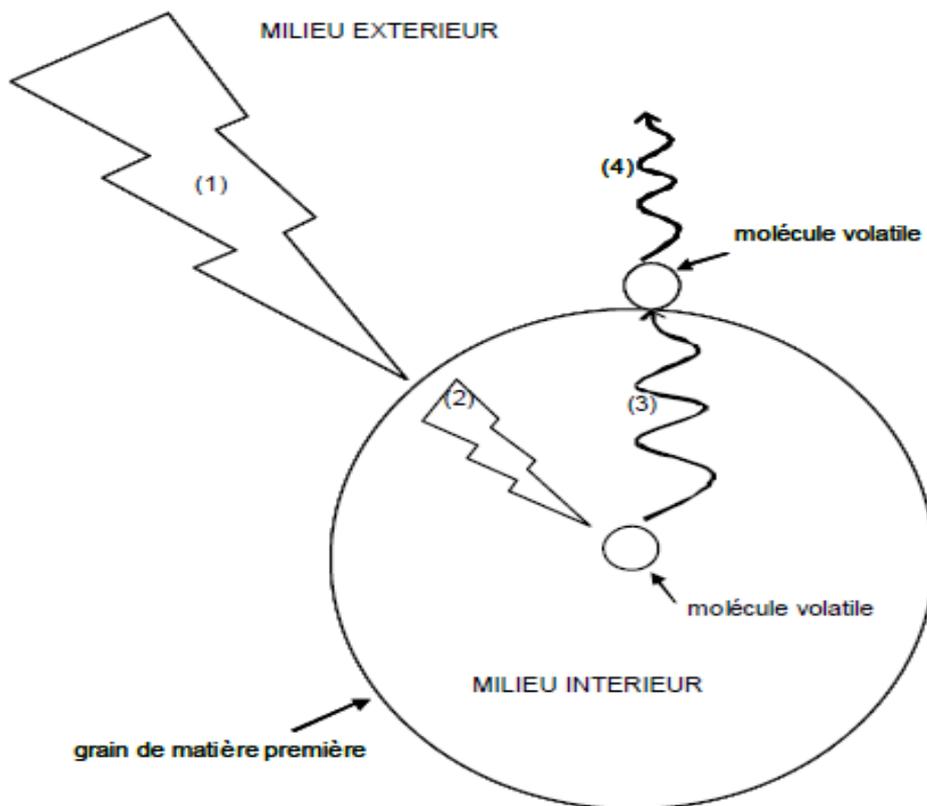


Figure II-8 : Schéma du transfert de matière lors de l'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur.

Un premier processus (1) correspond à un apport de chaleur ; il intervient par convection et plus particulièrement par condensation du fait que la vapeur d'eau utilisée est généralement saturée.

La température de la surface de la matière première va s'élever très rapidement (2) ; et progressivement la chaleur va se propager par conduction au sein de la matrice solide avec le gradient de température entre la surface et le cœur comme élément moteur. Ainsi la chaleur apportée par le milieu extérieur va gagner la totalité de la matière solide.

Les molécules des divers composés de l'huile essentielle (molécules volatiles), et de nombreuses autres molécules libérées, migrent au sein de la matière (3).

Selon la nature de ces molécules et la phase sous laquelle elles se présentent, cette migration est réalisée par diffusion, par capillarité... en phase liquide (interaction liquide/solide) ou en phase gazeuse (interaction gaz/solide). Elle doit cependant dépendre principalement de plusieurs facteurs, notamment la température, mais également la structure et l'état morphologique de la matière, la perméabilité des parois cellulaires et du matériau dans sa diversité et son degré de porosité, sa surface spécifique,

Tant que les composés de l'huile essentielle sont disponibles à la surface dont la température est voisine de celle de la vapeur, un transfert des molécules volatiles dans l'atmosphère ambiante

intervient en tant que quatrième processus de transfert (4) ; il a pour élément moteur le gradient de pression partielle de chacun des composés considéré entre la surface du grain de matière solide et la surface du condenseur.

II.6.1.1 Identification du processus limitant

L'analyse de l'opération fait appel à :

- ✚ pénétration de la vapeur c'est un transfert de chaleur dans la matrice solide, de la surface vers le cœur
- ✚ La diffusion de l'eau au sein de la matière et la libération du soluté dans l'eau (La diffusion des molécules des composés volatils (huiles essentielles) a donc lieu par diffusion dans la structure solide (souvent en phase gazeuse) ou solubles dans l'eau).
- ✚ diffusion de la solution enrichie vers l'extérieur de la particule,
- ✚ transfert de la solution enrichie dans tout l'environnement.

Ces processus interviennent d'une façon successive avec une vitesse et une cinétique qui dépendent des conditions opératoires (température, propriétés thermiques des molécules à extraire, structure de la matière solide, etc.).

La pénétration de la vapeur d'eau dans le solide est généralement rapide par rapport aux autres processus. Cette étape peut donc être négligée dans la cinétique globale. La diffusion de la solution enrichie vers la surface extérieure du solide joue un rôle également important dans la cinétique de transfert de matière. La vitesse globale d'extraction devra prendre en compte les diverses vitesses de diffusion dans le solide. Le passage de la solution riche vers la masse de la vapeur est une opération de transfert à l'interface solide-liquide [12,24].

La vitesse de transfert, mesurée par le flux de matière transférée par unité de temps et par unité de surface d'interface, dépend directement des écarts par rapport l'équilibre, appelés potentiels d'échange [23,25].

II.7 Processus de transfert externe [26]

II.7.1 Identification

Les processus de transfert intervenant dans le milieu ambiant concernent principalement les molécules présentes en phase gazeuse à la température de la surface de la matière. Tant que la surface de la matière est fournie en molécules d'un composé donné, une certaine quantité d'entre elles peuvent se présenter sous forme « vapeur » à la surface de la matière solide ; la quantité « libérée » est fonction de la température (voisine ou pratiquement égale à celle de la vapeur). Ces molécules sont transférées dans l'atmosphère par diffusion ayant pour élément moteur le gradient

de pression partielle de chacun de ces composés, entre celle de la température de la surface et celle de la température du condenseur.

II.7.2. Intensification des processus de transfert externe

Cette opération de distillation classique peut être intensifiée par l'augmentation du gradient de température. La mise sous pression permet d'augmenter la température de la vapeur et donc de la température de la surface de la matière ; la pression partielle de chacun des composés considérés doit également augmenter. Cependant, une telle opération pourrait, en raison de sa durée, engendrer une dégradation, quelque fois trop importante, de la qualité de l'huile essentielle. La diminution de la température du condenseur et la réduction de la distance le séparant de la surface du matériau solide sont possibles mais leur effet est très limité. La diffusivité des molécules dans l'atmosphère est généralement faible et son augmentation ne peut pas être retenue comme moyen d'intensification possible.

L'instauration d'une opération de haute température (haute pression) mais de courte durée et le transfert des molécules évaporées rapide répondent d'une façon pertinente aux besoins d'intensification en question.

II.8. Processus de transfert interne [26]

II.8.1. Transfert de chaleur dans la matrice solide

Le couplage du processus à un transfert de chaleur par conduction est essentiel du fait de l'importance de la quantité de chaleur nécessaire au changement d'état (passage de la phase liquide à la phase gazeuse des composés de l'huile essentielle) qui peut avoir lieu au sein de la matrice solide poreuse. L'opération qui nous intéresse à savoir l'entraînement à la vapeur qui fait intervenir de la vapeur d'eau ; la chaleur est alors principalement issue de la condensation d'une partie de la vapeur alors que la convection n'intervient que très partiellement. Une partie de cette chaleur doit être utilisée pour chauffer l'ensemble du matériau ; l'évaporation des huiles essentielles quand elle a lieu au sein de la matière solide éventuellement alvéolée, nécessite une grande quantité de chaleur dont le transfert de la surface vers le cœur de la matrice solide est assuré par conduction avec comme élément moteur, le gradient de température ainsi établi.

II.8.2 Diffusion de l'eau dans la matrice solide

A la suite de la condensation, la surface de la matrice solide se trouve à une teneur en humidité supérieure au reste du matériel solide. Le transfert de l'eau au sein du milieu poreux et éventuellement alvéolé a lieu selon les différents processus de diffusion liquide-solide (diffusivité, capillarité, osmose, etc.). La matrice solide proprement dite peut être supposée homogène. Or, dès que l'équilibre thermique est relativement établi, la quantité d'eau condensée devient négligeable et

l'humidité au sein de la matière est maintenue constante. La diffusion de l'eau au sein de la matière est donc un processus qui se stabilise très rapidement.

II.8.2.1. Diffusion des molécules solubles dans l'eau au sein de la matrice solide

Un type d'opération intervient en parallèle d'une façon majoritaire ou marginale selon la situation hydro-thermo-structurelle ; il concerne tout particulièrement les **molécules des composés solubles dans l'eau**. A la suite de leur condensation sur la surface, les molécules d'eau diffusent vers l'intérieur de la matière solide pour y instaurer un état hydrique à un taux d'humidité qui, à la suite d'une première réhydratation, évolue doucement... Les mécanismes d'extraction (et d'interaction solide/liquide) se traduisent alors par trois processus successifs de :

1. « transfert » (par diffusion, capillarité...) des molécules d'eau condensée de la surface au sein de la matrice solide.
2. « dissolution » de quelques types de molécules de la matière ; il s'agit donc de mettre en solution les divers composés « solubles ». Nous pouvons ainsi atteindre, en termes de concentration, différents niveaux qui dépendent de la nature du composé, de la structure (capacité de migration à travers les parois et membranes cellulaires, porosité) et de la température.
3. diffusion du « soluté » dissous dans l'eau et sa migration de l'intérieur vers la surface externe.

Au sein de la matrice solide, les molécules solubilisées doivent leur « mouvement » dans l'eau à une diffusion de type Fickienne dont l'élément moteur est le gradient de concentration de chacune de ces molécules.

Chapitre III

Modélisation.

III.1. Introduction [27]

La modélisation est 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 divers contraintes afin d'arranger 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 à 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, cela ne signifie pas 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.

Lors de la représentation du phénomène étudié par une expression mathématique, une mise au point s'impose, car les résultats que peut donner un modèle numérique ne sont 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 censé représenter. Les seuls liens effectifs résident dans la compétence du modélisateur ou dans la confrontation des résultats numériques avec les mesures expérimentales effectuées sur le système réel.

III.2. Objectifs de la modélisation

Schématiquement, la modélisation peut avoir trois objectifs :

1. **décrire** (résumer) les données.
2. **prédire** (simuler), c'est à dire faire des inférences.
3. **expliquer** (comprendre), c'est à dire avoir des objectifs mécanistiques.

Description des données : Cet objectif consiste à présenter les données en réalisant un compromis entre la précision de l'information ainsi résumée et la nécessité de le faire avec un maximum d'économie.

Prédiction – Simulation : La simulation consiste à utiliser le système secondaire pour générer de nouvelles valeurs. Les objectifs de la simulation peuvent être pour :

- Compléter les informations, c'est à dire connaître les valeurs intermédiaires (**interpolation**) ou une valeur extérieure à l'intervalle observé (**extrapolation**).

Expliquer : Selon que l'on souhaite parvenir à l'un ou l'autre de ces objectifs, la modélisation sera réalisée selon des modalités différentes.

III.3 Les étapes de la modélisation

La modélisation se déroule en 5 grandes étapes [28]

- ✓ On se fixe les objectifs de la modélisation,
- ✓ On fait l'inventaire des informations données externes (loi, théorie, bibliographie), axiomes (vérités indémontrables), hypothèses, données expérimentales...
- ✓ On réalise un modèle (spécifications, construction en fonction des axiomes et hypothèses),
- ✓ On identifie les paramètres du modèle.
- ✓ On valide en confrontant le modèle à la réalité, et on tire des conclusions.

III.4 Elaboration du modèle

Le point de départ est toujours une question que l'on se pose sur une situation future et/ou si complexe qu'on n'y trouve pas la réponse de manière évidente. Pour trouver la réponse, il est nécessaire de limiter le champ du problème en recherchant les données qu'on imagine avoir un lien direct avec la question. Au cours de cette étape, on choisit le type de modèle général que l'on va utiliser, notamment en fonction des données dont on pense disposer.

Il faut ensuite construire le modèle : filtrer les données afin d'en extraire les « bruits », ces irrégularités ou ces événements accessoires qui masquent l'essentiel ; éventuellement, reconstituer les manquants, c'est-à-dire les objets qui manquent pour assurer la cohérence de l'ensemble (ex. le fonctionnement d'un paramètre dont on connaît l'existence mais sur lequel on ne dispose pas de données). C'est là qu'interviennent les outils mathématiques et informatiques, qui permettent un filtrage et une construction avec un minimum de subjectivité en un minimum de temps.

Le « substrat » restant constitue le modèle, ensemble de règles ou d'équations. Il faut décrire ces règles le plus complètement possible : leur importance relative, les données en entrée et en sortie, les outils mathématiques utilisés, les étapes par lesquelles il faut passer, les points de contrôle.

La dernière étape consiste à valider le modèle : en appliquant aux données filtrées les règles du modèle. Retrouve-t-on la situation initiale ? Si l'écart est trop important, il est nécessaire de se reposer la question des limites que l'on s'est fixé, ou de la pertinence des outils utilisés pour la modélisation [29].

III.5 Formulation du modèle

La formulation du modèle pourra se réaliser selon trois approches, empirique, théorique (modèles dits physiologiques) et mixte (empirico-théorique).

III.5.1 Modèle empirique ou modèle de données

Ce sont les données qui suggèrent le modèle et ces modèles empiriques ne postulent aucune connaissance concernant la structure interne (réelle) du modèle. Ces modèles ne prennent en compte que l'entrée et la sortie et ils tentent de les relier entre elles. Entre l'entrée et la sortie, il y a une boîte noire [30]. Les modèles empiriques sont essentiellement descriptifs. Leur valeur prédictive est faible sauf pour prédire ce que sera la réponse en fonction d'un stimulus survenant dans les mêmes conditions (cela implique la linéarité).

III.5.2 Les modèles théoriques (physiologiques)

Avec ces modèles, on a une connaissance réelle et à priori du système, Ces modèles sont beaucoup plus compliqués que les précédents. Leur objectif essentiel est de réaliser des simulations afin de tester des hypothèses.

III.5.3 Les modèles empirico-théoriques

Dans les modèles empirico-théoriques, on postule une structure simplifiée de la réalité physiologique (compartiment). On peut parler d'une structure en boîte grise par rapport au modèle empirique pour lequel on avait une boîte noire entre l'entrée et la sortie du système [30].

III.6 Identification du modèle

Le but de l'identification est de calculer les paramètres des modèles à partir de la connaissance que l'on a de son comportement dynamique. Sur le plan pratique, on compare une série de données obtenues expérimentalement avec celles que prédit le modèle. Ensuite, on fait varier les paramètres du modèle jusqu'à l'obtention de la meilleure adéquation possible entre les données observées et les données calculées. L'identification est un problème théorique qui étudie la possibilité de déterminer de façon unique les paramètres du modèle lorsque sa structure est connue et que l'on connaît son entrée et sa sortie sans erreur [29].

III.7 Typologie de modèle

Selon le sens de la modélisation on distingue :

Les modèles prédictifs

La modélisation peut s'exercer du modèle vers le réel. Ces modèles mathématiques sont utilisés pour anticiper des événements ou des situations, comme prévoir le temps avec la météo. On parle de modèles prédictifs, dans lesquels des variables connues, dites « explicatives », vont être utilisées pour déterminer des variables inconnues, dites « à expliquer ».

 Les modèles descriptifs

La modélisation peut s'exercer du réel vers le modèle : dans ce cas, les modèles servent à représenter des données historiques. On parle de modèles descriptifs. L'objectif est de rendre compte, de manière interprétable, d'une masse d'informations.

Chapitre IV

*Les travaux antérieurs relatifs à la
modélisation lors de la production des
huiles essentielles.*

L'extraction étant basée sur des phénomènes de transfert de matière : sa mise en œuvre nécessite la résolution des problèmes délicats tels que la modélisation et la détermination de certains paramètres souvent inexistantes dans les banques de données thermodynamiques.

Les relations classiques utilisées en génie chimique pour les particules solides ne peuvent pas être appliquées pour la description de la plupart des espèces végétales. Leur géométrie n'est généralement pas uniforme, et leur structure interne est loin d'être homogène.

Pour cela, notre intérêt s'est porté les feuilles de l'inule visqueuse non seulement pour ses différentes utilisations, mais aussi pour sa forme géométrique de nature plane, dans le but de décrire un modèle de transfert de matière qui reflète au mieux la réalité.

Nous tenterons lors de cette étude, de proposer un modèle qui puisse représenter au mieux le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle de l'inule visqueuse pour lequel nous avons mené plusieurs expérimentations à deux échelles laboratoire et semi pilote.

IV. Travaux antérieurs sur la modélisation lors de la production des huiles essentielles

Les chercheurs ont publié plusieurs travaux basés sur

- la modélisation du transfert de matière, pour différentes plantes pour estimer les différents paramètres du transfert de matière solide-fluide, essentiellement le coefficient de diffusion.
- Les modèles cinétiques empiriques et les modèles formels

Parmi ces travaux effectués, on peut citer les suivantes :

IV.1. Les modèles empiriques (modèles cinétiques) :

Plusieurs modèles mathématiques sur les différents processus d'extraction ont été rapportés dans la littérature. Certains auteurs supposent que les huiles essentielles sont réparties uniformément dans le substrat végétal et proposent ainsi des modèles de cinétique de premier ordre.

✚ **Spiro et Kandiah** : ont proposé un simple modèle cinétique de premier ordre pour simuler l'extraction de l'huile essentielle de gingembre [31-34].

IV.2. Les modèles fondamentaux :

Basé sur les phénomènes de transfert de matière :

1) Modèles à un seul paramètre :

✚ **Cassel et Vargas** [35] : ont modélisé l'extraction de l'huile essentielle de *Cymbopogon winterianus* par entraînement à la vapeur, à l'aide d'un modèle diffusionnel basé sur la loi de Fick [32]. Le modèle diffusionnel a été appliqué sur des données expérimentales obtenues au laboratoire et à l'échelle industrielle.

✚ **Cassel et al [36]** : ont modélisé l'extraction de l'huile essentielle de romarin (*Rosmarinus officinalis* L.), le basilic (*Ocimum basilicum* L.), et de lavande (*Lavandula dentata* L.).

Le but du travail est d'obtenir les différents rendements pour modéliser avec un modèle mathématique basé sur la loi de Fick pour la géométrie unidimensionnelle de rectangle [36], Ce modèle exige seulement un paramètre inconnu c'est le coefficient de diffusion

Il est supposé que la concentration du soluté soit homogène et constante pour toutes les particules.

En outre, aux frontières de la particule plane la concentration en huile est très petite ($C_A = 0$). La formulation mathématique peut être représentée comme suit

$$\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial c_A}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq L \quad (\text{IV.1})$$

En supposant que les composants extraits sont répartis uniformément à l'intérieur de la feuilles et la résistance de surface est négligeable, c'est-à-dire proche de la réalité.

- **Condition initiale :**

$$C_A = C_{A0} \text{ à } t = 0 \quad (\text{IV.2})$$

- **Conditions aux limites :**

$$C_A = 0 \text{ à } x = 0 \quad (\text{IV.3})$$

$$C_A = 0 \text{ à } x = L \quad (\text{IV.4})$$

Où L est l'épaisseur de la plaque et D est le coefficient de diffusion.

Les équations. (IV.1) - (IV.4). Il a été utilisé la technique de la variable de séparation et la solution suivante a été créé (Kreider et al. 1966)

$$C_A(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4C_{A0}}{n\pi} \text{sen}(\beta_n x) e^{-D\beta_n^2 t} \quad (\text{IV.5})$$

$$\beta_n = \frac{n\pi}{L} \quad (\text{IV.6})$$

Le débit de masse en fonction du temps a été obtenu à partir de flux de masse à la frontière, multiplié par la surface normale résultant :

$$m_A(t) = \frac{4C_{A0} DA}{L} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-D\beta_n^2 t} \quad (\text{IV.7})$$

La masse du soluté extraite est :

$$m_A(t) = \frac{8m_{A0}}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - e^{-(2m+1)^2 \pi^2 D/L^2})}{(2m+1)^2} \quad (\text{IV.8})$$

Et le degré d'extraction définie par :

$$e(t) = \frac{m_A(t)}{m_A(\infty)} = \frac{\sum_{m=0}^{\infty} (1 - e^{-(2m+1)^2 \pi^2 D/L^2}) / (2m+1)^2}{\sum_{m=0}^{\infty} 1 / (2m+1)^2} \quad (\text{IV.9})$$

Les résultats obtenus :

Tableau IV-1 : les résultats obtenus du coefficient de diffusion dans les trois plantes (romarin, basilic, lavande).

Huiles essentielles	romarin	basilic	lavande
D (m ² /s)	$4,36 \times 10^{-11}$	$5,96 \times 10^{-11}$	$3,32 \times 10^{-11}$

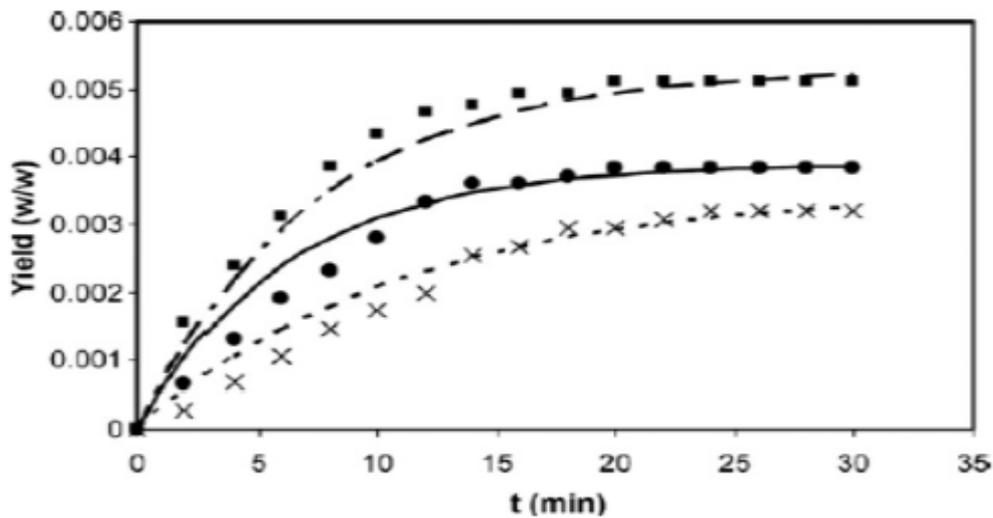


Figure IV-1 : rendement d'extraction par entrainement à la vapeur d'eau. Modèle mathématique (--- romarin,-basilic, ----lavande), avec les point expérimentale.

L'analyse de ces résultats sur la figure IV-1 indique que modèle utilisée présente moyennement les points expérimentales.

La première étape de la courbe peut être considérée une ligne droite, correspondant à un taux d'extraction constante tandis que la seconde étape approche à une valeur limite, qui définit une vitesse d'extraction faible

✚ Kabuba and Huberts [37]:

L'extraction par vapeur d'eau a été utilisée pour étudier les paramètres importants du processus de l'extraction des huiles essentielles des feuilles de l'eucalyptus.

Le processus de diffusion et l'application de la loi de Fick, ainsi que la dépendance par rapport à la température du coefficient de diffusion ont été montrés la résolution du modèle faite numériquement par un simple algorithme. Ceci a permis la mise en place d'un modèle qui prend en compte la quantité initiale d'huile dans les feuilles et l'effet de la température.

Le coefficient de diffusion établi dans cette étude de recherche tombe dans l'intervalle des valeurs rapportées par la littérature pour les huiles essentielles.

L'étude présentée indique que la température d'extraction a un effet significatif sur le pourcentage de la quantité initiale d'huile éventuellement extraite, la quantité extraite diminuant apparemment pour les températures plus basses. Cet effet pourrait cependant être modélisé exactement en considérant simplement la dépendance par rapport à la température du coefficient de diffusion.

2) Modèles à deux paramètres :

✚ En 2013, une étude publiée par un groupe de chercheurs **Vargas et al [38]** sur l'extraction par fluide supercritique et sub-critique de satureioides Achyrocline (Lam) DC en utilisant du CO₂.

Dans une unité pilote universelle Les extraits ont été évalués en ce qui concerne leurs propriétés antioxydants, potentiel aromatique et leurs propriétés antimicrobiennes.

Le modèle mathématique choisi considère trois périodes pour décrire le comportement de la courbe d'extraction :

La première période est associée à l'extraction de soluté libre des cellules ouvertes, la dernière période est commandée par la diffusion dans les cellules intérieures de la structure végétale, entre elles existent une période intermédiaire.

Pour la première période de l'extraction ils ont supposé qu'un équilibre fluide/solide a lieu dans tout l'extracteur.

La deuxième se produit quand le soluté libre des cellules ouvertes s'épuise et que démarre la diffusion interne (période de transition).

Les équations sont basées sur le bilan de matière de corps dissous. En termes de bilan de matière, l'extrait (corps dissous) est considéré un composant simple. Selon Scopel et al. (2013), l'expression suivante peut être écrite pour la masse extraite pour la première période

$$\frac{MA(t)}{M_{\infty}} = \frac{C_A^*Qt}{M_{\infty}} \quad \text{(IV.10)}$$

où C^* est la concentration de fluide-phase d'équilibre, Q est le débit volumétrique et M_{∞} est la valeur maximum pour l'extrait obtenu.

La période intermédiaire peut être décrite par :

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = \frac{w}{H} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 Dt/a^2)}{\beta_n^2(\beta_n^2 + L^2 + L)} \right\} + \left(1 - \frac{w}{H} \right) \left(\frac{C_A^*Qt}{M_{\infty}} \right) \quad \text{(IV.11)}$$

La dernière période correspond à la diffusion de corps dissous des cellules intactes. La diffusion est modélisée par la loi de Fick. En utilisant la solution présentée par Crank (1975) pour

L'équation de diffusion, le résultat suivant pour la masse récupérée au temps t peut être écrite

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 Dt/a^2)}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} \quad (IV.12)$$

Où β_n . Sont les zéros de l'équation suivante $\beta_n \operatorname{tg} \beta_n = L$ (6)

Le paramètre $L = a/k_c D$, où a est demi d'épaisseur

k_c : est le coefficient superficiel du transfert de masse

D : est le coefficient de diffusion efficace, H est la taille de lit.

Les résultats obtenus

Tableau IV-2 : Résultats et paramètres expérimentaux des courbes d'extraction adaptées pour la modélisation mathématique des satureioides de Achyrocline (Lam).

T(K)	P(bar)	k_c (m/s)	D(m ² /s)	C_A^* (g/mL)	Yield (%)	ρ (g/mL)	R ²
303.15	90	1.65×10^{-8}	5.57×10^{-10}	0.0388	1.15	0.6838	0.9852
303.15	100	3.72×10^{-8}	1.27×10^{-10}	0.0790	0.90	0.7217	0.9986
303.15	110	1.71×10^{-8}	5.96×10^{-11}	0.0803	1.39	0.7510	0.9914
303.15	120	2.36×10^{-8}	8.54×10^{-12}	0.0678	1.26	0.7748	0.9922
313.15	90	1.72×10^{-8}	8.91×10^{-10}	0.0053	0.70	0.4424	0.9992
313.15	100	2.26×10^{-8}	1.50×10^{-10}	0.0081	0.67	0.5609	0.9981
*313.15	110	1.71×10^{-8}	6.87×10^{-11}	0.0203	1.08	0.6223	0.9988
313.15	120	2.77×10^{-8}	1.26×10^{-11}	0.0274	1.21	0.6644	0.9992

Les résultats expérimentaux obtenus par l'extraction liquide à partir des satureioides de A. ont démontré que la meilleure condition en termes de quantité d'extrait était T= 303.15 K, indépendamment de l'état de pression. Ce fait peut être dû à la proximité du point critique de CO₂, parce qu'en cette condition la densité de CO₂ est plus haute selon (Barros et autres (2011)), augmentant par conséquent la capacité d'extraction du dissolvant.

✚ **Almeid et al [39]** ont modélisé l'extraction supercritique de caprifolium Hypericum utilisant du dioxyde de carbone et de l'éthanol + eau comme co-solvant et fait des améliorations sur le travail de Vargas et al [38]. Ce modèle est basé sur la loi de Fick. Le modèle diffusionnel a été appliqué sur des données expérimentales obtenues pour une plaque plane soumis à la symétrie de frontières convectives par rapport à la ligne centrale de la géométrie. En utilisant la solution présentée par Crank (1975).

IV.3. Les modèles formels :

A partir de plusieurs essais expérimentaux selon une planification on peut déterminer l'influence des différents paramètres opératoires sur l'évolution du rendement en huiles essentielles.

 **Mu'azu et al [40]**

Le modèle mathématique pour l'extraction d'huile essentielle *eucalyptus citriodora* par entraînement à la vapeur d'eau développé par analyse factorielle.

Les facteurs étudiés étaient temps d'extraction (20 - 80min), taux de chauffage (3.30-676kJ/s), volume de l'eau ($2-3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) et le conditionnement des feuilles (sèches - humides).

Les résultats expérimentaux ont démontré que le temps d'extraction était le paramètre principal dans le processus d'extraction suivi du taux de chauffage et du volume d'eau.

Le modèle a prévu que le rendement d'huile le plus élevé à $17.53 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (2.66%) à des conditions temps d'extraction de 80 minutes, taux de chauffage de 6.76 kJ/s, $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ de l'eau en utilisant les feuilles humides.

Chapitre V

La présentation des modèles utilisées.

V.1. Modélisation de la diffusion

Ce chapitre s'intéresse à la résolution des équations de la diffusion dans une plaque mince soumise à un environnement humide, Il s'agit-là d'un problème classique pour lequel des solutions analytiques ont été obtenues depuis longtemps et certaines plus récemment.

Nous nous sommes proposé, dans cette partie, de vérifier certaines hypothèses émises lors de l'établissement des différents modèles moyennant des calculs théoriques. L'objectif est de mieux les adapter aux conditions de l'extraction par EVE de l'inule visqueuse.

Nous avons utilisé comme source de données notre projet de fin d'étude [41], pour l'exploitation proprement dite des résultats de la récupération des HE au cours du temps. Ce qui permettra d'évaluer les paramètres des différents modèles et de tirer d'éventuelles conclusions sur les valeurs des coefficients de diffusion et coefficients de transfert de matière.

Nous complétons également cette présentation par des simulations numériques utilisant le logiciel MATLAB afin d'approfondir certaines hypothèses sous-jacentes aux solutions analytiques concernant par exemple les conditions aux limites.

V.2. Modèle de Crank

Ce modèle, basé sur le mécanisme de transfert de matière d'une phase solide vers une solution parfaitement agitée ou inversement, fait intervenir la cinétique et la diffusion. Partant de l'équation de base qui est l'équation de Fick, Crank a procédé à la résolution analytique de cette équation par différentes méthodes parmi lesquelles nous citerons :

- La méthode de séparation de variables.
- La transformée de Laplace.
- La méthode des différences finies.

Plusieurs solutions ont été rapportées dans la bibliographie [15] selon le sens de transfert et le domaine du temps. Au voisinage de l'équilibre, on parlera de temps longs et au début du processus, c'est-à-dire, bien loin de l'équilibre, on parlera des temps courts. Dans ce qui suit, nous présenterons quelques-unes des solutions proposées.

V.2.1. Diffusion dans une plaque plane

Soit C la concentration de l'espèce diffusante j . En coordonnées rectangulaires $C_i=f(x,y,z,t)$. En absence de réaction chimique, l'équation de continuité s'écrit :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \right) \quad (\text{V.1})$$

Pour une plaque de longueur et de largeur très grandes devant l'épaisseur, le transfert du soluté ne se fait qu'à travers les faces de la plaque. La diffusion est unidirectionnelle selon l'axe des abscisses et le coefficient de diffusion est supposé constant l'équation devient :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} \right) \quad (\text{V.2})$$

Les solutions analytiques des équations de diffusion sont obtenues soit par la méthode de séparation des variables, soit par la transformée de Laplace.

Nous donnerons, dans ce qui suit, quelques exemples de solutions des équations de transfert de matière dans une plaque plane pour différentes conditions aux limites, données par Crank.

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

A) Hypothèses pour l'application à l'entraînement à la vapeur d'eau

1- Dans le cas de l'entraînement à la vapeur d'eau, une simplification est faite en supposant que l'écoulement piston a lieu dans le lit fixe où la dispersion axiale est négligeable : cette hypothèse est acceptable dans le cas où la hauteur de l'extracteur est faible.

2 - Le terme de convection est aussi négligeable, ce qui revient à traiter le problème comme un processus de transfert diffusionnel dans la particule solide.

3 - L'immiscibilité eau – H.E. nous permet de supposer qu'il y a une très faible quantité d'eau dissoute dans l'H.E. et vis-vers-ça. L'HE sera considéré comme pseudo composé ayant des propriétés moyennes.

4 - A l'interface, il y a évaporation instantanée du soluté, et suite à la circulation ascendante de la vapeur d'eau, le soluté diffusé à la surface du solide est tout de suite entraîné, ce qui nous mène à supposer que la concentration à l'interface est quasi nulle.

5 - les particules solides sont assimilées à des formes géométriques simples plane de distance $2l$

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

Les calculs qui suivent impliquent les hypothèses simplificatrices de départ suivantes :

- ✚ le processus limitant est le processus de diffusion et non celui de solubilisation,
- ✚ la perte de masse de la phase solide consécutive à la diffusion de matière est compensée par un gain de masse équivalent de solvant migrant dans la phase solide,

7 - Suite à la turbulence de la phase fluide, la concentration en soluté en cette phase est uniforme. La turbulence de la vapeur d'eau fait réduire l'épaisseur de la couche limite coté fluide ce qui mène à augmenter la résistance au transfert en cette phase. De ce fait, le processus de transfert est régit uniquement par les phénomènes qui se déroulent au sein du solide.

8- La répartition initiale du soluté (H.E.) :

Il permet d'avoir des informations sur la distribution de l'huile essentielle au niveau de l'organe. Ceci mène à des constatations sur la répartition du substrat.

9- La distribution du substrat (H.E) au sein des particules solides peut être :

- a- considérée comme étant uniforme.
- b- localisée dans une zone au cœur du solide (cas des dépôts endogènes).
- c- considérée uniformément réparti sur une couche externe du solide (cas des dépôts exogènes).
- d- considérée à la fois avec des dépôts (de solutés) endogènes et exogènes

10 – La porosité du solide :

- Si nous supposons que le solide n'est pas poreux, la surface d'échange sera sa surface externe.
- Dans le cas des solides poreux, la surface d'échange sera représentée par la surface totale des pores.

La porosité peut être calculée par la méthode du porosimètre à mercure.

11 - La diffusion à l'intérieur du solide est supposée unidirectionnelle : la concentration du soluté ne dépend que de la variable spatiale (r) et du temps (t).

12 - La plupart des théories de transfert de matière entre phases admettent l'établissement quasi instantané de l'équilibre thermodynamique à l'interface.

13- La température est constante.

V.2.1.1. Présentation du 1^{ère} modèle (Crank)

Le modèle que nous allons présenter est basé sur le mécanisme de transfert de matière d'une phase solide vers phase fluide.

V.2.1.1.1. Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante

Condition initiale : $-l < x < +l$ à $t=0$ $\overline{C_s(x, 0)} = C_s(0)$

Conditions aux limites : $C = c_s$ à $x = -l$ à $t > 0$

$C = c_i$ à $x = +l$ à $t > 0$

(Concentration à l'interface est supposé constante) $C = c_s = c_i = 0$ à $t > 0$

On suppose qu'il n'y a pas de transfert de matière externe donc la concentration dans le fluide est constante et égale à la concentration à l'interface.

Si on suppose que dès que l'huile arrive à l'interface, elle est entraînée donc à chaque instant la concentration dans le fluide est nulle $C = c_s = c_i = 0$.

Et $\overline{C_s(x, 0)} = C_s(0)$ la concentration initiale dans le solide.

Si la plaque $-l < x < +l$ est initialement à une concentration moyenne uniforme $\overline{C_s(x, 0)} = C_s(0)$ et la surface est maintenue constante $C = c_s = c_i = 0.$, la solution est alors :

Développement de l'équation : la solution pour les temps long est :

$$\frac{c(x,t)-c_s(0)}{c_i-c_s(0)} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-D(2n+1)^2\pi^2 t/4l^2} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right) \quad (\text{V.3})$$

$$c(x,t) = (c_i - c_s(0)) \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2}} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right) \right] \quad (\text{V.4})$$

$$c(t) = \frac{\int_{-l}^{+l} c(x,t) dx}{\int_{-l}^{+l} dx} = \frac{\int_{-l}^{+l} c(x,t) dx}{2l} \quad (\text{V.5})$$

$$\int_{-l}^{+l} c(x,t) dx = (c_i - c_s(0)) \left[2l - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2}} * 2 \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2}\right) \frac{2l}{\pi(2n+1)} \right] + c_s(2l) \quad (\text{V.6})$$

$$c(t) = (c_i - c_s(0)) \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} e^{-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2}} * \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2}\right) \frac{2}{\pi(2n+1)} \right] + c_s \quad (\text{V.7})$$

Si $M_t(t)$ indique la quantité totale de matière ayant diffusé à un instant t , et M_∞ la quantité de matière qui diffuse après un temps infini (temps long), alors :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} e^{-D(2n+1)^2\pi^2 t/4l^2} \quad (\text{V.8})$$

La solution correspondante pour les temps courts est :

$$\frac{c(x,t)-c_s(0)}{c_i-c_s(0)} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l-x}{2\sqrt{Dt}} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l+x}{2\sqrt{Dt}} \quad (\text{V.9})$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 2 \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{0.5} \left\{ \pi^{-0.5} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nl}{\sqrt{Dt}} \right\} \quad (\text{V.10})$$

Ces expressions peuvent être écrites avec des paramètres adimensionnels :

$$\hat{t} = Dt/l^2 \quad , \quad X = \frac{x}{l}$$

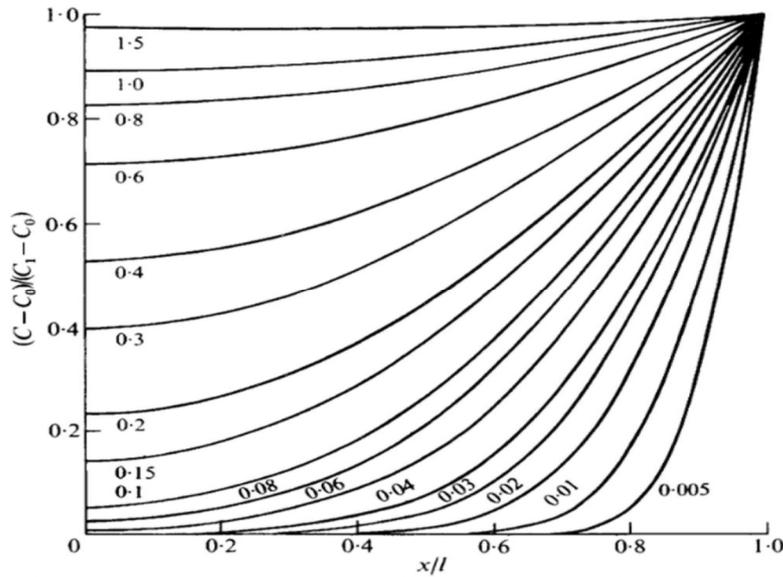


Figure V-1 Distribution des concentrations à différents temps dans une plaque plane $-l < x < l$ avec une concentration uniforme $C_s(0)$, et la surface est maintenue constante C_i

De sorte que les solutions pour toutes les valeurs de D , de L , de t et de x puissent être obtenues à partir des graphiques ou des valeurs sous forme de tableaux couvrant ces deux paramètres. Le graphique (Figure V-1) donnant $\frac{c(x,t) - c_s(0)}{c_i - c_s(0)}$ est tracé pour différentes valeurs du temps.

L'avantage de ce modèle est qu'il représente bien l'évolution de la concentration en phase liquide en fonction du temps, en utilisant deux domaines du temps.

Leur inconvénient : la division de la cinétique d'extraction en deux domaines de temps impliquerait une certaine discontinuité.

V.2.1.2 Présentation du 2^{ème} modèle (Crank)

Ce modèle est fondé sur le fait que la convection dans la phase vapeur n'est pas négligeable.

V.2.1.2.1 Diffusion dans une plaque avec transfert de matière par convection à la surface

Si la condition aux limites devient :

$$-D \frac{\partial c_s}{\partial t} = K(C_s - C_l) \quad (\text{V.11})$$

Où C_s est la concentration du soluté à l'interface coté fluide, et C_l la concentration du soluté dans la phase fluide.

Ce qui fait donc intervenir une constante supplémentaire K tenant compte du transfert de matière dans la phase fluide et de l'équilibre à l'interface.

La solution de ce problème est donnée par Crank [15]

La solution est

$$\frac{c(x,t)-c_2}{c_s-c_2} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \cos(\frac{\beta_n x}{l})}{(\beta_n^2 + L^2 + L) \cos \beta_n} e^{-D\beta_n^2 t/l^2} \quad (\text{V.12})$$

Le rapport de la quantité diffusante à l'instant t sur la quantité de l'huile récupérée à un temps infini :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)} e^{-D\beta_n^2 t/l^2} \quad (\text{V.13})$$

Les β_n sont les solutions positives de l'équation caractéristique suivante :

$$\beta_n \tan(\beta_n) = L \quad (\text{V.14})$$

$$L = \frac{Kl}{D} \quad (\text{V.15})$$

La figure V-2 représente M_t/M_{∞} pour des valeurs de L. [15]

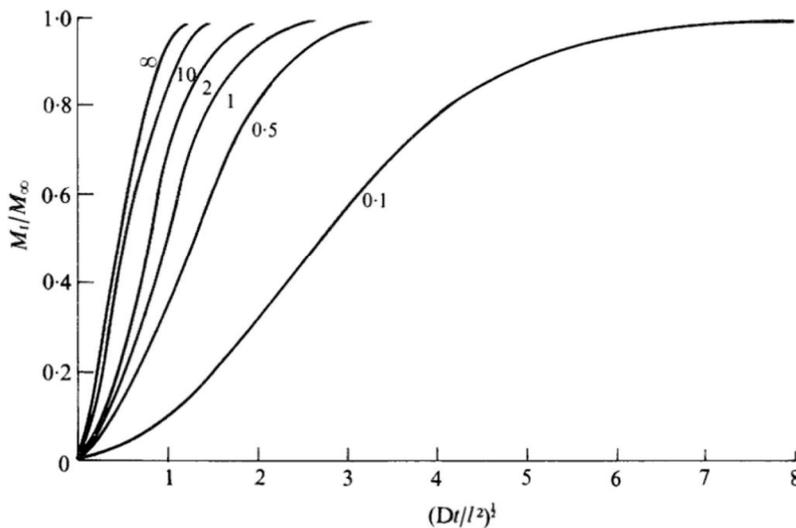


Figure V-2 : Les courbes de sorption ou désorption pour la condition à la surface. Les nombres sur les courbes sont des valeurs de $L = l K/D$ [7].

Ce modèle utilise une seule équation pour tout le domaine du temps, il nous donne accès à deux grandeurs : le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion.

Il est difficile de déterminer le facteur limitant la vitesse d'extraction. Ce facteur limitant varie d'un produit à l'autre, et peut changer en fonction notamment de la taille des particules, même à l'intérieur d'un même produit. Selon Huige et Westermann (1975) qui se sont intéressées à l'extraction du malt de brasserie, la dispersion du soluté dans le solvant est très rapide et ne constitue jamais le facteur limitant. Néanmoins, dans le cas de l'extraction du sucre de betteraves, le facteur limitant résiderait, selon Génie (1975) dans la diffusion du saccharose à travers la couche limite d'écoulement laminaire de l'eau d'extraction appliquée à la surface des cossettes. Meddings et Potter (1971) cités par Huige et Westermann (1975) ont montré que lors du brassage, les étapes limitant la vitesse d'extraction étaient la « saccharification » de l'amidon et la diffusion des sucres solubles vers l'extérieur des particules lorsque celles-ci sont de taille réduite. Au contraire, dans le cas de grosses particules, le facteur limitant se trouve dans la diffusion de l'eau de brassage, à l'intérieur des particules. [42]

Pour simplifier les calculs, plusieurs hypothèses simplificatrices ont été émises :

Le processus limitant est le processus de diffusion et non celui de solubilisation.

V.3. Signification des différents termes

Nous pouvons constater selon les équations V.8 et V.13 que les relations décrivant l'évolution de la quantité extraite sont présentées sous forme d'une série de termes infinies. La détermination du coefficient de diffusion à partir de ces dernières reste une tâche difficile. Pour y parvenir, l'expérimentateur est généralement amené à développer ses propres programmes de calcul.

V.4. Résolution numérique au moyen du logiciel « MATLAB »

Bien que les solutions analytiques des équations décrivant les procédés de diffusion soient connues et puissent être trouvées dans beaucoup d'ouvrages de référence, il est souvent difficile d'extraire le coefficient de diffusion à partir des données expérimentales.

Le logiciel MATLAB emploie un algorithme de régression non linéaire de Levenberg-Marquardt. Cette méthode fait varier progressivement le coefficient de diffusion afin de réduire au maximum la somme des carrés des différences entre les valeurs calculées et mesurées.

L'algorithme de **Levenberg-Marquart** présente l'avantage de converger très vite dès qu'on est proche de la solution.

L'étude cinétique d'un système solide liquide consiste à suivre dans le temps, l'évolution de

la concentration moyenne du soluté dans la phase solide $\bar{c}_s = \left(\frac{\int \int \int (v) dn}{V} \right)$

$$\bar{c}_s = f(t)$$

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

$$c_l(t) = f(t)$$

L'inconvénient est que $C_l(t)$ dépend en plus du facteur « temps », des conditions opératoires telles que : la concentration initiale du soluté dans la phase liquide, la température.

Ceci, a suscité la recherche de relations mathématiques générales permettant d'approcher la cinétique d'extraction dans les systèmes solide-liquide.

On essaie d'appliquer les deux modèles précédents sur les résultats de la cinétique des différents essais à l'échelle laboratoire et à l'échelle semi pilote.

Chapitre VI

Simulation & discussion.

VI.1. Modélisation à l'échelle laboratoire

Une fois que nous avons la courbe cinétique de l'extraction de l'inule visqueuse par entraînement à la vapeur d'eau, nous allons comparer les résultats obtenus dans les deux échelles avec les solutions analytiques des équations proposées par Crank.

Par la même occasion nous allons déterminer les paramètres des différents modèles. Ensuite, à l'aide d'une comparaison entre les prédictions des différents modèles, nous allons déterminer le modèle qui décrit au mieux le phénomène de transfert de matière dans les conditions considérées.

Par ailleurs, nous avons essayé d'adapter les hypothèses émises lors de l'établissement des deux derniers modèles aux conditions relatives à l'extraction par EVE.

VI.1.1. Premier modèle (solutions analytiques rapportées par Crank)

Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante

Nous avons choisis les résultats de l'essai N°4 qui se trouve dans le projet de fin d'étude [41] obtenue à l'échelle laboratoire avec un taux d'humidité 19.56 %.

On prend comme $m(\infty)$ (la quantité du soluté extraite après un temps infini) la valeur 0.415g.

Lors de l'application de ce logiciel, la valeur l appliquée est l'épaisseur de la feuille. La grandeur mesurée, utilisant le pied à coulisse, est de l'ordre de 0,04 mm.

a- Les conditions opératoires

Tableau VI-1 : les conditions opératoires de l'essai N°4 (échelle laboratoire).

Echelle	N° d'essai	Date d'essai	taux d'humidité H (%)	Masse matière végétale (g)	Débit volumique moyen (ml/min)	Durée d'extraction (h)	pression
laboratoire	4	18/03/14	19.56	131	6.51	5	1atm

Tableau VI-2 : l'évolution de la quantité $m(t) / m(\infty)$ et fonction du temps de l'essai N°4 (échelle laboratoire).

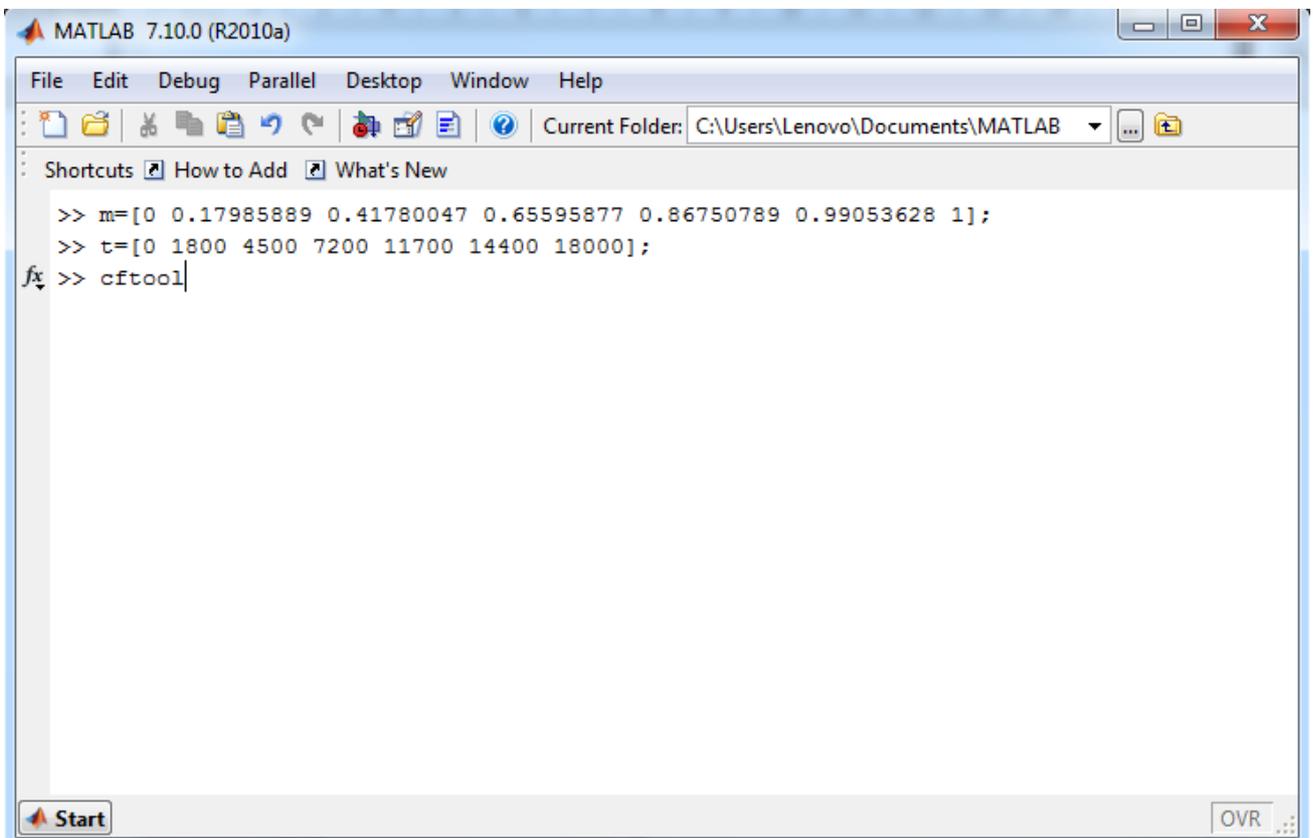
Essai N°4		
t(s)	mHE cumulée (g)	m(t) / m(∞)
0	0	0
1800	0.074	0.179
4500	0.173	0.417
7200	0.272	0.655
11700	0.360	0.867
14400	0.411	0.990
18000	0.415	1

b- Détermination du coefficient de diffusion d'huile essentielle

Choisissons l'essai N°4 pour faire l'étude du transfert de matière. A l'aide de MATLAB, nous portons le rapport de la masse d'huile récupéré à instant (t) sur la masse totale d'huile à temps infini en fonction du temps.

Simulation par MATLAB

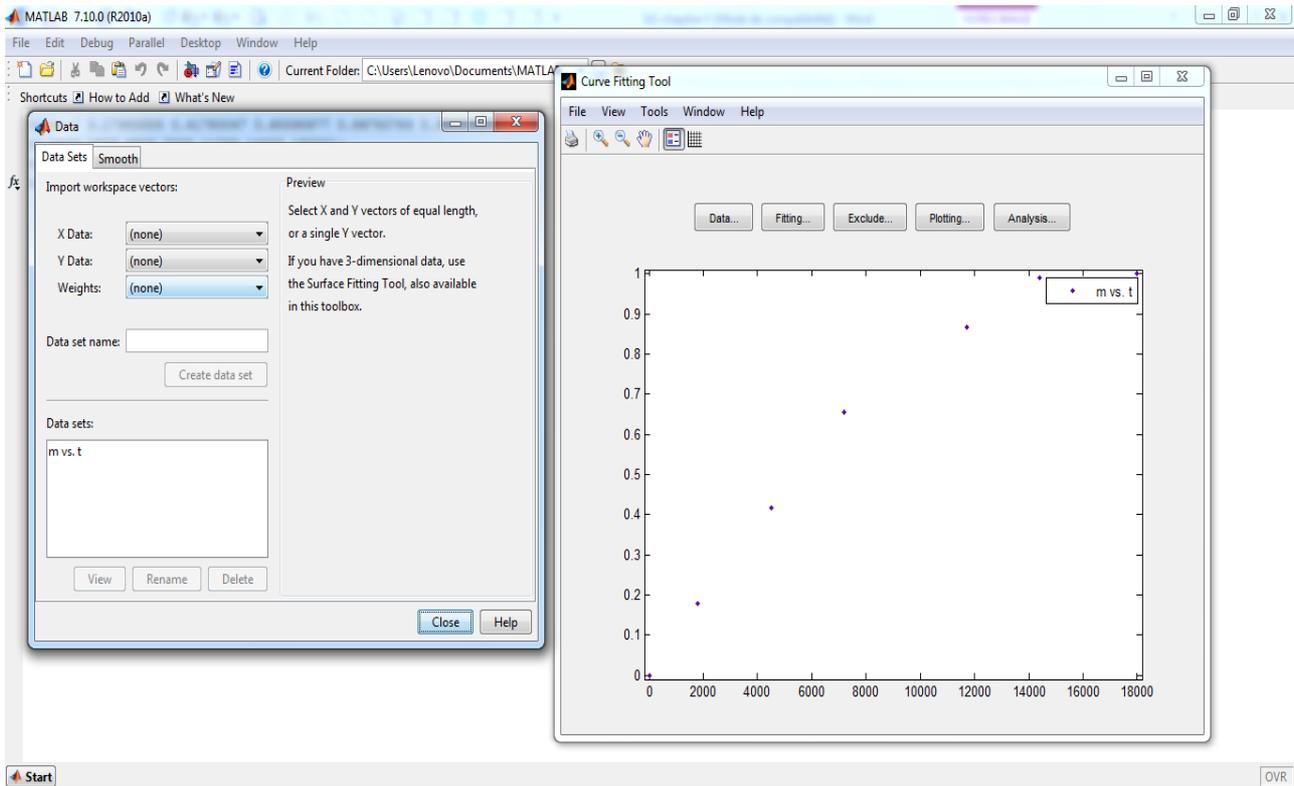
1) on introduit les valeurs de notre essai N°4, puis la commande « cftool ».



```

MATLAB 7.10.0 (R2010a)
File Edit Debug Parallel Desktop Window Help
Current Folder: C:\Users\Lenovo\Documents\MATLAB
Shortcuts How to Add What's New
>> m=[0 0.17985889 0.41780047 0.65595877 0.86750789 0.99053628 1];
>> t=[0 1800 4500 7200 11700 14400 18000];
fx >> cftool|
  
```

- 2) on utilise l'icône « data », en suite on sélectionne les axes X et Y, afin de tracer les points expérimentaux par la commande « create data set ».



Après le traçage des points expérimentaux, on doit insérer l'équation du modèle, on utilise la hiérarchie des commandes suivante :

- ✚ « fitting »
- ✚ « new fit »
- ✚ « type of fit » on doit sélectionner le type de l'équation du modèle « custom équations »
- ✚ « new »
- ✚ « général équations »

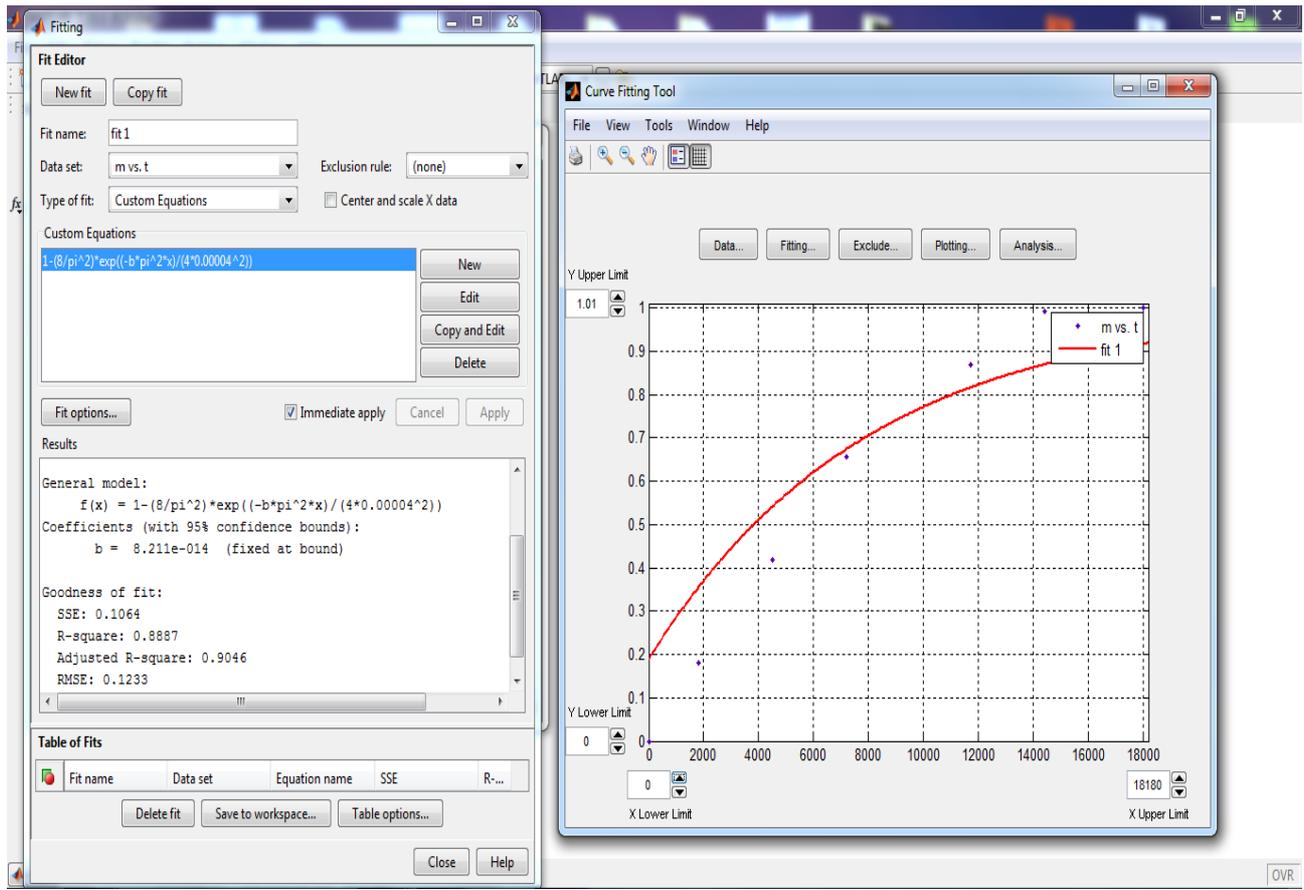
Après avoir sélectionné le type de l'équation

- ✚ On introduit l'équation du modèle
- ✚ On définit le domaine de variation de chaque paramètre inconnue dans l'équation du modèle et sa valeur initiale

Maintenant en doit choisir l'algorithme de calcul **Levenberg-Marquart** :

- ✚ « fit option »
- ✚ Sélectionnée algorithme et choisir l'algorithme de **Levenberg-Marquart**.
- ✚ « close »
- ✚ on sélectionne l'icône de « immediate apply » pour appliquer le modèle.

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



Équation du modèle à un seul terme

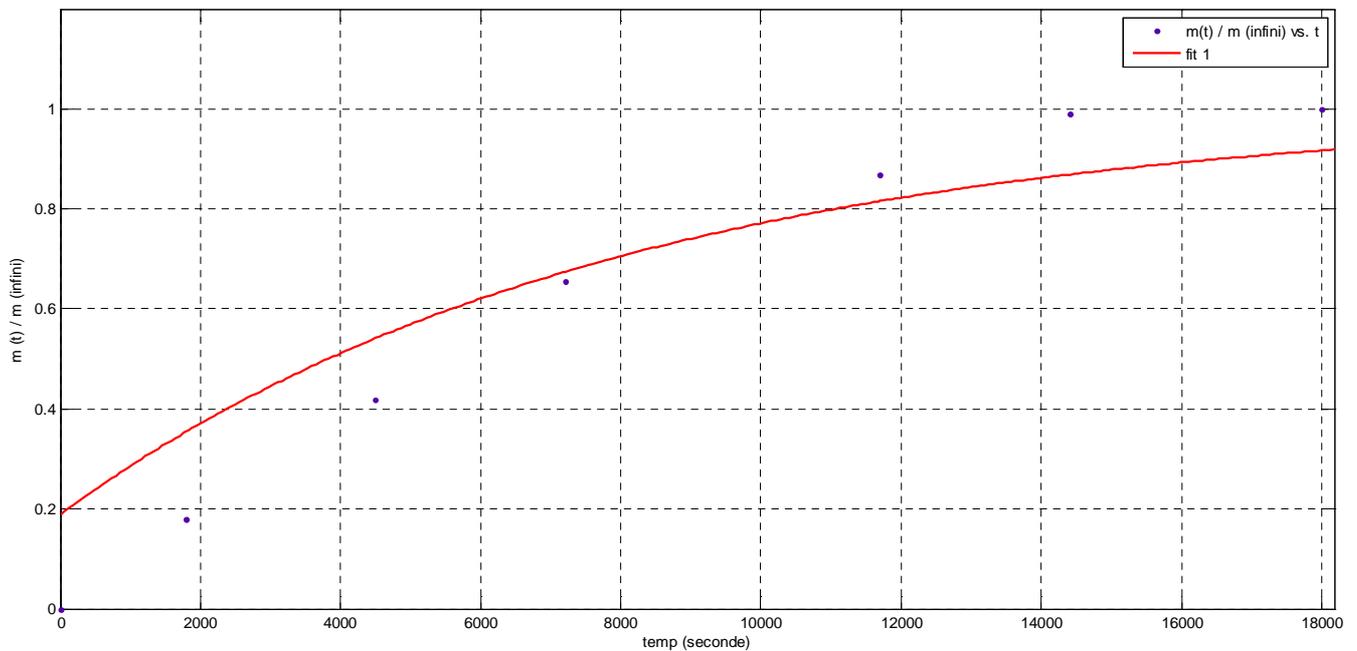


Figure VI-1 : Courbe simulé avec MATLAB pour l'équation du modèle I à un seul terme ($R^2=0.88$) de l'essai N°4.

On voit que $D=8,211 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$

Nous remarquons qu'il n'y a pas une bonne concordance entre points expérimentaux et la courbe du modèle. Pour cela nous allons comparer le modèle avec un seul terme et avec plusieurs termes pour mieux comprendre les phénomènes.

Nous constatons qu'un grand écart entre la simulation et les points expérimentaux apparait au début. Ceci est dû à l'approximation que nous avons retenue sur le modèle à un seul terme.

Équation du modèle à plusieurs termes

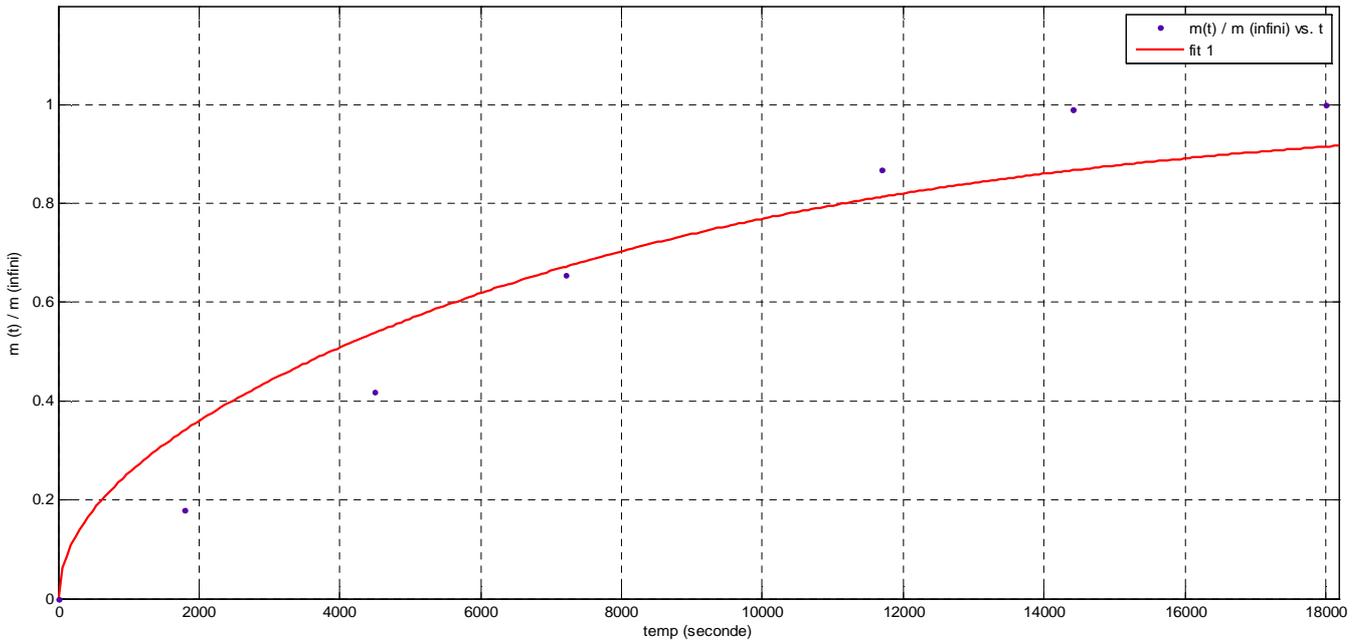


Figure VI-2 : Courbe simulé avec MATLAB pour l'équation du modèle I a plusieurs termes ($R^2=0.93$) de l'essai N°4.

On voit que : $D=8,15 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

Les données statistiques de la simulation sont portées sur le tableau VI-3 :

Tableau VI-3 : les données statistiques pour l'équation du modèle I à plusieurs termes de l'essai N°4.

Coefficients (avec un intervalle de confiance=95%)			
D (m ² /s)			
8,15. 10⁻¹⁴			
Validité de la simulation			
SSE	R-square	R-square ajusté	RMSE
0.06634	0.9306	0.9405	0.09735

La valeur du coefficient de diffusion pour cette deuxième simulation est calculée de la même manière que lors de la première simulation. Toutefois, nous avons pris en compte plusieurs termes relatifs au modèle pour mieux ajuster l'écart entre les points expérimentaux et le modèle et pour une meilleure approche du coefficient de diffusion. La valeur du coefficient de diffusion est égale à $8,15 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. On voit que le R^2 est amélioré mais l'écart entre points expérimentaux et points simulés reste élevé surtout au début de l'extraction.

VI.1.2. Deuxième modèle (solutions données par Crank)

Détermination du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion

Nous avons réalisé une simulation à partir du modèle décrit par l'équation V.13 qui nécessite la détermination des trois paramètres D , β et K . Pour cela nous avons opté pour une simulation et nous avons utilisé le logiciel (MATLAB) afin de déterminer les différents paramètres et simuler les résultats expérimentaux. La figure VI.3 montre les résultats obtenus. A partir de la procédure de modélisation des paramètres du modèle

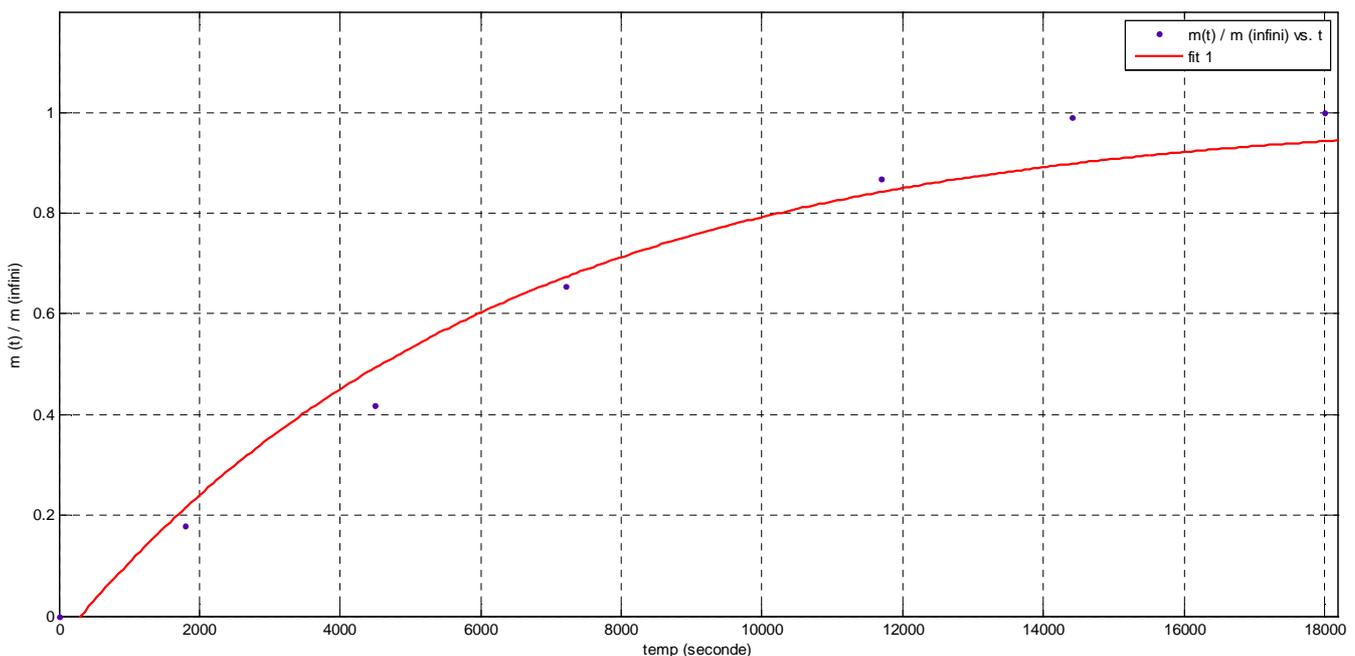


Figure VI.3 : Courbe simulée avec MATLAB pour l'équation du modèle II ($R^2=0.98$) de l'essai N°4

Nous obtenons les valeurs statistiques reportées dans le tableau VI.4 (avec un intervalle de confiance de 95%).

Tableau VI-4 les données statistiques pour l'équation du modèle II à de l'essai N°4.

Coefficients (avec un intervalle de confiance=95%)			
D (m²/s)	L	β	K (m/s)
9,979. 10⁻¹¹	46.89	1271	1,169. 10 ⁻⁴
La validité de la simulation			
SSE	R-square	R-square ajusté	RMSE
0.02218	0.9768	0.9721	0.0661

Nous pouvons constater que la courbe générée par ce modèle couvre bien les points expérimentaux par un faible écart à en juger par le coefficient de corrélation qui est de 0.98, tous les points expérimentaux sont mieux simulés mêmes les premiers.

VI.2. Modélisation à l'échelle semi pilote

VI.2.1. Premier modèle (solutions analytiques rapportées par Crank)

Concentration initiale uniforme et concentration surfacique constante

Nous avons choisis les résultats de l'essai N°2 qui se trouve dans le projet de fin d'étude [41] obtenue à l'échelle semi pilote avec un taux d'humidité 70 %.

On prend comme $m(\infty)$ (la quantité du soluté extraite après un temps infini) la valeur 0.042g.

Lors de l'application de ce logiciel, la valeur l appliquée est l'épaisseur de la feuille. La grandeur mesurée, utilisant le pied à coulisse, est de l'ordre de 0,04 mm.

a- Les conditions opératoires :

Tableau VI-5 : les conditions opératoires de l'essai N°2 (échelle semi pilote).

Echelle	N° d'essai	Date d'essai	taux d'humidité H (%)	Masse matière végétale (g)	Débit volumique moyen (ml/min)	Durée d'extraction (h)	Pression
Semi pilote	1	06/03/14	70	600	0.85	3 h 25 min	atm

Tableau VI-6 : l'évolution de la quantité $m(t) / m(\infty)$ et fonction du temps de l'essai N°2 (échelle semi pilote).

Essai 1		
t(min)	m HE cumulée (g)	m (t) / m (∞)
0	0	0
20	0.018	0.425
45	0.036	0.850
60	0.039	0.928
95	0.042	1
130	0.042	1
180	0.042	1
195	0.042	1

b- Détermination du coefficient de diffusion d'huile essentielle

Choisissons l'essai N°2 pour faire l'étude du transfert de matière. A l'aide de MATLAB, nous portons le rapport de la masse d'huile récupère a instant (t) sur la masse totale d'huile à temps infini en fonction du temps.

Équation du modèle à un seul terme

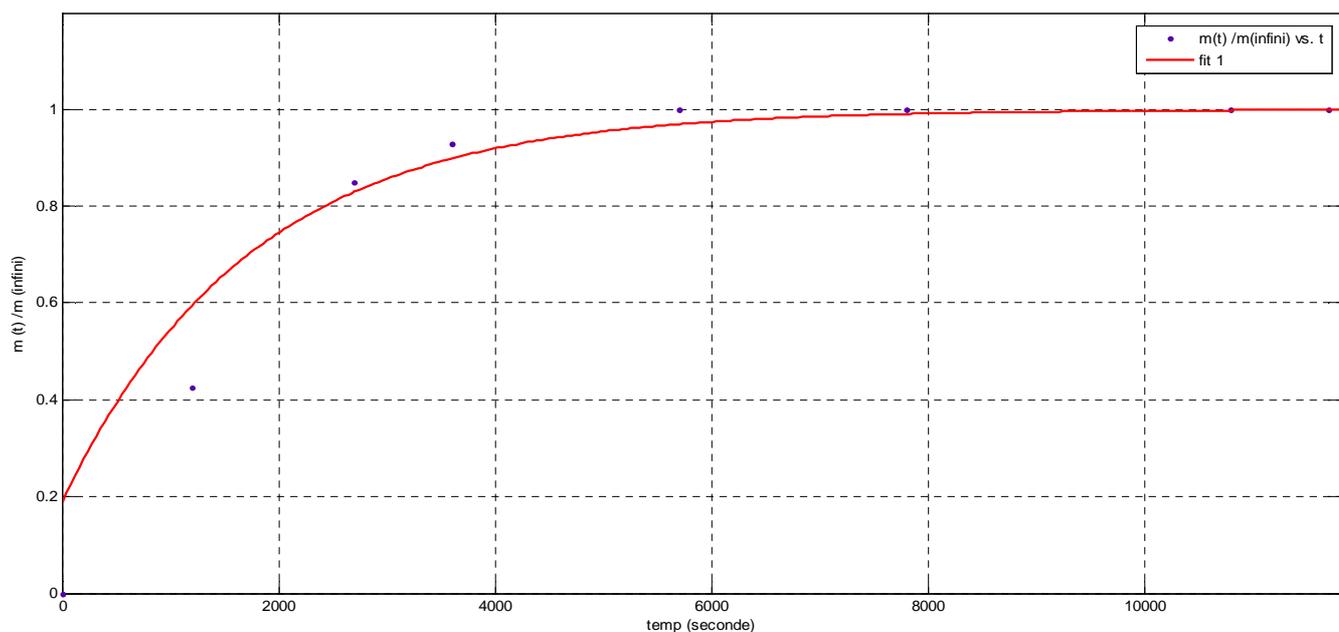


Figure VI-4 : Courbe simulé avec MATLAB pour l'équation du modèle I a un seul terme ($R^2=0.92$) de l'essai N°2.

Tableau VI-7 : les données statistiques pour l'équation du modèle I à un seul terme de l'essai N°2.

Coefficients (avec un intervalle de confiance=95%)			
D (m ² /s)			
3,75. 10 ⁻¹³			
La validité de la simulation			
SSE	R-square	R-square ajusté	RMSE
0.067	0.9298	0.9386	0.09151

La masse d'huile essentielle récupérée est plus faible que celle d'essai N°4. Ce qui nous permet de conclure que le débit de vapeur faible et la masse de la matière végétale humide ne favorise pas la récupération des huiles essentielles. Ainsi, s'agissant des feuilles de l'inule visqueuse, l'huile essentielle ne se trouve pas localisée dans des sites facilement accessibles mais plutôt dans des dépôts endogènes.

Équation du modèle à plusieurs termes

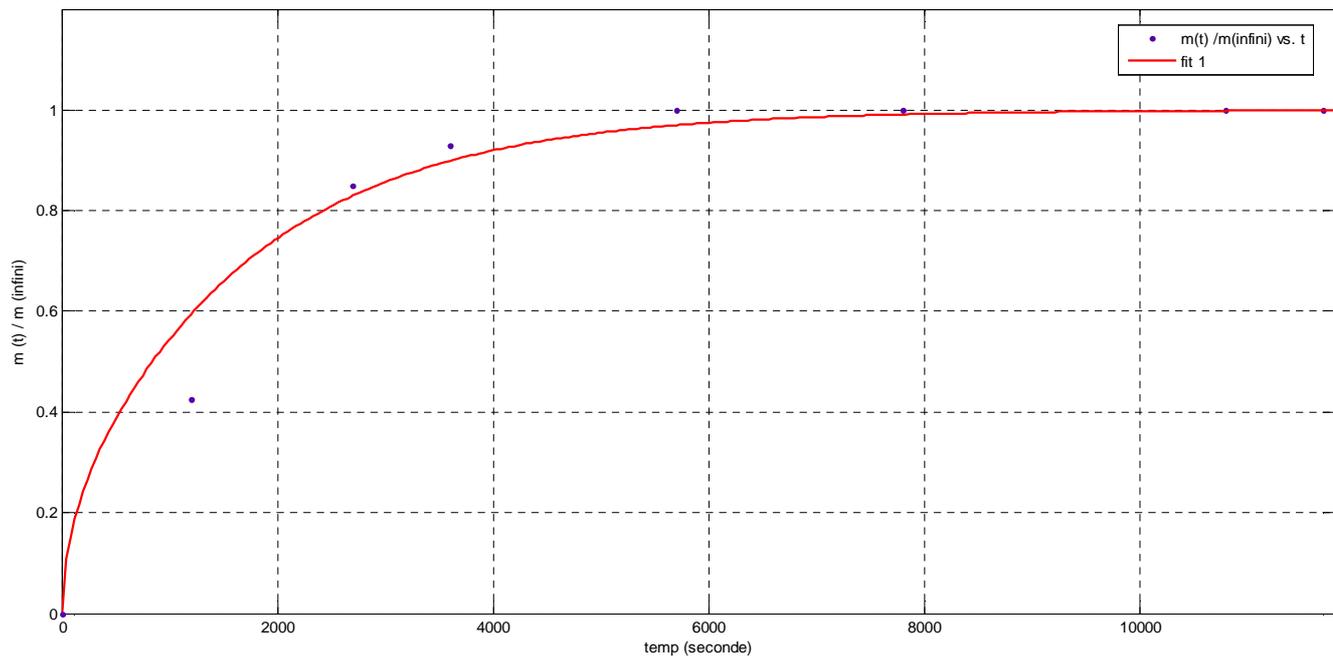


Figure VI-5 : Courbe simulé avec MATLAB pour l'équation du modèle I a plusieurs termes ($R^2=0.96$) de l'essai N°2.

Tableau VI-8 : les données statistiques pour l'équation du modèle I a plusieurs termes de l'essai N°2.

Coefficients (avec un intervalle de confiance=95%)			
D (m²/s)			
3,75. 10⁻¹³			
La validité de la simulation			
SSE	R-square	R-square ajusté	RMSE
0.03106	0.9675	0.9715	0.06231

La valeur du coefficient de diffusion pour cette deuxième simulation tenant compte des temps courts est la même que lors de la première simulation. Toutefois, nous avons pris en compte tous les termes relatifs aux modèles. La valeur du coefficient de diffusion est égale à $3,75. 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. On voit que cette valeur se trouve à l'intérieure du domaine de variation du coefficient de diffusion estimé dans la première simulation.

VI.2.2. Deuxième modèle (solutions données par Crank)

Détermination du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion

A partir du modèle décrit par l'équation V.13 qui nécessite la détermination des trois paramètres D , β et K . la simulation par MATLAB, nous obtenons les valeurs reportées dans le tableau VI-9 (avec un intervalle de confiance de 95%).

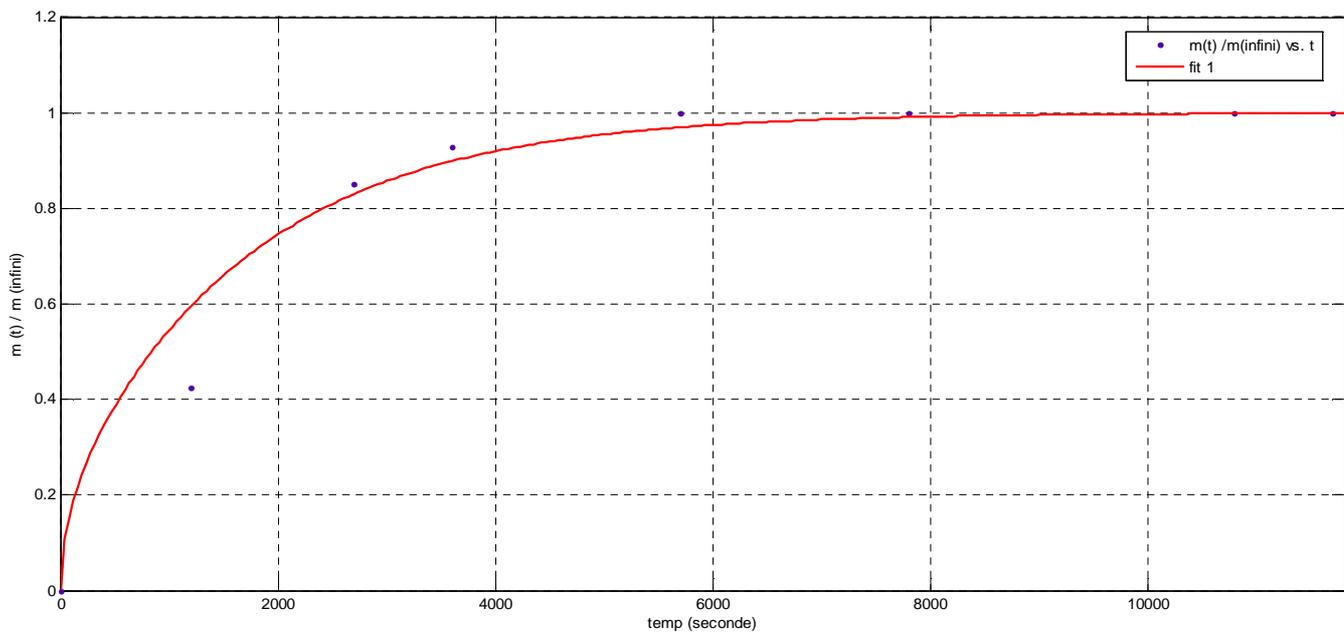


Tableau VI.9 les données statistiques pour l'équation du modèle II de l'essai N°2.

Coefficients (avec un intervalle de confiance=95%)			
D (m²/s)	L	β	K (m/s)
2,587. 10⁻¹⁰	68.51	1548	4,430. 10 ⁻⁴
La validité de la simulation			
SSE	R-square	R-square ajusté	RMSE
0.01262	0.9868	0.9846	0.04587

On voit sur la figure VI.9 que le modèle II simule bien les derniers points expérimentale au cours du temps avec un écart très faible, sauf le premier point expérimental qui se trouve dans le domaine du temps inférieur à 30 min, correspond à un grand écart qui est dû soit aux erreurs expérimentales soit au manque de données dans ce domaine.

VI.3. Synthèse des domaines de validité des différents modèles

Nous avons montré, que les deux modèles rapportés par Crank représentent correctement la cinétique d'extraction.

Dans le tableau VI-10, nous avons regroupé les différents coefficients de diffusion et coefficient de transfert de matière obtenu pour chaque modèle dans les deux échelles.

Tableau VI.10 les résultats de simulation du modèle I à différente échelles.

Modèles rapporté par Crank				
	échelle	Equation	D (m ² /s)	R ²
Modelé I	laboratoire	Un seul terme	8,21. 10 ⁻¹⁴	0.88
		Plusieurs termes	8,15. 10 ⁻¹⁴	0.93
	semi pilote	Un seul terme	3,75. 10 ⁻¹³	0.92
		Plusieurs termes	3,75. 10 ⁻¹³	0.96

Tableau V.11 les résultats de simulation du modèle II à différente échelle.

	échelle	D (m ² /s)	K (m/s)	L	R ²
Modèle II	laboratoire	9,98. 10 ⁻¹¹	1,17. 10 ⁻⁴	46.89	0.97
	Semi pilote	2,58. 10 ⁻¹⁰	4,30. 10 ⁻⁴	68.51	0.98

Concernant le coefficient de diffusion des deux échelles, nous aboutissons presque à la même valeur du coefficient de diffusion, cela peut être expliqué par le fait que le modèle I proposée par Crank, peut être réduit à son premier terme.

Pour le modèle II ; La valeur de L est très grande d'après les équations et la figure V.2 le modèle II tend vers le modèle I c'est-à-dire que la résistance au transfert dans la phase solide est prépondérante. En effet si on voit le rapport IK/D il est très élevé, ce qui laisse supposer que cette différence peut être liée par le paramètre adimensionnel L : qui caractérise le rapport des deux résistances au transfert de matière de la phase solide sur la phase fluide. On peut conclure que la diffusion a lieu que dans la phase solide.

Ces résultats peuvent être expliqués par l'enrichissement rapide de la phase fluide. Et on remarque aussi que le coefficient du transfert de matière dans les deux échelles est de même ordre de grandeur. Le coefficient de diffusion à l'échelle semi pilote est plus grand devant l'échelle laboratoire.

Les deux types de modèles que nous avons essayé d'appliquer à nos essais présentent des déviations par rapport aux résultats expérimentaux. En effet, le modèle I appliqué précédemment rend compte de la diffusion seule, et que le modèle II présente mieux la diffusion et le transfert dans la phase fluide.

Conclusion générale.

Dans le cadre de ce travail nous avons déterminé par modélisation le coefficient de diffusion et le coefficient de transfert de matière dans le solide lors de l'extraction d'huile essentielle de l'inula viscosa par EVE à l'échelle laboratoire et à l'échelle semi pilote.

La modélisation des cinétiques d'extraction des deux essais sur l'échelle laboratoire et semi pilote ce fait par résolution numérique des solutions analytiques de deux modèles de transfert de matière proposée par Crank en utilisant le logiciel MATLAB. Nous avons tenté de vérifier certaines des hypothèses émises pour le développement des deux modèles

Par ailleurs, les résultats de nos simulations ont montrés que les deux modèles qui ont été simulé sur les deux échelles représentent bien les données expérimentales et les valeurs trouvées de coefficient de diffusion et de coefficient du transfert de matière sont de même ordre de grandeur pour les deux modèles aussi bien pour un seul ou plusieurs termes de la série infinie. En outre pour que l'on peut généraliser que les modèles simule bien les point expérimentale il faut présenter le maximum des point expérimentaux dans les temps inférieur à 1 h.

Nous concluons que le premier modèle proposé par Crank suffit pour décrire le comportement de l'extraction par entrainement à la vapeur d'eau si on prend en considération plusieurs termes, Ceci confirme que la diffusion dans la phase vapeur et négligeable, seulement la diffusion se fait dans la phase solide, donc le deuxième modèle peut être réduit au modèle I. L'étape limitant c'est le transfert interne dans le solide.

A la lumière de la discussion précédente, il apparait que le processus de l'extraction par entrainement à la vapeur d'eau des feuilles de l'inule visqueuse est contrôlé par deux étapes de transfert de matière l'une est majoritaire que l'autre :

- 1) Le transfert de matière dans les sites facilement accessible. Ce qui permet la récupération rapide d'HE.
- 2) L'étape de la diffusion d'HE qui se trouve à l'intérieur de la feuille sites endogène est prédominante pendant l'opération d'extraction, ce qui explique l'apparition d'un palier.

Il faut passer à une modélisation bien précise en utilisant les méthodes numériques pour la résolution des équations différentielles plus complexes.

Bibliographie

[1] P.Turq, J.P. Simonin.

"Technique de l'ingénieur-Séparations par distribution entre phases - Mesure des coefficients de diffusion", 1515, 1-16, 1989.

[2] R.E. Treybal.

"Mass Transfer Operation", 3e Ed Mc Graw- Hill, New York 1980.

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

"Cinétique de Transfert de Matière entre deux phases". Techniques de l'ingénieur J1075, 1-20,1998.

[4] R. Amari (Epoque Derriche).

"Extraction des essences de bois de cèdre de l'atlas Algérien". Thèse de Doctorat d'état, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1997.

[5] D. Schuring.

"Diffusion in zeolites: towards a microscopic understanding", Technische Universiteit Eindhoven, 2002.

[6] D. Basmadjian.

"Mass Transfer – Principles and Applications", CRC Press LLC, 2005.

[7] J. Crank.

"The mathematics of diffusion", The Clarendon Press, Oxford, 1975.

[8] N.K. Rastogi, K.S.M.S. Raghavarao.

"Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple": considering Fickian diffusion in cubical configuration, 37, 43–47, 2004.

[9] N. A. Akgun, I. Doymaz.

"Modelling of olive cake thin-layer drying process", Journal of Food Engineering, 68, 455–461, 2005.

[10] Wm. C. Conner, J. Fraissard.

"Fluid Transport in Nanoporous Materials", NATO Science Series, IOS Press, Amsterdam, and Springer, 2006.

[11] O.M. Angélides

Rev des oléagineux, n°8, 9, Août 1968.

[12] J. Leybros, P. Fermeaux.

"Extraction solide-liquide.I. Aspects théoriques ". Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, J2780,1-2, 1990.

[13] **S. Krim.**

“Extraction de la concrète du romarin par circulation continue de solvant“. Thèse de Magister, Option procédés chimiques et environnement, USTHB- Bab Ezzouar, Avril 2001.

[14] **R. Higbie.**

Trans a.i.ch. E.J.31, 365, 1935.

[15] **R.M. Barrer.**

“Diffusion and through solids“, Cambridge University Press, 1951.

[16] **J.P. Moulin, D. Pareau, M. Stambouli.**

Cinétique de transfert de matière entre deux phases, Techniques de l'ingénieur J.1075, 1-20, 1998.

[17] **J.Crank.**

“The Mathematics of Diffusion“, 1st Ed, Clarendon Press, Oxford, 1-5, 42-95, London 1956.

[18] **J.H. Krasuk, J.L. Lombardi, D. Ostrovsky.**

“Diffusion Extraction of Oil Containinig Materals“, Argentine, Avril 1967.

[19] **B. Hosticka et al.**

“Gas flow through aerogels”. Journal of Non-Crystalline Solids, 225 (1), 293–297, 1998.

[20] **L. Pisani.**

"Multi-component gas mixture diffusion through porous media: A 1 D analytical solution", International Journal of Heat and Mass Transfer, 51, 650 – 660, 2008.

[21] **K. Malek, M.O. Coppens.**

"Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media". Journal of Chemical Physics, 119 (5), 2801-2811, 2003.

[22] **A. Runstedtler.**

"On the modified Stefan–Maxwell equation for isothermal multicomponent gaseous diffusion", Chemical Engineering Science, 61, 5021-5029,2006.

[23] **J. P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib, & M. Stambouli.**

“Cinétique du transfert de matière entre deux phases“. Ed. Techniques Ingénieur. 1988

[24] **P. Barret & Bracconi.**

“Heterogeneous kinetics: from solid–gas reaction to solid–liquid dissolution“. Thermochemical acta 388, 91–103,2002.

[25] J.P Gourlia.

“Mise en équations d’un problème de génie chimique“, Techniques de l’ingénieur, traité Génie des procédés J 1 020-2, 1-2, 2000.

[26] K. Allaf.

“Thermodynamics and transfer phenomena”. Lebanese University, faculty of Science. 1982.

[27] J.P Gourlia

Modélisation En Génie Des Procédés , Techniques de l’Ingénieur, traité Génie des procédés J1022-2, 1-4, 2000.

[28] http://physiologie.envt.fr/spip/IMG/pdf/modeles_generalites.pdf

[29] <http://iron.nuc.berkeley.edu/~bdwirth/Public/NE120/documents/Chap4.diffusion.pdf>

[30] <http://www.universalis.fr/>

[31] S. Z. Milojevic , T.D. Stojanovic, Radosav Palic, M. L. Lazic, V.B. Veljkovic.

“Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis* L.) berries”. *Biochemical Engineering Journal* 39, 547–553, 2008.

[32] S. S. Hanci.

“Isolation of volatile oil from thyme (*Thymbra spicata*) by steam distillation”. *Food/Nahrung* 47, 252–255.2003.

[33] M. Spiro & M. Kandiah.

“Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with acetone”. *International Journal of Food Science & Technology* 24, 589–600, 1989.

[34] V. K. Koul.

Steam distillation of lemon grass (*Cymbopogon* spp.). *Indian J Chem Technol* 11, 135–39, 2004.

[35] E. Cassel & R. M. F.Vargas.

“Experiments and modeling of the *Cymbopogon winterianus* essential oil extraction by steam distillation”. *Journal of the Mexican Chemical Society* 50, 126–129, 2006.

[36] E. Cassel, R. M. F.Vargas, N. Martinez, D. Lorenzo, & E. Dellacassa.

“Steam distillation modeling for essential oil extraction process”. *Industrial crops and Products* 29, 171–176, 2009.

[37] J. Kabuba and R. Huberts

“Steam Extraction of Essential Oils”. The Canadian journal of chemical engineering, July 16, 2009

[38] R.M.F. Vargas, M.S.T. Barrosoa, R.G.Netoa, R.Scopelb, M. A. Falcãob, C. F.Silvaa, E Cassel.

“Natural products obtained by subcritical and supercritical fluid extraction from *Achyrocline satureioides* (Lam) D.C. using CO₂”. Industrial Crops and Products 50, 430– 435,2013.

[39] R.N. Almeida, R.G.N. Francisco, M.C. Barrosb, E. Cassel, L. Gilsane von Poserb, R.M.F. Vargas.

“Supercritical extraction of *Hypericum caprifoliatum* using carbon dioxide and ethanol + water as co-solvent”, Chemical Engineering and Processing 70,95-102,2013.

[40] K. Mu’azu, I.A. Mohammed-Dabo, S.M. Waziri.

“Development of Mathematical Model for the Prediction of Essential Oil Extraction from *Eucalyptus*, *Citriodora* Leave, J. Basic”. Appl. Sci. Res., 2(3),2298-2306, 2012.

[41] M.F. Hedrache.

L’extraction des huiles essentielles de l’inule visqueuse par entrainement à la vapeur d’eau. Modélisation. Projet de fin d’étude, département génie chimique, l’école nationale polytechnique d’Alger, 2014.

[42] P. Mafarat et E. Béliard.

“Génie Industriel Alimentaire Tome I“, Ed Tech et doc; Lavoisier, Paris 1992.