



Département de Génie Chimique

MEMOIRE DE MAGISTER

En Génie Chimique

Présenté par :

Haddad Djamila

Ingénieur d'état en Génie des Procédés Organiques

Université de Blida

Thème

*Contribution à la modélisation du transfert de matière
lors de l'extraction solide-fluide*

La soutenance aura lieu le 19.01.2010 devant le jury :

<i>Président :</i>	M ^r C. E. CHITOUR	Professeur à l'ENP-Alger
<i>Examineurs :</i>	M ^r E.H. BENYOUSSEF	Professeur à l'ENP-Alger
	M ^{me} S. CHARCHARI	Professeur à l'ENP-Alger
	M ^{me} F. MOHELLEBI	Maître de conférences à l'ENP-Alger
<i>Rapporteur :</i>	M ^{me} R. DERRICHE	Professeur à l'ENP-Alger

ملخص

« المساهمة في تطوير نموذج تمثيلي لظاهرة انتشار المواد عند عملية الاستخلاص صلب- مائع »

في إطار هذا العمل نقترح المساهمة في تطوير نموذج يمكن من تمثيل ظاهرة الانتشار لخليط من المواد عند عملية الاستخلاص صلب- مائع. مجال اهتمامنا ينحصر في استخلاص الزيوت الطيارة. عندما نتعامل مع خليط من المواد، نفترض أن كل هذه المواد تحمل نفس خواص الانتشار، لكن هذا التقريب ليس دائما صحيحا. نقترح، إذن، نموذج يمكن من حساب معامل الانتشار لكل مادة متواجدة في الخليط دون اللجوء إلى التقريب.

المفاتيح : الانتشار، معامل الانتشار، نموذج Fick ، نموذج Maxwell-Stefan ، معامل الفعالية، الانتشار في الأجسام الصلبة.

Résumé

« Contribution à la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction solide – fluide »

Dans le cadre de ce travail, nous proposons d'apporter une contribution à la modélisation du phénomène de diffusion d'un mélange complexe lors de l'extraction solide – fluide ; et nous nous sommes intéressés à l'extraction des huiles essentielles. Lorsque nous avons à faire à des mélanges, généralement, on admet un coefficient de diffusion moyen en supposant que le mélange présente les mêmes propriétés diffusionnelles, alors que cette approximation n'est pas toujours valable. Nous proposons, donc, un modèle pour la détermination de ces coefficients de diffusion sans faire appel à l'approximation.

Mots clés : Diffusion, Coefficients de diffusion, Modèle de Fick, Modèle de Maxwell – Stefan, Coefficients d'activité, Diffusion dans les solides.

Abstract

« Contribution to the modeling of the mass transfer at solid – fluid extraction »

In this study, the main aim is to contribute to the modeling of the diffusion phenomena of a complex mixture at solid – fluid extraction; we are interested in extracting essential oils. When we are dealing with mixtures, generally, we assume an average diffusion coefficient assuming that the mixture presents the same diffusional properties; while this approximation is not always valid. We propose, therefore, a model for the determination of the diffusion coefficients without using the approximation.

Keywords: Diffusion, Diffusion coefficients, Fick model, Maxwell – Stefan model, activity coefficients, diffusion in solids.

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire des énergies renouvelables du département de génie chimique de l'École Nationale Polytechnique.

Je tiens tout d'abord à remercier mon Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire de Draria Monsieur A. H. Magnouche qui m'a permis d'allier entre travail et études.

Je tiens à manifester mes sincères remerciements à ma directrice de mémoire Madame le Professeur Ratiba Derriche de m'avoir donné la chance d'enrichir mes connaissances et d'acquérir plus d'expérience en ce domaine de recherche. Ces conseils m'ont été très précieux pour mener à bien ce travail. L'expérience d'avoir travaillé avec elle m'a été très enrichissante.

C'est un grand honneur pour moi de remercier le Professeur C.H. Chitour d'avoir accepté de présider le jury.

J'exprime également ma gratitude au Professeur E.H. Benyoussef, qui a accepté de mettre sa compétence exceptionnelle en ce domaine de recherche en faisant partie du jury.

Mes remerciements sincères iront à Madame le professeur S. Charchari pour l'intérêt qu'elle a porté à ce mémoire d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'exprime ma reconnaissance à Madame F. Mohellebi Maître de Conférences et chef de département du génie chimique pour avoir accepté d'évaluer et de discuter ce travail.

Ainsi, exposer mon travail de mémoire devant eux est un très grand honneur.

Merci à tous mes collègues thésards qui ont croisé ma route : Wafa, Ammar, Ridha, Belkacem, Sabrina, Kaïssa, Salah et Chafik,

Je remercie dans une même pensée tous ceux qui ont su apporter leur contribution morale et matérielle afin de réaliser ce travail : M^{me} Ferhat, M^r Moulla, M^r Aknoun mon chef de département, M^r Zaghouane, M^r Bensbaa, M^r Saggou et toute l'équipe de la purification.

Si je laisse mes chères amies Alalga Naima, Khemaïssia Sihem et Hammache Yasmina en dernier, c'est parce qu'il m'est vraiment difficile de les remercier comme il se doit.

Pour finir, un grand merci à ceux qui m'ont aidé et encouragé amis et collègues.

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents Saad et Chahla.

A mes frères Kamel, Hichem, Fouzi et Marouane.

A mes sœurs Nassima, Nabila et Affaf.

A mon beau frère Boualèm et mes belles sœurs Saida et Hassiba

A mon neveu Yacine et mes nièces Inès et Aya.

Ainsi qu'à toute ma famille.

Liste des symboles

A_{wk} : Surface de Van Der Waals du groupe k

A_{nm} : Paramètre d'interaction du modèle UNIFAC

[B] : Matrice carrée

B_{ii}, B_{ij} : Eléments de la matrice [B] (cm^2/s)⁻¹

C_i : Concentration du constituant i (mole/cm^3) ou (g/cm^3)

C^f : Concentration massique dans la phase fluide (rapportée à la masse du solide) (g/g)

C^s : Concentration massique dans le solide (g/cm^3)

D : Coefficient de diffusion défini selon la loi de Fick (cm^2/s)

D : Coefficient de diffusion défini selon la loi de Maxwell-Stefan (cm^2/s)

$D_{ij}^0, D_{ij}^{x_j \rightarrow I}$: Coefficient de diffusion défini selon la loi de Maxwell-Stefan à dilution infinie

d_i : Force motrice du constituant i

d_p : Diamètre du pore (nm)

(d) : Vecteur des forces motrices

G_{ij} : Paramètre du modèle NRTL défini par l'équation (II.5)

Δh_i^v : Chaleur de vaporisation (Joule/mole)

J_i : Densité de flux de diffusion du constituant i ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$)

J_i^s : Densité de flux de diffusion du constituant i à travers le solide ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$)

(J) : Vecteur de densité de flux de diffusion

k : Constante de Boltzmann = $1,380 \times 10^{-23}$ J/K

m^s : Masse du solide (g)

$m_{\text{H.E.}}$: Masse totale de l'huile essentielle contenue dans la masse m^s (g)

$m_{\text{H.E.part.}}$: Masse de l'huile essentielle contenue dans une particule solide (g)

m_i : Masse du constituant i contenue dans la masse m^s (g)

$m_{i,\text{part}}$: Masse du constituant i présente dans une particule solide (g)

M : Masse molaire (g/mole)

N_i : Densité de flux du constituant i ($\text{mole}/\text{cm}^2\text{s}$) ou ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$)

n : Nombre de constituants

ng : Nombre de groupes

n_{part} : nombre de particules solide

$n_k^{(i)}$: Nombre de groupes k dans la molécule i

Q_k : Paramètre de surface du groupe k

q_i : Surface relative de la molécule i
 R_i : terme d'apparition ou de disparition du constituant i par réaction chimique
 R : Constante des gaz parfait (J/mole K)
 R : Distance caractéristique (cm)
 R_k : Paramètre de volume du groupe k
 r, r' : Variables d'espace radiale (cm)
 r_i : Volume relatif de la molécule i
 S : Surface globale d'échange (cm²)
 S' : Facteur de forme
 T : Température (K)
 t : Temps (s)
 U_{ij}, U_{ii} : Paramètres d'énergie d'interaction
 V_{wk} : Volume de Van Der Waals du groupe k
 v_i : Volume molaire partiel du constituant i (cm³/mole)
 w : Débit massique (g/s)
 x_i : Fraction molaire (ou massique) du constituant i dans le mélange
 z : Variable d'espace (cm)

Symboles grecs

α_{ij} : Paramètre du modèle NRTL
 β : Nombre de coordination ($\beta=10$)
 γ_i : Coefficient d'activité du constituant i
 μ_i : Potentiel chimique du constituant i (J/mole)
 η_B : Viscosité de l'espèce B (mPa.s)
 σ_A : Diamètre de la molécule A (cm)
 ω : La mobilité généralisée de la particule
 Γ_{ij} : Facteur de correction thermodynamique du binaire ij
 $[\Gamma]$: Matrice des facteurs de correction thermodynamique
 Γ'_k : Coefficient d'activité résiduel
 δ : Distance (cm)

δ_{ij} : Kronecker delta

δ_i, δ_m : Paramètres de solubilité

ε : Fraction du vide ou porosité

τ : Tortuosité des pores

ρ : Masse volumique du solide (g/cm³)

Λ_{ij} : Paramètres binaires de Wilson

$\lambda_{ij}, \lambda_{ii}$: Paramètres d'interaction d'énergie (J/mol)

τ_{ij} : Paramètre du modèle NRTL défini par l'équation (17) (J/mol)

ψ_{mm} : Paramètre d'interaction des groupes n et m

θ_i : Fraction de surface de la molécule i

ϕ_i : Fraction de volume de la molécule i

Θ_i : Fraction massique du constituant i dans le solide.

$\Theta_{i,max}$: Fraction massique maximale du constituant i dans le solide.

φ_i : Rapport des fractions massiques du constituant i .

Souscription (indices et exposants) :

0 : Etat initial

i : Constituant

s : Phase solide

im : Moyen par rapport à i

eff : Effectif

ij : Binaire

Kn : Knudsen

f : Phase fluide

l : Etat liquide

* : Etat pur

∞ : Temps infiniment suffisent

part : Particule

max : Maximale

t : Total

H.E. : Huile essentielle

Liste des figures

Figure-1 : Illustration de la première loi de Fick	page 4
Figure-2 : Schématisation du bilan de matière	page 5
Figure-3 : Représentation des interactions entre différentes espèces présentes dans un système binaire	page 14
Figure-4 : Représentation schématique de l'interaction moléculaire dans un système ternaire	page 17
Figure-5 : Schématisation du transfert des particules à travers un solide poreux	page 45
Figure - 6 : Distribution de la diffusivité selon le diamètre du pore du solide	page 46
Figure-7 : Schématisation de la diffusion moléculaire	page 47
Figure-8 : Schématisation de la diffusion de Knudsen à travers le pore du solide	page 47
Figure-9 : Effet de la porosité des solides sur la diffusivité des molécules	page 49
Figure-10 : Schématisation de l'interaction espèce diffusante – solide	page 50
Figure-11 : Schématisation de l'interaction espèce – espèce et espèce – solide	page 51
Figure- 12 : Représentation du modèle de la diffusion	page 58
Figure-13 : Distribution en taille des diamètres moyens des graines de coriandre	page 60
Figure-14 : Distribution du substrat au niveau de la tige de la menthe verte	page 61
Figure-15 : Cinétiques d'extraction d'une huile essentielle et de certains composés majoritaires	page 62

Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : *Théorie de transfert de matière*

I.I. Théorie de transfert de matière.....	2
I.I.1. La diffusion.....	2
I.I.2. La convection (le transport).....	3
I.I.3. La combinaison des deux phénomènes.....	3
I.II. Transfert de matière dans une phase.....	3
I.II.1. Théorie de la diffusion moléculaire.....	3
I.II.1.1. Loi de Fick, définition du coefficient de diffusion.....	4
I.II.2. Equations de continuité. Equation de diffusion.....	5
I.II.2.1. Equation de diffusion en différentes coordonnées.....	7
I.II.3. Types de diffusion moléculaire.....	8
I.II.3.1. La diffusion propre ou l'auto-diffusion.....	8
I.II.3.2. La diffusion mutuelle ou l'interdiffusion.....	10
I.III- La diffusion dans les systèmes idéaux.....	11
I.III.1. Cas des systèmes binaires.....	11
I.III.2. Cas d'un mélange complexe.....	11
I.III.2.1- La loi de Fick généralisée.....	11
I.III.2.2- Approximation de la loi de Fick.....	12
I.III.2.3- Loi de Maxwell – Stefan.....	13
I.III.2.3.1- Mécanisme de la collision moléculaire.....	13
I.III.2.3.2- Dérivation de l'équation de Maxwell-Stefan pour un système binaire.....	14
I.III.2.3.3- Equation de Maxwell – Stefan pour un système ternaire.....	17
I.III.2.3.4- Equation de Maxwell – Stefan dans le cas d'un système multiple.....	18
I.III.2.3.5- Diffusivité moyenne.....	19
I.III.2.3.6- Formulation matricielle des équations de Maxwell – Stefan.....	20
I.IV- La diffusion dans un mélange de fluide non idéal.....	22
I.IV.1- Cas des mélanges complexes.....	22
I.IV.1.1- Loi de Maxwell – Stefan.....	24

I.IV.1.2- Relation de Darken - l'écart à l'idéalité.....	26
I.V- Estimation des coefficients de diffusion.....	26
I.V.1- Cas des systèmes binaires.....	26
I.V.1.1- Estimation des coefficients de diffusion dans le cas des systèmes binaires dilués.....	26
I.V.1.2- Estimation des coefficients de diffusion dans le cas des systèmes binaires concentrés.....	27
I.V.2- Estimation des coefficients de diffusion de Maxwell – Stefan D_{ij} dans le cas des systèmes multiples (en utilisant ceux du systèmes binaires).....	29

Chapitre II : *Coefficient d'activité & Modèles thermodynamiques*

II.I- Introduction.....	31
II.II- Modèles thermodynamiques.....	31
II.II.1- Modèles semi prédictifs.....	32
II.II.1.1- Modèle de Wilson.....	32
II.II.1.2- Equation NRTL (Non-Random Two-Liquids).....	32
II.II.1.3- Le modèle UNIQUAC.....	33
II.II.1.3.1. Le Modèle UNIQUAC modifié.....	36
II.II.1.4- Déterminations des paramètres d'interaction.....	37
II.II.2- Modèles prédictifs.....	37
II.II.2.1- Modèles des solutions régulières.....	37
II.II.2.2- Les méthodes de contribution de groupes.....	39
II.II.2.2.1- Modèle UNIFAC.....	40
II.II.2.2.1.1- Partie combinatoire.....	40
II.II.2.2.1.2- Partie résiduelle.....	40
II.II.2.2.1.3- Groupements Fonctionnels.....	42
II.II.2.2.2- Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund).....	42
II.II.2.2.2.1- Terme combinatoire.....	43
II.II.2.2.2.2- Terme résiduel.....	43
II.II.2.3- Domaines d'application du modèle UNIFAC.....	44

Chapitre III : *Transfert de matière entre phases solide – fluide*

III.I- Introduction.....	45
III.II- Transfert de matière fluide – solide.....	45
III.III- Régimes de la diffusion fluide – solide.....	47
III.III.1- La diffusion moléculaire.....	47
III.III.2- La diffusion de Knudsen.....	47
III.III.3- La diffusion configurationnelle.....	48
III.IV- Le transfert fluide – solide. Lois de la diffusion.....	49
III.IV.1- La diffusion de Knudsen.....	49
III.IV.2- La diffusion moléculaire. Lois de diffusion.....	50
III.IV.2.1- Diffusion d'un corps pur à travers le solide.....	50
III.IV.2.2- Diffusion d'un binaire à travers le solide.....	51
III.IV.2.3- Diffusion d'un système de n-constituants.....	52
III.IV.2.3.1- Loi de Maxwell – Stefan.....	52
III.IV.2.3.2- Formulation matricielle de l'équation de Maxwell – Stefan. Expression du flux diffusionnel.....	52
III.IV.3- La diffusion mixte.....	53
III.IV.4- Notion de diffusion effective.....	54
III.IV.4.1- Estimation du coefficient de diffusion effectif.....	56

Chapitre IV : *Modélisation*

IV.1- Introduction.....	57
IV.2- Etablissement du modèle.....	57
IV.3- Hypothèses générales.....	59
IV.4- Les équations à intégrer.....	63
IV.5- Conditions.....	65
IV.5.1- Les conditions initiales.....	65
IV.5.2- Les conditions aux limites.....	65
IV.6- Application de la loi de Maxwell – Stefan.....	66
IV.6.1- Détermination du coefficient de diffusion moyen.....	67
IV. 6.1.1- Par résolution de l'équation de Maxwell – Stefan.....	67

IV. 6.1.2- Par estimation des coefficients de diffusion binaires D_{ij}^{eff} -	
- Application de la loi de Vignes.....	76
Conclusion.....	79

Introduction

Introduction

Les phénomènes de transport de matière sont un cas particulier des nombreux échanges qui se produisent dans la matière, tant du point de vue microscopique que macroscopique.

Les différentes techniques d'extraction solide – fluide sont toutes basées sur le principe de transfert de matière d'un ou plusieurs soluté(s) d'une phase vers une autre.

La diffusion est l'un des phénomènes physiques qui se produisent dans n'importe quel processus d'extraction ; elle est décrite par la loi de Fick et celle de Maxwell – Stefan.

La diffusion peut jouer un rôle important dans la détermination du taux de transfert.

L'étude du phénomène de diffusion consiste en la détermination de la diffusivité de l'espèce diffusée (son coefficient de diffusion).

Dans le cas d'un soluté unique les lois de la diffusion sont bien connues [1] et les techniques de détermination des coefficients de diffusion sont bien établies [1 – 8].

Lorsqu'il s'agit de mélange, généralement, on admet un coefficient de diffusion moyen en supposant que le mélange présente les mêmes propriétés diffusionnelles alors que cette approximation n'est pas toujours valable.

Dans de nombreux travaux, l'étude et la modélisation du phénomène de la diffusion de la matière dans les substances végétales considèrent que le substrat diffusant est un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes [8 – 10], bien qu'il soit en réalité composé d'une grande variété de constituants.

Dans le cadre de ce travail, nous proposons d'apporter une contribution à la modélisation du phénomène de diffusion d'un mélange complexe lors de l'extraction solide – fluide ; et nous nous sommes intéressés à l'extraction des huiles essentielles.

Dans un premier temps nous nous sommes familiarisés avec les différentes théories de transfert de matière en particulier la théorie de Maxwell – Stefan qui fait intervenir la non idéalité des mélanges. Cette dernière est déduite par plusieurs modèles thermodynamiques que nous avons abordés dans le deuxième chapitre.

Comme nous intéressons à l'extraction des huiles essentielles, le transfert de matière entre phases solide – fluide a été évoqué dans le troisième chapitre.

Enfin toutes les informations recueillies vont permettre, dans le chapitre IV, de contribuer à la modélisation du transfert de matière lors de l'extraction solide – fluide.

Chapitre I

Théorie de transfert de matière

I.I. Théorie de 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.

Donc, la conceptualisation du transfert des solutés s'organise autour de deux niveaux de mécanismes : **la convection** et **la diffusion**.

I.I.1. La 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, une « force centrifuge », ou, s'il s'agit de particules chargées telles que des ions, un champ électrique.

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* [11]. 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.I.2. La 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, 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.I.3. La combinaison 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.

I.II. Transfert de matière dans une phase

I.II.1. Théorie de la diffusion moléculaire

Lorsque Maxwell développait sa théorie cinétique des gaz, l'équipe de *Thomas Graham* (1805–1869), *Adolf Fick* (1829 – 1901), et d'autres scientifiques avaient entrepris à travers des travaux expérimentaux menés sur des mélanges liquides binaires à découvrir les équations de base de la diffusion moléculaire [12, 13].

Les idées de base sur la diffusion furent émises par le physiologiste allemand *Adolf Eugen Fick* en 1855 où il proposa la 1^{ère} loi phénoménologique de la diffusion, appelée depuis 1^{ère} loi de Fick [11, 14] ; En 1905, Albert Einstein démontra les lois de Fick avec ses travaux sur la loi stochastique [14].

I.II.1.1. Loi de Fick, définition du coefficient de diffusion [9]

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 [11, 15, 16].

$$J_i = -D_{ij} \text{grad}(C_i) \quad (\text{I.1})$$

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 .

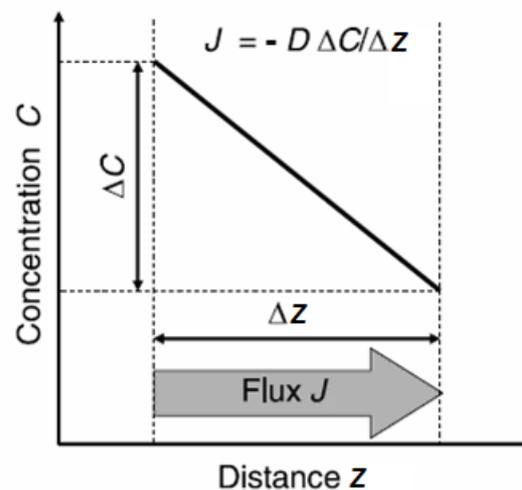


Figure-1 : Illustration de la première loi de Fick

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 [11].

La relation (I.1) 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 [11].

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

I.II.2. 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'équation de bilan s'écrira donc :

$$Ce\ qui\ entre - Ce\ qui\ sort \pm Ce\ qui\ se\ crée = Ce\ qui\ s'\ accumule$$

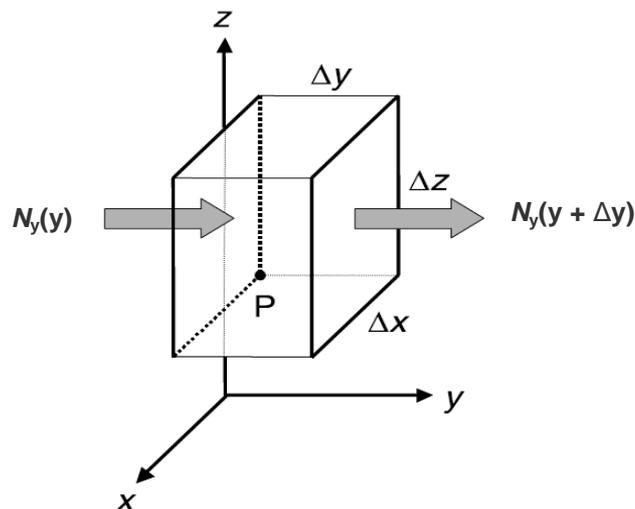


Figure-2 : Schématisation du bilan de matière

Dans le cas général (formation et/ou disparition), l'équation de continuité relative au constituant i s'écrit comme suit:

$$\operatorname{div}(\vec{N}_i) \pm R_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{I.2})$$

Le flux de transfert est exprimé en termes de transport (convection) T_i et de diffusion J_i :

$$\vec{N}_i = \vec{T}_i + \vec{J}_i \quad (\text{I.3})$$

D'où l'équation de bilan devient :

$$\operatorname{div}(\vec{T}_i + \vec{J}_i) \pm R_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} = \operatorname{div}(C_i \vec{V} + \vec{J}_i) \pm R_i + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{I.4})$$

Dans le cas où l'espèce étudiée n'est pas impliquée dans des réactions chimiques, le terme de source R_i s'annule et seul demeure le terme de divergence du flux.

$$\operatorname{div}(C_i \vec{V} + \vec{J}_i) + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{I.5})$$

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 peu être négligeable (dû aux frottements solide – fluide, ce dernier devient immobile); de ce fait, l'équation de continuité se simplifie et s'exprime par :

$$\operatorname{div}(\vec{J}_i) + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{I.6})$$

En exprimant le flux de diffusion selon la première loi de Fick, nous trouvons :

$$\operatorname{div}(-D \nabla C_i) + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (\text{I.7})$$

À ce niveau, nous pouvons distinguer deux cas :

— Si le coefficient de diffusion est indépendant de la variation de la concentration, qui est le cas de la diffusion d'un corps pur dans un système chimiquement homogène (dilué) [11], l'équation (I.6) se simplifie à :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \Delta C_i \quad (\text{I.8})$$

Où Δ dénote le Laplacien.

I.II.2.1. 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 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (\text{I.9})$$

- En coordonnées cylindriques r, θ, z :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (\text{I.10})$$

- En coordonnées sphériques r, θ, φ :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right] \quad (\text{I.11})$$

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** :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{x,y,z} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)_t \quad (\text{I.12})$$

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* [13].

— Si le coefficient de diffusion n'est pas constant ; l'équation (I.6), en différentes coordonnées, prend alors les formes suivantes :

- En coordonnées cartésiennes

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{x,y,z} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D(C) \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right)_t \quad (\text{I.13})$$

- En coordonnées cylindriques

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{r,\theta,z} = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(D(C) r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D(C)}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D(C) r \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right)_t \quad (\text{I.14})$$

- En coordonnées sphériques

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{r,\theta,\varphi} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(D(C) r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D(C) \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D(C)}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right) \quad (\text{I.15})$$

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 [1] et c'est précisément pour ces conditions que les diverses méthodes expérimentales de détermination des coefficients de diffusion ont été développées [2 - 6].

I.II.3. 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.

Deux types de diffusion peuvent être distingués : diffusion par transport qui résulte d'un gradient de la concentration, et l'auto - diffusion qui a lieu dans un système qui est à l'équilibre ; c'est une propriété d'équilibre du système [17].

I.II.3.1. La diffusion propre ou l'auto-diffusion [11]

La diffusion possède un caractère particulier parmi tous les phénomènes de transport, puisqu'elle se manifeste, même en l'absence de contrainte ou de perturbation extérieure, en milieu homogène. Cette originalité provient du fait que la diffusion est une manifestation directe de l'agitation thermique.

L'auto-diffusion est un processus réservé aux diffusions qui se passent en l'absence de gradient chimique.

Ce mouvement naturel d'agitation thermique est mis à profit pour visualiser le processus d'auto-diffusion, en marquant les molécules, c'est-à-dire en substituant à certaines d'entre elles des molécules très voisines du point de vue chimique, mais discernable.

Pratiquement, pour la mesure des coefficients d'auto-diffusion, cela est réalisé de deux manières principales :

- soit en substituant dans les molécules étudiées certains atomes par leurs isotopes stables ou radioactifs ;
- soit en orientant le spin nucléaire de certains atomes dans un champ magnétique et en suivant la dynamique de décorrélation de ces noyaux, par résonance magnétique nucléaire.

L'auto-diffusion correspond à un régime transitoire et le système évolue vers un état d'équilibre où la concentration du traceur devient uniforme et constante.

La relation de Fick, appliquée au radiotraceur i^* a pour expression [18] :

$$J_{i^*} = - D_{tr} \frac{dC_{i^*}}{dz} \Big|_{C_i = \text{constant}} \quad (\text{I.16})$$

Ce coefficient D_{tr} mesure le flux des molécules marquées (J_{i^*}) diffusantes sous l'influence d'un gradient de leur concentration (C_{i^*}) tout en gardant la concentration totale de l'espèce i constante (C_i). En général, ce coefficient de diffusion et celui de l'équation (I.1) ne sont pas, physiquement, les mêmes bien qu'ils doivent converger dans la limite d'une faible concentration $D_{i,self} = D_0 = D_{ij}$ pour ($C_i \rightarrow 0$) [17].

Notons que D_{tr} et D_{ij} sont des quantités physiquement différentes en raison de la différence de leurs définitions de base (présence ou absence d'un gradient de la concentration), alors que l'équation (I.16) ressemble à une équation de diffusion par transport incluant un gradient de concentration (du traceur).

La diffusivité D_{tr} des traceurs peut exprimer la mobilité des molécules rapides à travers elles-mêmes, et par conséquent, elle exprime réellement une « auto-diffusion » plutôt qu'une diffusivité par transport (laquelle implique un gradient de concentration) [17].

Conformément à l'équation précédente, la diffusivité du radiotraceur dépend seulement de la concentration totale (C_i) de l'espèce i et est indépendante de la concentration des molécules marquées (C_{i^*}) [17].

Une simple approche conceptuelle de l'auto-diffusion vient de la représentation du libre parcours moyen des molécules ; dans ce cas, l'auto-diffusivité peut avoir un rapport avec le libre parcours moyen, comme a été montré par Einstein dans son étude du mouvement Brownien [15, 17, 18].

En 1905, Einstein a montré que, si l'on considère le flux aléatoire de particules selon une direction z , celui-ci pourrait obéir à la première loi de Fick, à condition que le coefficient de diffusion suivant cette direction ait pour expression [17, 18, 19] :

$$D_{self} = \frac{1}{2} \frac{\langle z^2 \rangle}{t} \quad (\text{I.17})$$

I.II.3.2. La diffusion mutuelle ou l'interdiffusion

Les gaz, dans les conditions normales de température, pression et densité, sont proches de l'état parfait et obéissent à des lois d'une grande simplicité, due au fait qu'en dehors des chocs, les molécules n'exercent entre elles que des actions négligeables. Cependant, quelle que soit la simplicité des théories cinétiques de la diffusion, la prise en considération, dans les phénomènes de transport, des détails structuraux intramoléculaires et en particulier des rotations et des vibrations, reste à la limite des possibilités prédictives des théories [11].

Lorsque deux corps (ou plus) présents dans un système fluide ou solide diffusent sous l'effet d'une hétérogénéité de composition chimique, un flux s'établit pour chaque espèce ; le mouvement diffusif de l'un est influencé par l'autre ; nous parlons, alors, d'interdiffusion ou de diffusion mutuelle.

Généralement, les mesures de la diffusion sont faites à volume constant, sous pression constante et à une température bien déterminée ; il est facile de comprendre que les diffusions de i et j influent obligatoirement l'une sur l'autre.

Pour des gaz (presque) parfaits, la pression ne peut être uniforme que si la concentration molaire totale est la même en tous points. Nous avons donc :

$$C_i + C_j = Cte$$

D'où, suivant une direction Oz :

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} = - \frac{\partial C_j}{\partial z} \quad (\text{I.18})$$

Comme le volume total reste constant, les conditions précédentes ne peuvent être maintenues au cours de la diffusion que si les flux de diffusion de i et de j en un point quelconque sont égaux et opposés $J_i = -J_j$:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad ; \quad J_j = -D_j \frac{\partial C_j}{\partial z}$$

$$-D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} = - \left(-D_j \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) = D_j \frac{\partial C_j}{\partial z} = D_j \left(- \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = -D_j \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (\text{I.19})$$

Ces formules imposent l'égalité des coefficients de diffusion D_i et D_j . Il s'agit en fait d'un **coefficient de diffusion mutuelle** ou **d'interdiffusion**, désigné par D_{ij} , son existence traduit le fait qu'il existe une sorte de couplage entre les mouvements aléatoires moléculaires des deux gaz qui s'interpénètrent ; le corps qui diffuserait le plus vite est ralenti par l'autre et inversement.

Le coefficient d'interdiffusion dépend des proportions de i et de j . Il est aussi fonction des **coefficients de diffusion propre** de i et de j dans le mélange ij supposé homogène. Plusieurs formules existent et sont censées rendre compte de ces phénomènes.

I.III. La diffusion dans les systèmes idéaux

I.III.1. Cas des systèmes binaires

Comme il a été indiqué précédemment, La loi Fick est le modèle le plus simple qui peut décrire la diffusion dans un système binaire (soluté – solvant) idéal.

I.III.2. Cas d'un mélange complexe

I.III.2.1- La loi de Fick généralisée

La Loi de Fick est le modèle de la diffusion le plus simple et est utilisée typiquement dans les systèmes binaires ou dilués. Une extension de la loi de Fick est quelquefois utilisée pour le calcul de la diffusion dans un mélange complexe.

L'expression des flux diffusionnels de chaque espèce présente dans un système multiple de n constituants est donnée d'après le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned}
 J_1 &= -D_{11} \nabla C_1 - D_{12} \nabla C_2 - D_{13} \nabla C_3 - \dots - D_{1,n-1} \nabla C_{n-1} \\
 J_2 &= -D_{21} \nabla C_1 - D_{22} \nabla C_2 - D_{23} \nabla C_3 - \dots - D_{2,n-1} \nabla C_{n-1} \\
 J_i &= -D_{i1} \nabla C_1 - D_{i2} \nabla C_2 - D_{i3} \nabla C_3 - \dots - D_{i,n-1} \nabla C_{n-1} \\
 J_{n-1} &= -D_{n-1,1} \nabla C_1 - D_{n-1,2} \nabla C_2 - D_{n-1,3} \nabla C_3 - \dots - D_{n-1,n-1} \nabla C_{n-1}
 \end{aligned}$$

$$J_i = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla C_j \quad (I.20)$$

Quand l'équation généralisée de Fick est utilisée pour interpréter des données expérimentales dans le cas des systèmes complexes, on trouve que les D_{ij} peuvent devenir négatif [17].

Les D_{ii} sont appelés les *coefficients principaux* [20, 13]; Ils montrent la dépendance du flux diffusionnel d'un constituant i de son propre gradient de concentration. L'influence des gradients de la concentration des autres constituants présents dans le mélange est prise en considération par les coefficients croisés D_{ij} et D_{ji} [20].

Dans le cas d'un mélange binaire, seulement un coefficient de diffusion peut décrire le flux diffusionnel. Cependant, dans les systèmes multiples, plus de coefficients sont nécessaires et l'expression des équations du flux devient plus complexe. Par exemple, quatre diffusivités D_{ij} sont exigés pour décrire la diffusion dans un système ternaire [20] :

$$\begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \nabla c_1 \\ \nabla c_2 \end{bmatrix}$$

Les quatre diffusivités ternaires contiennent implicitement des informations sur le flux diffusionnel du solvant, donc leurs valeurs dépendent de son choix. C'est évident que les diffusivités ternaires (de Fick) ne sont pas en rapport avec les coefficients de diffusion binaires. C'est un grand inconvénient que présente cette loi de Fick pour la prédiction des coefficients de diffusion [20].

I.III.2.2- Approximation de la loi de Fick

La première loi de Fick qui calcul la diffusivité d'une espèce donnée dans un mélange binaire peut être appliquée pour le calcul de la diffusivité d'une même espèce présente dans un mélange complexe de n -constituants en supposant que les $(n-1)$ constituants sont considérés comme un seul dans la limite où ces $(n-1)$ constituants ont presque les mêmes propriétés chimiques.

Donc, l'expression du flux diffusionnel J_i est donnée toujours par la première loi de Fick :

$$J_i = - D_{im} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (\text{I.21})$$

Où D_{im} est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange complexe.

La loi de Fick n'est réellement applicable que dans le cas d'un binaire; la diffusion dans un mélange complexe est décrite par l'équation de Maxwell – Stefan, qui est plus

rigoureuse ; elle est utilisée plus communément dans le cas des systèmes multiples. Le modèle de Maxwell – Stefan a été développé suite au développement de la théorie cinétique des gaz.

I.III.2.3- Loi de Maxwell – Stefan

La diffusion considérée comme une conséquence de l'agitation thermique ne constitue qu'un des points de vue possibles, celui de l'**auto-diffusion**. L'autre aspect, le plus couramment envisagé, est celui de la diffusion comprise comme la **réponse d'un système à un gradient de concentration** [11].

La loi de Maxwell – Stefan présente l'avantage de permettre une description des phénomènes de diffusion couplés, par l'existence simultanée de plusieurs gradients de concentration pour diverses espèces présentes dans le milieu [11].

I.III.2.3.1- Mécanisme de la collision moléculaire

Lorsque deux molécules de différentes espèces, soient i et j , rentrent en collision en ayant chacune une vitesse de déplacement u_i et u_j , selon la loi d'équilibre dynamique, la somme des forces de collision est nulle :

$$m_i u_i + m_j u_j = m_i u'_i + m_j u'_j \quad (\text{I.22})$$

u'_i , u'_j sont les vitesses de déplacement des deux espèces i et j après la collision.

$$m_i (u_i - u'_i) + m_j (u_j - u'_j) = 0 \quad (\text{I.23})$$

Selon la théorie cinétique, quand deux sphères rentrent en collision et se séparent, la vitesse d'éloignement de l'une des deux sphères u'_i est celle du centre de gravité du système constitué des deux sphères (u_c). Cette vitesse est donnée comme suit [12] :

$$u_c \equiv \frac{m_i u_i + m_j u_j}{m_i + m_j} = u'_i \quad (\text{I.24})$$

Dans un système idéal, lorsque deux molécules du même type rentrent en collision, la quantité de mouvement du système formé par ces molécules se conserve ; ce qui mène à dire que l'énergie cinétique perdue par la première molécule est reçue par la deuxième.

Alors que la force transférée lors de la collision de l'espèce i vers l'espèce j est égale à :

$$\begin{aligned} m_i (u_i - u'_i) &= m_i (u_i - u_c) \\ &= m_i u_i - \frac{m_i (m_i u_i + m_j u_j)}{m_i + m_j} \end{aligned}$$

$$= \frac{m_i m_j (u_i - u_j)}{m_i + m_j} \quad (\text{I.25})$$

I.III.2.3.2- Dérivation de l'équation de Maxwell-Stefan pour un système binaire

Il est à noté que :

$$\left(\begin{array}{l} \text{La somme des forces} \\ \text{agissantes sur un système} \end{array} \right) \propto \left(\begin{array}{l} \text{Le taux de changement} \\ \text{de la vitesse du système} \end{array} \right)$$

La vitesse avec laquelle se fait la collision entre les molécules des espèces i et j dépend du nombre de molécules de chaque espèce existant par unité de volume soient :

$$C_i = C_t x_i \quad (\text{I.26}) \quad \text{et} \quad C_j = C_t x_j \quad (\text{I.27})$$

Comme le nombre de collisions entre particules augmente avec l'augmentation du nombre de molécules des deux espèces présentes dans une unité de volume.

$$\left(\begin{array}{l} \text{Nombre de collisions entre } i - j \\ \text{par unité de volume et unité de temps} \end{array} \right) \propto x_i x_j$$

Une représentation schématique des interactions entre les molécules des espèces présentes dans un mélange binaire est schématisée sur la figure ci-dessous :

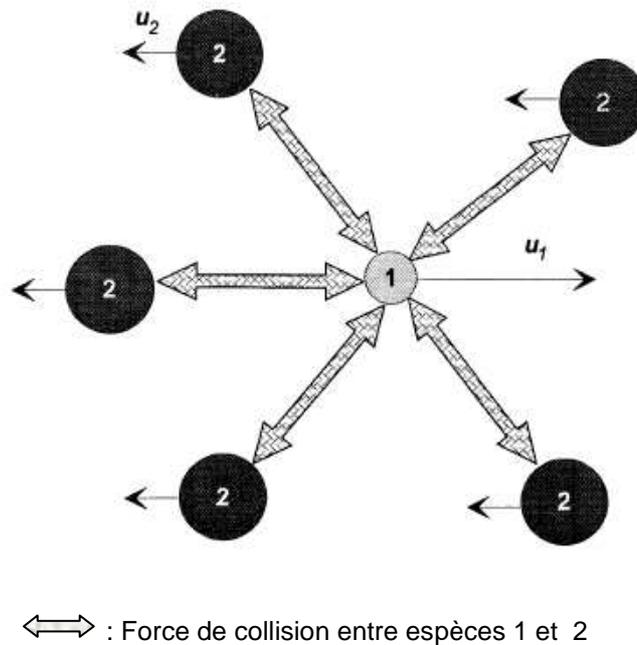


Figure-3 : Représentation des interactions entre différentes espèces présentes dans un système binaire.

Une déclaration concise des idées avancée en ce phénomène peut dire que [12] :

$$\left(\begin{array}{l} \text{La variation de la force dans le} \\ \text{systeme de molécules de l'espèce } i \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{La variation de la force lors} \\ \text{d'une seule collision} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{l} \text{Le nombre de collisions} \\ \text{entre les espèces } i - j \end{array} \right)$$

Si on prend un élément de volume $\Delta V = A \cdot \Delta Z$ contenant un mélange binaire de gaz i et j ; La force agissante sur les molécules de l'espèce i est la force de leur pression partielle $P_i = P_t x_i$ multipliée par la surface A .

$$\left(\begin{array}{l} \text{La force agissante sur le type} \\ \text{d'espèce } i \text{ par unité de volume} \\ \text{dans la direction } Z \end{array} \right) = \lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{P_i|_Z - P_i|_{Z+\Delta Z}}{\Delta Z}$$

$$= - \frac{dP_i}{dZ}$$

Si nous considérons la variation de toutes les forces agissantes sur l'espèce i dans l'espace :

$$\left(\begin{array}{l} \text{La force agissante sur le type} \\ \text{d'espèce } i \text{ par unité de volume} \end{array} \right) = -\nabla P_i$$

Par combinaison de toutes ces idées, nous trouvons :

$$-\nabla P_i \propto (x_i x_j, (u_i - u_j))$$

Pour convertir cette proportionnalité en une égalité, nous multiplions le côté droit par une constante de proportionnalité f_{ij} :

$$\nabla P_i = -f_{ij} x_i x_j (u_i - u_j) \quad (I.28)$$

Où ∇P_i est la force exercée par unité de volume du mélange binaire $i-j$ permettant de déplacer l'espèce i à travers les molécules de l'espèce j avec une vitesse relative $(u_i - u_j)$; $x_i x_j$ est un facteur de concentration. f_{ij} est analogue au facteur de friction.

Soit $\mathcal{D}_{ij} = P/f_{ij}$ est défini comme l'inverse du facteur de friction f_{ij} ; l'expression (I.28) devient :

$$d_i \equiv \left(\frac{1}{P}\right) \nabla P_i = -\frac{x_i x_j (u_i - u_j)}{\mathcal{D}_{ij}} \quad (\text{I.29})$$

$d_i = (1/P) \nabla P_i$ est considéré être la force motrice (d'entraînement) pour la diffusion de l'espèce i à travers le mélange gazeux idéal à température et pression totale constantes.

L'équation (I.29) est définie comme l'équation de Stefan-Maxwell régissant la diffusion de l'espèce i dans un mélange binaire de gaz idéals [12].

L'espèce j du binaire $i-j$ diffuse sous l'effet d'une force d'entraînement du même type que l'espèce i .

$$d_j \equiv \left(\frac{1}{P}\right) \nabla P_j = -\frac{x_i x_j (u_j - u_i)}{\mathcal{D}_{ji}} \quad (\text{I.30})$$

Si on considère que la variation de la pression est très négligeable dans le système de gaz, on se permet de dire que $d_i = (1/P) \nabla P_i = \nabla x_i$ et les équations précédentes se simplifient à:

$$\nabla x_i = -\frac{x_i x_j (u_i - u_j)}{\mathcal{D}_{ij}} \quad (\text{I.31})$$

$$\nabla x_j = -\frac{x_i x_j (u_j - u_i)}{\mathcal{D}_{ji}} \quad (\text{I.32})$$

Puisque $\nabla x_i + \nabla x_j = 0$ selon la loi de conservation de la masse :

$$\begin{aligned} \nabla x_i + \nabla x_j &= -\frac{x_i x_j (u_i - u_j)}{\mathcal{D}_{ij}} - \frac{x_i x_j (u_j - u_i)}{\mathcal{D}_{ji}} \\ &= -\frac{\mathcal{D}_{ji} x_i x_j (u_i - u_j) + \mathcal{D}_{ij} x_i x_j (u_j - u_i)}{\mathcal{D}_{ij} \mathcal{D}_{ji}} = 0 \end{aligned} \quad (\text{I.33})$$

Cela implique que les coefficients de diffusion binaires \mathcal{D}_{ij} et \mathcal{D}_{ji} de Maxwell – Stefan sont symétriques :

$$\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{D}_{ji} \quad (\text{I.34})$$

I.III.2.3.3- Equation de Maxwell – Stefan pour un système ternaire

Dans un système ternaire contenant trois espèces différentes i , j et k , les molécules de l'espèce i ne rentrent pas seulement en collision avec celles de l'espèce j , mais aussi avec celles de l'espèce k . Il en résulte que l'espèce i transfère une énergie à l'espèce j par la collision $i-j$ et une autre énergie à l'espèce k par la collision $i-k$. De ce fait, la force moyenne d'entraînement avec laquelle se déplacent les molécules de l'espèce i est :

$$d_i = - \frac{x_i x_j (u_i - u_j)}{\mathcal{D}_{ij}} - \frac{x_i x_k (u_i - u_k)}{\mathcal{D}_{ik}} \quad (\text{I.35})$$

Les expressions des forces motrices des deux autres espèces j et k sont de la même forme que l'équation précédente :

$$d_j = - \frac{x_j x_i (u_j - u_i)}{\mathcal{D}_{ji}} - \frac{x_j x_k (u_j - u_k)}{\mathcal{D}_{jk}} \quad (\text{I.36})$$

$$d_k = - \frac{x_k x_i (u_k - u_i)}{\mathcal{D}_{ki}} - \frac{x_k x_j (u_k - u_j)}{\mathcal{D}_{kj}} \quad (\text{I.37})$$

A pression constante les forces motrices d_i sont égales aux gradients de concentration ∇x_i .

Des trois équations (I.35, I.36 et I.37) précédentes, il existe seulement deux entre elles qui sont indépendantes suite à la restriction : $\nabla x_i + \nabla x_j + \nabla x_k = 0$; ce qui nécessite plus d'information pour prouver que les coefficients de diffusion sont symétriques $\mathcal{D}_{ij} = \mathcal{D}_{ji}$ [12].

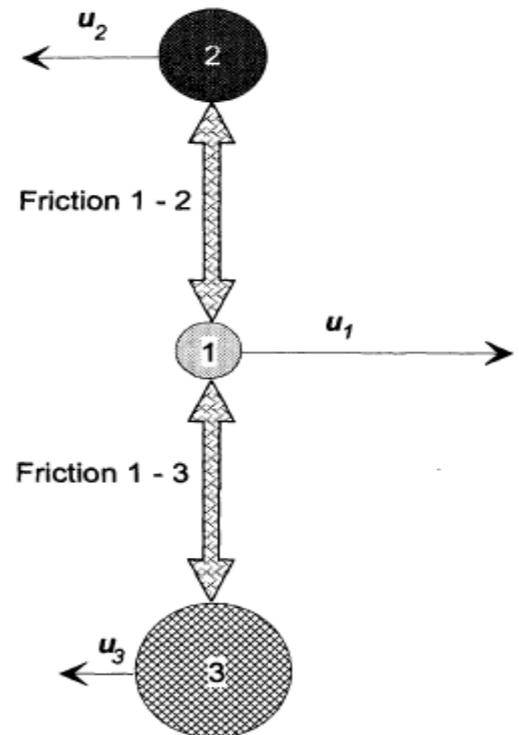


Figure-4 : Représentation schématique de l'interaction moléculaire dans un système ternaire

I.III.2.3.4- Equation de Maxwell – Stefan dans le cas d'un système multiple

Dans le cas des mélanges idéaux multiples, la force motrice qui permet le déplacement d'une espèce donnée i à travers un mélange de n -constituants est développée en ajoutant, dans l'équation (I.35), des termes semblables pour chaque espèce supplémentaire. La généralisation de l'équation de Maxwell – Stefan donne l'expression suivante :

$$d_i = - \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j (u_i - u_j)}{D_{ij}} \quad (\text{I.38})$$

L'équation (I.38) n'est pas dans la forme qui est très utile à utiliser ; nous éliminons les termes des vitesses en les remplaçant par les flux molaires $N_i = C_i u_i$, $C_i = C_t x_i$, ce qui donne une expression plus pratique :

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{C_t D_{ij}} \quad (\text{I.39})$$

Alors qu'en termes de flux diffusifs, l'expression de la force motrice d_i est :

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i J_j - x_j J_i)}{C_t D_{ij}} \quad (\text{I.40})$$

Comme il a été cité précédemment, la force motrice d_i n'est égale qu'au gradient de la concentration ∇x_i , de ce fait, l'équation (I.40) devient :

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i J_j - x_j J_i)}{C_t D_{ij}} \quad (\text{I.41})$$

Ce sont les équations de la diffusion de Maxwell – Stefan pour les systèmes idéaux multiples. Les D_{ij} sont les diffusivités binaires.

Seulement $n - 1$ équations sont indépendantes suite à la somme des ∇x_i qui est égale à zéro ; le gradient de concentration du $n^{\text{ième}}$ constituant est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}\nabla x_n &= -\nabla x_1 - \nabla x_2 - \nabla x_3 \cdots \cdots - \nabla x_{n-1} \\ &= - \sum_{k=1}^{n-1} \nabla x_k\end{aligned}\quad (\text{I.42})$$

Un système de n constituants est défini par $\frac{1}{2}n(n-1)$ coefficients de diffusion binaires.

Contrairement à la loi de Fick, pour la description de la diffusion dans un mélange ternaire, seulement trois diffusivités de Maxwell – Stefan (D_{ij}) sont nécessaires. La friction de chaque couple de diffusants est prise en considération par un seul coefficient de diffusion.

Par conséquent, les diffusivités de Maxwell – Stefan décrivant le système multiple peuvent être en rapport avec celles des systèmes binaires. Cela devrait être avantageux pour la prédiction [21].

Il est à noter que le modèle de Maxwell – Stefan est plus laborieux à résoudre.

I.III.2.3.5- Diffusivité moyenne [21]

La diffusivité moyenne, d'une espèce i dans un mélange de n constituants, peut être évaluée par la loi de Maxwell – Stefan en combinant l'expression du flux de transfert à la loi de la diffusion.

Le flux de transfert selon Maxwell – Stefan est défini comme suit :

$$N_i = -C_t D_{im} \nabla x_i + x_i \sum_{j=1}^n N_j \quad (\text{I.43})$$

En introduisant la loi de la diffusion dans l'expression précédente, on trouve :

$$D_{im} = \frac{N_i - x_i \sum_{j=1}^n N_j}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{D_{ij}} (x_j N_i - x_i N_j)} \quad (\text{I.44})$$

D_{im} : diffusivité moyenne d'une espèce i dans un mélange de n constituants.

I.III.2.3.6- Formulation matricielle des équations de Maxwell – Stefan

Il est commode d'écrire les équations de Maxwell – Stefan sous forme matricielle.

$$C_i d_i = - B_{ii} J_i - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n-1} B_{ij} J_j \quad (\text{I.45})$$

En premier lieu, nous écrivons l'équation (I.40) comme étant la somme des J_i ; seulement $n - 1$ équations sont indépendantes. Nous éliminons J_n en utilisant l'expression suivante (c'est la loi de la conservation de la matière) :

$$\begin{aligned} J_n &= -J_1 - J_2 - J_3 \cdots \cdots - J_{n-1} \\ &= - \sum_{k=1}^{n-1} J_k \end{aligned} \quad (\text{I.46})$$

Le système d'équations décrivant la diffusion de chaque constituant présent dans le mélange peut être représenté sous forme matricielle dont la dimension est $n - 1$:

$$-C_i(d) = [B](J) \quad (\text{I.47})$$

$[B]$ est une matrice carrée de dimension $n - 1$

$$[B] \equiv \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & \cdots & B_{1,n-1} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} & \cdots & B_{2,n-1} \\ \vdots & & & & \vdots \\ B_{n-1,1} & B_{n-1,2} & B_{n-1,3} & \cdots & B_{n-1,n-1} \end{bmatrix}$$

dont ses éléments B_{ii} et B_{ij} sont définis comme suit :

$$B_{ii} = \frac{x_i}{D_{in}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{x_k}{D_{ik}} \quad (\text{I.48}) \quad , \quad B_{ij} = -x_i \left(\frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{in}} \right) \quad (\text{I.49})$$

(d) est le vecteur des forces motrices d_i

$$(d) \equiv \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_{n-1} \end{pmatrix}$$

Dans le cas des systèmes idéaux, le vecteur (d) est le vecteur des gradients de concentrations partielles ∇x_i .

Alors que (J) est le vecteur des flux diffusionnels J_i .

$$(J) \equiv \begin{pmatrix} J_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_{n-1} \end{pmatrix}$$

En multipliant l'équation (I.47) par la matrice inverse de $[B]$, nous trouvons :

$$-C_t [B]^{-1}(d) = [B]^{-1} [B](J) \quad (\text{I.50})$$

Puisque $[B] \times [B]^{-1} = [I]$, l'équation précédente se simplifie à :

$$(J) = -C_t [B]^{-1}(d) \quad (\text{I.51})$$

Dans le cas d'un système binaire, la formulation matricielle du système d'équations de Maxwell – Stefan devient :

$$J_1 = -C_t B^{-1} d_1 \quad (\text{I.52})$$

Où B est calculé selon l'équation (I.48) :

$$B = \frac{(x_1 + x_2)}{\mathcal{D}_{12}} = \frac{1}{\mathcal{D}_{12}} \quad (\text{I.53})$$

L'équation de diffusion du modèle de Maxwell – Stefan se réduit à :

$$\begin{aligned} J_1 &= -C_t \mathcal{D}_{12} d_1 \\ &= -C_t \mathcal{D}_{12} \nabla x_1 \end{aligned} \quad (\text{I.54})$$

Donc, l'équation de diffusion selon le modèle de Maxwell – Stefan dans le cas d'un mélange binaire idéal se réduit à la première loi de Fick.

I.IV- La diffusion dans un mélange de fluide non idéal

La densité beaucoup plus haute des liquides et moyenne des gaz denses ne nous permet pas de dire que nous pouvons sans risque supposer que seulement les collisions binaires (entre deux molécules) ont lieu ; la probabilité qu'une troisième molécule (ou plus) participe à la collision est grande. De ce fait elles se produisent fréquemment dans les liquides et les gaz denses et contribuent au processus du transfert de la vitesse. Ces forces de friction intermoléculaires deviennent dominantes lors de la diffusion dans les liquides et les solides.

Bien que l'équation de Fick soit un point de départ commode pour la diffusion, elle ne reflète pas sa vraie force motrice.

Comme la diffusion n'est rien de plus qu'une manifestation macroscopique de la tendance d'un système à approcher l'équilibre, il existe un point de vue commun qui permet de regrouper l'ensemble des phénomènes de diffusion comme la **réponse des systèmes physicochimiques à des forces généralisées** constituées par des gradients de potentiel chimique, c'est la démarche de la thermodynamique des processus irréversibles [11].

I.IV.1- Cas des mélanges complexes

Puisque le gradient de potentiel chimique représente (au signe près) la force thermodynamique agissant sur les particules, donc, la force d'entraînement F_i d'une espèce i à travers le mélange est :

$$F_i = - \text{grad } \mu_i \quad (\text{I.56})$$

Le potentiel chimique d'une espèce i présente dans un mélange idéal est décrit selon l'équation suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (\text{I.57})$$

Un fluide réel (gaz ou liquide) n'obéit pas à cette relation linéaire entre le potentiel chimique et le logarithme de la pression, mais il serait convenable de garder une forme équivalente pour les équations, en remplaçant la pression par une *fugacité*, qui est une sorte de pression efficace.

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln f_i \quad (\text{I.58})$$

La fugacité d'un composant i de la phase liquide peut s'exprimer en terme d'activité chimique a_i , celle-ci est définie comme le produit de sa fraction molaire dans le liquide, x_i , et de son coefficient d'activité γ_i :

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i x_i \quad (\text{I.59})$$

Sous l'action de la force d'entraînement F_i , les particules d'espèce i prennent, à un point donné, une vitesse limite u_i :

$$u_i = \omega F_i \quad (\text{I.60})$$

Où ω est la mobilité généralisée de la particule.

Alors que :

$$F_i = -RT \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right] \frac{\text{grad } C_i}{C_i} \quad (\text{I.61})$$

Donc :

$$u_i = -\omega RT \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right] \frac{\text{grad } C_i}{C_i} \quad (\text{I.62})$$

Le flux J_i correspondant est :

$$J_i = u_i C_i = -\omega RT \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right] \text{grad } C_i \quad (\text{I.63})$$

La comparaison de l'expression du flux avec la première loi de Fick (I.1) montre que le coefficient de diffusion D est égal à [17] :

$$D = \omega RT \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right] \quad (\text{I.64})$$

S'il s'agit d'un milieu chimiquement homogène (infiniment dilué), γ_i tend vers 1 de sorte que l'équation précédente se réduit à :

$$D^0 = \omega R T \quad (\text{I.65})$$

Cette valeur D^0 représente la valeur du coefficient de diffusion pour des conditions idéales [11, 15, 17].

Le quotient D/D^0 permet de calculer le coefficient d'activité :

$$D/D^0 = \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right] \quad (\text{I.66})$$

Cette équation est connue quelquefois sous le nom d'*équation de Darken* bien l'origine que cette dernière revient à Maxwell, Stefan et Einstein [17].

I.IV.1.1- Loi de Maxwell – Stefan

La théorie de Maxwell – Stefan décrivant la diffusion d'une espèce dans un mélange réel multiple, qui repose sur le principe de la thermodynamique des processus irréversibles, définit la force motrice d'une espèce présente dans le mélange comme suit [12, 18]:

$$d_i = \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i \quad (\text{I.67})$$

Le gradient du potentiel chimique d'une espèce donnée représente la somme des forces de friction entre cette espèce et toutes les autres espèces présentes [12]:

$$d_i = \frac{x_i}{RT} \sum_{j=1}^{n-1} \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \nabla x_j \quad (\text{I.68})$$

En introduisant l'expression du potentiel chimique μ_i , l'expression de la force motrice de la diffusion selon Maxwell – Stefan devient :

$$d_i = \frac{x_i}{RT} \sum_{j=1}^{n-1} RT \left. \frac{\partial \ln \gamma_i x_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,\Sigma} \nabla x_j \quad (\text{I.69})$$

$$d_i = x_i \sum_{j=1}^{n-1} \left(\left. \frac{\partial \ln x_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right) \right|_{T,P,\Sigma} \nabla x_j \quad (\text{I.70})$$

$$d_i = \sum_{j=1}^{n-1} \left(\delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right) \Big|_{T,P,\Sigma} \nabla x_j \quad (\text{I.71})$$

L'avantage de l'équation de Maxwell – Stefan est qu'elle tient compte des effets d'interactions moléculaires des différents constituants présents dans un mélange complexe, contrairement à la loi de Fick qui considère que le mélange est idéal.

Cette correction apportée par Maxwell – Stefan est introduite sous forme d'un facteur de correction thermodynamique, appelé Γ_{ij} :

$$d_i = \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j \quad (\text{I.72})$$

L'expression de ce facteur thermodynamique est :

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \Big|_{T,P,x_k, k \neq j=1,2,\dots,n-1} \quad (\text{I.73})$$

Où δ_{ij} est appelé *Kronecker delta nommé selon* Leopold Kronecker (1823-1891) ; il prend les valeurs 0 et 1 :

$$\delta_{ij} = 1 \quad \text{si } i = j$$

$$\delta_{ij} = 0 \quad \text{si } i \neq j$$

Ce facteur de correction thermodynamique Γ_{ij} fait intervenir l'expression du coefficient d'activité chimique d'un constituant présent dans le mélange. Donc nous sommes appelés à chercher **les modèles thermodynamiques décrivant la phase fluide**.

Donc, la loi de Maxwell – Stefan qui régit la diffusion dans les mélanges non idéaux a l'expression :

$$d_i = \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j = \sum_{j=1}^n \frac{(x_i N_j - x_j N_i)}{C_i D_{ij}} \quad (\text{I.74})$$

I.IV.1.2- Relation de Darken - l'écart à l'idéalité

Relation entre coefficient de diffusion de Fick et celui de Maxwell – Stefan

$$J_{M-S} = -\frac{D}{RT} C \nabla \mu \quad (I.75)$$

$$J_{Fick} = C u = -D_{Fick} \nabla C \quad (I.76)$$

Si $J_{Fick} = J_{M-S}$, nous trouvons que :

$$-D_{Fick} \nabla C = -\frac{D}{RT} C \nabla \mu = -\frac{D}{RT} RT \Gamma \nabla C = -D \Gamma \nabla C$$

Donc :

$$D_{Fick} = D \Gamma \quad (I.77)$$

La diffusivité de Fick est par conséquent un composite d'effets diffusifs de Maxwell – Stefan et d'effets thermodynamiques (Γ).

I.V- Estimation des coefficients de diffusion

I.V.1- Cas des systèmes binaires

I.V.1.1- Estimation des coefficients de diffusion dans le cas des systèmes binaires dilués

Généralement la diffusion en phase liquide fait intervenir l'effet stérique (volume) et thermodynamique des molécules diffusées suite à l'influence de la variation de la composition molaire ; A forte concentration, nous sommes amenés à introduire des facteurs de correction pour pouvoir estimer la diffusivité.

L'équation de *Stokes - Einstein* représente le point de départ pour plusieurs corrélations. Elle dérive de la mécanique quantique des fluides et de la thermodynamique classique d'une large gamme de particules sphériques en état liquide. L'expression du coefficient de diffusion selon Stokes - Einstein est [12, 21, 22] :

$$D_{AB} = \frac{kT}{3\pi \eta_B \sigma_A} \quad (I.78)$$

Cette relation n'est valable que lorsque la molécule de l'espèce diffusante est très grande par rapport à celle du solvant [12].

La diffusivité D_{AB} d'un soluté A dans une solution diluée B peut être prédite par la corrélation de *Wilke et Chang* [12, 21] :

$$D_{AB}^0 = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\varphi_B M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0,6}} \quad (I.79)$$

Plusieurs corrélations ont été établies pour le calcul de la diffusivité à dilution infinie D_{AB}^0 . Elles font intervenir les propriétés physico-chimiques du soluté et du solvant [22].

L'équation (I.79) a été utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion lors de la modélisation de l'extraction des polyphénols par application du modèle de Fick [8].

I.V.1.2- Estimation des coefficients de diffusion dans le cas des systèmes binaires concentrés

La complexité des degrés de liberté internes des molécules limite la possibilité de prédiction des diverses théories. Plusieurs méthodes, de prédiction des diffusivités, proposent de combiner les coefficients de diffusion à dilution infinie en une simple fonction de la composition chimique ; Dans ces conditions, une des formules les plus simples est celle de Caldwell et Babb [11, 12, 21] :

$$D_{AB} = (x_B D_{BA}^0 + x_A D_{AB}^0) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x_A} \right) \quad (I.80)$$

D'après ce qui précède, on conçoit l'intérêt des mesures non seulement du coefficient de diffusion mutuelle D_{AB} , mais aussi des coefficients de diffusion propre D^0 [11].

Vignes (1966), suggère que la dépendance de la composition chimique à la diffusivité peut être exprimée par [12, 23] :

$$D_{12} = (D_{12}^0)^{x_2} (D_{21}^0)^{x_1} \quad (I.81)$$

Cette formule a été recommandée par Reid et al en 1987.

Plusieurs modifications de la relation de Vignes ont été proposées, Leffler et Cullinan (1970) ont introduit la viscosité dans l'expression de Vignes :

$$D_{12} = (D_{12}^0 \mu_2)^{x_2} (D_{21}^0 \mu_1)^{x_1} \quad (I.82)$$

Plusieurs études suggèrent que le coefficient de diffusion de Fick peut être présenté sous la forme suivante [12] :

$$D = D^0 \Gamma^\xi \quad (\text{I.83})$$

Où D^0 est en fonction des coefficients D_{12}^0 et D_{21}^0 (à dilution infinie) et en fonction de la composition du mélange.

Parmi ces modèles, nous citons ceux de [21] :

1- Caldwell-Babb

$$D_{ij} = (x_i D_{ji}^0 + x_j D_{ij}^0) \Gamma_i \quad (\text{I.84})$$

2- Rathbun-Babb

$$D_{ij} = (x_i D_{ji}^0 + x_j D_{ij}^0) \Gamma_i^\alpha \quad \alpha < 1 \quad (\text{I.85})$$

3- Vignes

$$D_{ij} = (D_{ij}^0)^{x_j} \cdot (D_{ji}^0)^{x_i} \cdot \Gamma_i \quad (\text{I.86})$$

4- Leffler-Cullinan

$$D_{ij} \mu_m = (D_{ij}^0 \cdot \mu_j)^{x_j} \cdot (D_{ji}^0 \cdot \mu_i)^{x_i} \cdot \Gamma_i \quad (\text{I.87})$$

Le coefficient de diffusion de Maxwell – Stefan peut être représenté par la même expression en appliquant la relation de Darken :

$$D_{ij} = D^0 \Gamma^{\xi-1} \quad (\text{I.88})$$

La valeur de ξ est inférieure ou égale à 1 $\xi \leq 1$

Rathbun et Babb ont trouvés de meilleurs résultats en utilisant l'équation (I.83) en posant $\xi=1$ et $D^0 = \Phi_2 D_{12}^0 + \Phi_1 D_{21}^0$ (Φ : Fraction volumique) ; les essais ont été faits sur 43 mélanges binaires de composés polaires.

Dulien et Asfour en 1985 ont trouvés que le coefficient de diffusion de Fick pour les solutions régulières (D) peut être représenté comme suit :

$$D_{12} = \mu \left(D_{12}^0 / \mu_2 \right)^{x_2} \left(D_{21}^0 / \mu_1 \right)^{x_1} \quad (\text{I.89})$$

I.V.2- Estimation des coefficients de diffusion de Maxwell – Stefan \bar{D}_{ij} dans le cas des systèmes multiples (en utilisant ceux du systèmes binaires)

La plupart des méthodes suggérées pour la prédiction des diffusivités dans le cas des systèmes multiples, représentent une extension des techniques proposées pour les systèmes binaires [23].

Il a été suggéré d'utiliser l'équation de Vignes (I.81) pour la prédiction des coefficients de diffusions binaires en remplaçant les fractions molaires par leur équivalent rapport de composition binaire dans le mélange [23] :

$$\bar{D}_{ij} = \left(D_{ij}^{x_j \rightarrow I} \right)^{\frac{x_j}{x_j + x_i}} \cdot \left(D_{ij}^{x_i \rightarrow I} \right)^{\frac{x_i}{x_i + x_j}} \quad (\text{I.90})$$

L'équation de Vignes a été généralisée comme suit [12, 20, 23] :

$$\bar{D}_{ij} = \left(D_{ij}^{x_j \rightarrow I} \right)^{x_j} \cdot \left(D_{ij}^{x_i \rightarrow I} \right)^{x_i} \cdot \left(D_{ij}^{x_k \rightarrow I} \right)^{x_k} \quad (\text{I.91})$$

Les deux premiers termes peuvent être tirés des expériences réalisées sur des systèmes binaires ij , mais le 3^{ème} terme concerne le coefficient de diffusion de i à travers j en présence d'une grande quantité du constituant k ; il est difficile à la mesure; pour cela, Wessling et Krishna [20, 23] ont développés une équation où ils ont remplacés le 3^{ème} terme par la moyenne géométrique des deux premiers termes.

$$\bar{D}_{ij} = \left(D_{ij}^{x_j \rightarrow I} \right)^{x_j} \cdot \left(D_{ij}^{x_i \rightarrow I} \right)^{x_i} \cdot \left(D_{ij}^{x_j \rightarrow I} \cdot D_{ij}^{x_i \rightarrow I} \right)^{x_k / 2} \quad (\text{I.92})$$

Kooijman et Taylor [20] ont développés un nouveau modèle en utilisant la moyenne géométrique :

$$\bar{D}_{ij} = \left(D_{ij}^{x_j \rightarrow I} \right)^{x_j} \cdot \left(D_{ij}^{x_i \rightarrow I} \right)^{x_i} \cdot \left(D_{ik}^{x_k \rightarrow I} \cdot D_{jk}^{x_k \rightarrow I} \right)^{x_k / 2} \quad (\text{I.93})$$

Plusieurs modèles (tels que : Kooijman-Taylor, Rehfeldt-Stichlmair,...) ont été proposés pour le calcul du 3^{ème} terme de l'équation (I.91) [23].

Rutten a modifié le modèle de Wessling et Krishna en introduisant la viscosité des constituants [20] :

$$\mathcal{D}_{ij} = \left(\mathcal{D}_{ij}^{x_j \rightarrow l} \right)^{x_j} \cdot \left(\mathcal{D}_{ij}^{x_i \rightarrow l} \right)^{x_i} \cdot \left(\mathcal{D}_{ij}^{x_j \rightarrow l} \cdot \mathcal{D}_{ij}^{x_i \rightarrow l} \cdot \frac{\sqrt{\eta_i \cdot \eta_j}}{\eta_k} \right)^{x_k/2} \quad (\text{I.94})$$

Un quatrième modèle qui représente une combinaison des deux autres modèles précédents est présenté comme suit [20] :

$$\mathcal{D}_{ij} = \left(\mathcal{D}_{ij}^{x_j \rightarrow l} \right)^{x_j} \cdot \left(\mathcal{D}_{ij}^{x_i \rightarrow l} \right)^{x_i} \cdot \left(\mathcal{D}_{ij}^{x_j \rightarrow l} \cdot \mathcal{D}_{ij}^{x_i \rightarrow l} \cdot \mathcal{D}_{ik}^{x_k \rightarrow l} \cdot \mathcal{D}_{jk}^{x_k \rightarrow l} \right)^{x_k/4} \quad (\text{I.95})$$

Chapitre II
Coefficient d'activité
&
Modèles thermodynamiques

II.I- Introduction

En chimie, une solution est dite idéale si les interactions propres entre les molécules d'une même espèce sont identiques aux interactions mutuelles entre les molécules d'espèces différentes [24]. Contrairement à la solution idéale, dans la solution réelle, les interactions entre particules sont toutes différentes ; Cette différence, liée à la nature des molécules présentes, varie aussi avec la variation de la composition de cette phase liquide.

L'impact pratique des déviations à l'idéalité d'un système donnée se juge en terme d'activité chimique.

Cette activité chimique définie par le produit de la fraction molaire et le coefficient d'activité est un paramètre thermodynamique qui permet d'introduire une correction plus ou moins précise à l'état du système liquide.

Pour les mélanges de liquides concentrés et non-idéaux, les coefficients d'activité peuvent être calculés par les modèles d'énergie de Gibbs (G^E). Il existe une variété de modèles : Margules, Van Laar, Wilson, NRTL et UNIQUAC qui reposent dans leur calcul sur les données expérimentales d'équilibre entre phases. Dans l'absence de ces données expérimentales, les méthodes de contribution de groupes, telles qu'ASOG (Solution Analytique de Groupes) et UNIFAC (UNIQUAC Coefficients de l'Activité Utilitaires), peuvent être utilisées.

II.II- Modèles thermodynamiques

Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non-idéaux.

Le choix d'un modèle reste dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique, l'étendue du domaine d'application et la précision souhaitée.

De plus que notre travail porte sur l'étude des systèmes multiconstituants, nous allons citer que les modèles qui permettent le calcul des coefficients d'activité en ces systèmes.

Les modèles thermodynamiques se divisent, selon qu'ils nécessitent des données expérimentales ou non, en deux catégories :

- ❖ Les modèles semi prédictifs.
- ❖ Les modèles prédictifs.

II.II.1- Modèles semi prédictifs

Ces modèles semi prédictifs ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales pour déterminer des constantes ajustables par paire de composés. Dans la majorité de ces modèles, le nombre de constantes ajustables varie entre 2 et 3.

II.II.1.1- Modèle de Wilson

Le modèle semi-théorique de Wilson (1964), fondé sur le concept de composition locale, s'applique correctement aux mélanges s'écartants beaucoup de l'idéalité. Il n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire; les coefficients d'activité s'expriment selon Wilson par la relation [12, 24 – 27] :

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^n \left[\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n x_j \Lambda_{kj}} \right] \quad (\text{II.1})$$

Avec :

Λ_{ij} : Paramètres binaires déterminés par traitement de données expérimentales.

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j^l}{v_i^l} \exp \left[-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right], \quad \Lambda_{ij} > 0 \quad \text{et} \quad \Lambda_{ii} = 1 \quad \forall i \quad (\text{II.2})$$

v_i^l : représente le volume molaire du composé i pur à l'état liquide.

$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$: est un terme d'énergie déterminé empiriquement, et, en première approximation, indépendant de la température ($\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ et $\lambda_{ij} < 0$).

L'équation de Wilson a été appliquée à un très grand nombre de systèmes polaires ou non polaires, binaires et multiples et permet la corrélation de leurs coefficients d'activités de manière très satisfaisante [24, 26].

II.II.1.2- Equation NRTL (Non-Random Two-Liquids)

Proposée par J. M. Prausnitz et H. Renon (1968), l'équation NRTL repose, dans le calcul du coefficient d'activité, sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales.

Selon ce modèle l'expression du coefficient d'activité d'un constituant « i » présent dans une solution contenant n constituants, est donnée par la relation (II.3) [26] :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{j=1}^n G_{ji} x_j} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right] \quad (\text{II.3})$$

Avec : $\tau_{ij} = \left(\frac{U_{ji} - U_{ii}}{RT} \right)$ (II.4) , $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji})$ (II.5)

Les paramètres $(U_{ij} - U_{ii})$ et α_{ji} peuvent être obtenus à partir des données binaires des équilibres liquide-vapeur.

Dans certains cas α_{ji} est pris égal à 0,3 [27].

L'équation NRTL a été dérivée pour l'énergie libre d'excès de mélanges non électrolytes. Elle a l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donnée) pour donner une bonne représentation d'une grande variété de composés organiques spécialement ceux qui ont de fortes déviations à l'idéalité [27]. Son extension aux mélanges multiconstituants ne nécessite pas de paramètres additionnels. Mais, le modèle présente aussi une faiblesse car la détermination simultanée des paramètres requiert plus de données [26].

II.II.1.3- Le modèle UNIQUAC

L'équation UNIQUAC (UNIversel QUasi-chemical Activity Coefficient) a été proposée par Abrams et Prausnitz (1975). L'expression de l'enthalpie libre d'excès fait intervenir deux termes :

- Un terme combinatoire qui prend en compte des différences de taille et de forme entre molécules dans le mélange (effets entropiques) ; Il fait intervenir deux paramètres de corps purs : le volume et l'aire de Van Der Waals (V_{wk} et A_{wk}).

— Un terme résiduel, qui prend en compte les interactions entre molécules, et qui a la forme d'un terme de compositions locales. Il fait intervenir deux paramètres d'interaction par binaire (terme enthalpique) (τ_{ij} et τ_{ji}).

Les tailles des groupements fonctionnels et les aires de surface d'interaction sont introduites à partir des données de structure moléculaire indépendamment obtenues des composés purs.

Dans un mélange multiple, l'équation UNIQUAC pour les coefficients d'activité d'un composé i (moléculaire) est :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduel}} \quad (\text{II.6})$$

Où :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{\beta}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{II.7})$$

et

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \left(\theta_j \tau_{ij} / \sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj} \right) \right] \quad (\text{II.8})$$

$$l_i = \frac{\beta}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II.9})$$

β est un nombre de coordination et est pris égale à 10

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{II.10})$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{II.11})$$

Dans ces équations, x_i est la fraction molaire du composé i , et les sommations dans les équations (II.7) et (II.8) portent sur tous les constituants présents dans la solution, incluant le constituant i .

θ_i et ϕ_i sont respectivement les fractions superficielle et volumique des constituants purs. Elles sont déterminées au moyen des paramètres de volume r_i et de surface q_i moléculaires.

Ces derniers sont calculés d'après les relations suivantes :

$$r_i = \sum_k^{ng} n_k^{(i)} R_k \quad (\text{II.12}) \quad , \quad q_i = \sum_k^{ng} n_k^{(i)} Q_k \quad (\text{II.13})$$

Où $n_k^{(i)}$, toujours un entier, est le nombre de groupements k dans la molécule i . Les paramètres de groupes R_k et Q_k sont obtenus à partir du volume de groupe de van der Waals V_{wk} et les aires de surface de groupes A_{wk} . Ces derniers peuvent être estimés par la méthode de Bondii (1964,1968) [26, 28].

$$R_k = V_{wk} / 15,17 \quad (\text{II.14}) \quad \text{et} \quad Q_k = A_{wk} / (2,5 \cdot 10^9) \quad (\text{II.15})$$

Les facteurs de normalisation 15.17 et $2.5 \cdot 10^9$ sont ceux donnés par Abrams et Prausnitz (1975). Ils sont dérivés par rapport au groupement CH_2 contenu dans le polyéthylène. La contribution combinatoire au coefficient d'activité (équation II.7) dépend uniquement des tailles et des formes des molécules présentes.

Les deux paramètres binaires ajustables τ_{ji} et τ_{ij} figurant dans l'équation (II.8), sont définies par les paramètres d'énergie binaires.

$$\tau_{ji} = \exp\left[-\frac{U_{ji} - U_{ii}}{RT}\right] = \exp\left(-\frac{A_{ij}}{T}\right) \quad (\text{II.16})$$

$$A_{ij} = \Delta U_{ji} = U_{ji} - U_{ii} \quad (\text{II.17})$$

Avec : $U_{ji} = U_{ij}$; $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$

II.II.1.3.1. Le Modèle UNIQUAC modifié

L'expression du coefficient d'activité d'un constituant i dans un mélange ternaire est :

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi'_1}{x_1} + 1 - \frac{\phi'_1}{x_1} - \frac{\beta}{2} q_1 \left[\ln \frac{\phi_1}{\theta_1} + 1 - \frac{\phi_1}{\theta_1} \right] - \Omega q'_1 \ln \left[\sum_j^3 \theta_j \tau_{j1} + \theta_2 \theta_3 \tau_{231} \right] + \Omega q_1 \sum_j^3 \left(\frac{q'_j}{q_j} \right) \theta_j$$

$$- \Omega q_1 \left[\frac{(q'_1/q_1) \theta_1 (\tau_{11} - \theta_2 \theta_3 \tau_{231})}{\sum_j^3 \theta_j \tau_{j1} + \theta_2 \theta_3 \tau_{231}} + \frac{(q'_2/q_2) \theta_2 (\tau_{12} + (1-\theta_1) \theta_3 \tau_{132})}{\sum_j^3 \theta_j \tau_{j2} + \theta_1 \theta_3 \tau_{132}} + \frac{(q'_3/q_3) \theta_3 (\tau_{13} + (1-\theta_1) \theta_2 \tau_{123})}{\sum_j^3 \theta_j \tau_{j3} + \theta_1 \theta_2 \tau_{123}} \right]$$

(II.18)

Où le nombre de coordination β est toujours égal à 10, le paramètre Ω est fixé à 0,65 [29].

Les variables θ_i et ϕ_i sont données par les relations (II.10) et (II.11), alors que ϕ'_i est présentée sous la forme :

$$\phi'_i = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_j^3 r_j^{3/4} x_j} \quad (II.19)$$

q'_i et ϕ'_i sont les paramètres corrigés du modèle.

L'équation UNIQUAC donne une bonne corrélation des valeurs des coefficients d'activité pour les mélanges binaire et multiple contenant une variété de non-électrolytes ; Il a été prouvé que l'introduction des paramètres d'interactions ternaires τ_{ijk} dans l'équation du modèle UNIQUAC (modèle UNIQUAC modifié) donne de remarquables résultats par comparaison à ceux du modèle originale [28].

Les trois modèles (Wilson, NRTL, UNIQUAC) établis à partir de différentes hypothèses sur les relations existantes entre l'énergie interne de mélange et l'enthalpie libre d'excès, s'appliquent aux mélanges de composés polaires ou non polaires. Ils ne sont pas totalement prédictifs car leurs paramètres binaires doivent être déterminés à partir de données expérimentales relatives aux systèmes binaires considérés. Leur mérite est de permettre une prédiction des propriétés d'équilibre de systèmes plus complexes, c'est-à-dire, multiconstituants.

II.II.1.4- Déterminations des paramètres d'interaction

Les paramètres d'énergie binaires doivent être évalués à partir des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires en utilisant le système d'équations thermodynamiques [28 - 32] :

$$Py_i f_i = x_i \gamma_i P_i^{sat} f_i^{sat} \exp\left[\frac{v_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad (\text{II.20})$$

$$\ln f_i = \left(2 \sum_j y_j B_{ij} - \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij}\right) \frac{P}{RT} \quad (\text{II.21})$$

Généralement, pour la prédiction de l'équilibre entre phases, plusieurs auteurs [28 - 36] utilisent :

- Pour le calcul de la pression de vapeur saturante du corps i pur P_i^{sat} , l'équation d'Antoine ;
- Pour le volume molaire partiel v_i^l , c'est l'équation de Rackett ;
- Les seconds coefficients de Virial peuvent être estimés par la méthode de Hayden et O'Connell.

II.II.2- Modèles prédictifs

II.II.2.1- Modèles des solutions régulières [25, 26]

La théorie des solutions régulières a été introduite par Hildebrand (1924, 1970), puis Scatchard (1931). Il serait plus naturel, et conforme à la vérité historique de la présenter comme une conséquence de l'équation d'état de Vander Waals et des travaux de Van Laar

(1910, 1913). Toute fois elle peut aussi être développée à partir du concept de composition locale.

- L'expression donnant l'enthalpie libre d'excès est sous la forme :

$$g^E = \left(\frac{1}{2}\right) v \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \phi_i \phi_j (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (\text{II.22})$$

où : v est le volume molaire du mélange.

ϕ_i , ϕ_j : représentent les fractions volumiques des constituants i et j respectivement.

δ_i , δ_j : désignent les paramètres de solubilité des composés i et j , ces paramètres sont calculés à partir de la relation :

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i}{v_i^{*L}} \right)^{1/2} \quad (\text{II.23})$$

Le rapport $\left(\frac{\Delta U_i}{v_i^{*L}} \right)$ est appelé densité d'énergie cohésive du liquide, c'est le quotient de la différence d'énergie interne lors de l'évaporation par le volume molaire du constituant i .

- L'expression correspondante des coefficients d'activité est la suivante :

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i^*}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \quad (\text{II.24})$$

δ_m : représente le paramètre de solubilité moyen du mélange calculé par pondération en fractions volumiques des paramètres de solubilité des constituants :

$$\delta_m = \sum_i^n \phi_i \delta_i \quad (\text{II.25})$$

Nous noterons que ce modèle ne peut prédire que des déviations à l'idéalité positives, nous reconnâtrons la qualité de ce modèle qui est de ne nécessiter que la connaissance de grandeurs facilement accessibles : les volumes molaires des corps purs à l'état liquide, v_i^{*L} , et les paramètres de solubilités qui peuvent être évalués à partir de la chaleur de vaporisation :

$$\delta_i \approx \left(\frac{\Delta h_i^v - RT}{v_i^{*L}} \right)^{1/2} \quad (\text{II.26})$$

Δh_i^v : chaleur de vaporisation

Leurs valeurs sont disponibles dans la littérature et les banques de données.

Le domaine d'application de ce modèle est les mélanges de composés *apolaires* (hydrocarbures en particulier), il donne une précision généralement satisfaisante en ce qui concerne le calcul des coefficients d'activité.

II.II.2.2- Les méthodes de contribution de groupes

Dans les méthodes de contribution de groupes, le mélange n'est pas considéré comme un ensemble de molécules mais comme un ensemble de groupements fonctionnels [24]. Chaque molécule est divisée en groupes.

Ces méthodes sont couramment appliquées dans le cas où l'on n'en attend pas une précision aussi grande que celle atteinte par les modèles qui s'appuient directement sur la corrélation de données expérimentales.

Certaines difficultés se présentent dans la définition des groupes ; chaque groupe doit se définir selon sa nature et selon la nature de son environnement dans la molécule qui le porte.

L'idée fondamentale d'un modèle de solution de groupes est d'utiliser des données existantes pour prédire les équilibres de phases des systèmes dont les données expérimentales ne sont pas disponibles. La méthode nécessite l'obtention des paramètres caractérisant les interactions entre les paires de groupes structuraux dans les systèmes non électrolytes, et l'utilisation de ces paramètres pour prédire les coefficients d'activité pour d'autres systèmes qui n'ont pas été étudiés expérimentalement mais contiennent les mêmes groupes fonctionnels.

II.II.2.2.1- Modèle UNIFAC (Universal Functional Group Activity Coefficients model)

Une des méthodes de contribution de groupes est le modèle UNIFAC qui a été proposé par Fredenslund et al. (1975) et résulte de la méthode UNIQUAC (Abrams et Prausnitz, 1975), dérivée de la théorie de Guggenheim (1952) des mélanges liquides appropriée à l'établissement d'une corrélation de contribution de groupes où les variables indépendantes et importantes sont les concentrations des groupements fonctionnels plutôt que celles des molécules elles-mêmes.

Le modèle UNIFAC est fréquemment utilisé dans l'industrie chimique pour la détermination des coefficients d'activités de la phase liquide des systèmes multi composants [37].

II.II.2.2.1.1- Partie combinatoire

Dans la méthode UNIFAC, la contribution combinatoire relative aux coefficients d'activité est représentée par une équation analogue à celle du modèle UNIQUAC. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{\beta}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j \quad (\text{II.7})$$

Où θ_i et ϕ_i : sont la fraction de surface et la fraction de volume du constituant i dans le mélange, définies par les mêmes relations (II.10 et II.11) que le modèle UNIQUAC.

II.II.2.2.1.2- Partie résiduelle

La partie résiduelle du coefficient d'activité, équation (II.8), est remplacée par le concept de solution de groupes. Au lieu de l'équation (II.8), nous écrivons :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k n_k^{(i)} \left[\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right] \quad (\text{II.27})$$

Où Γ_k est le coefficient d'activité résiduel du groupe k en solution, et $\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules du type i .

Dans l'équation (II.27) le terme $\Gamma_k^{(i)}$ est nécessaire pour atteindre la normalisation où le coefficient d'activité γ_i tend vers l'unité quand $x_i \rightarrow 1$.

Le coefficient d'activité pour le groupe k dans une molécule i dépend de la molécule i dans laquelle k est placé.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{ng} \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^{ng} \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_{n=1}^{ng} \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (\text{II.28})$$

La même relation est obtenue pour $\ln \Gamma_k^{(i)}$.

Dans l'équation (II.28), θ_m est la fraction de surface du groupe m , et les sommations portent sur tous les groupes.

θ_m est calculé de la même manière que celle donnant θ_i .

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n^{ng} Q_n x_n} \quad (\text{II.29})$$

Où x_m est la fraction molaire du groupe m dans le mélange, son expression est la suivante :

$$x_m = \frac{\sum_j n_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n^{ng} n_n^{(j)} x_j} \quad (\text{II.30})$$

$i, j = 1, 2, \dots, c$ constituants.

$n, m = 1, 2, 3, \dots, N$ groupes.

Les paramètres d'interaction ψ_{mn} et ψ_{nm} entre les groupes m et n sont donnés par :

$$\psi_{mn} = \exp - \left[\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right] = \exp - \left(\frac{A_{mn}}{T} \right) \quad (\text{II.31})$$

$$\psi_{nm} = \exp - \left[\frac{U_{nm} - U_{mm}}{RT} \right] = \exp - \left(\frac{A_{nm}}{T} \right) \quad (\text{II.32})$$

Où U_{nm} et U_{mm} représentent les énergies d'interaction entre les groupes n et m , d'une part, et m et m , d'autre part. Les paramètres d'interaction de groupe A_{nm} et A_{mn} (deux paramètres par mélange binaire de groupes) sont les paramètres qui doivent être évalués à partir des données expérimentales des équilibres de phases. Il est à signaler que A_{nm} est exprimé en Kelvin et que $A_{nm} \neq A_{mn}$. Les paramètres A_{nm} et A_{mn} ont été obtenus à partir d'une base de données utilisant une large gamme de résultats expérimentaux [29, 38].

La contribution résiduelle au coefficient d'activité dépend des surfaces de groupes et des interactions de groupes.

II.II.2.2.1.3- Groupements Fonctionnels

Le découpage des molécules en groupements fonctionnels est la base du concept de la théorie des groupes.

Dans le cas du modèle UNIFAC, Fredenslund et al. (1975) ont défini des groupes principaux tels que, CH_2 , Cl , $\text{C} \equiv \text{C}$, A ces groupes principaux sont associés des sous-groupes, tels que CH_3 , CH_2 , CH , C pour le groupe principal CH_2 . Ces sous-groupes ont des paramètres structuraux, de volume r et de surface q , différents liés à leur géométrie mais ils ont les mêmes paramètres d'interaction puisque chimiquement ils font partie de la même classe. Dans ce cas, la solution n'est plus considérée comme un mélange de molécules mais comme un mélange de groupements fonctionnels tels que CH_3 , CH_2 , ACH , Le choix des groupements fonctionnels est basé sur l'expérience.

Les propriétés des mélanges seront alors calculées à partir des propriétés des différents groupements plutôt qu'à partir des propriétés des molécules.

II.II.2.2.2- Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund)

Les limitations du modèle UNIFAC, ont généré un certain nombre d'études sur le modèle lui-même. En effet, différents auteurs (Skjold-Jorgensen et al (1980), Larsen et al (1987) et Weidlich et Gmehling (1987)) ont apporté des améliorations au modèle.

Les modifications apportées par Weidlich et Gmehling (1987) se situent au niveau du terme combinatoire et celui du terme résiduel.

II.II.2.2.2.1- Terme combinatoire

La nouvelle expression permet d'améliorer les prévisions des coefficients d'activité à dilution infinie γ^∞ pour des systèmes contenant des molécules de tailles très différentes. Un exposant 3/4 a été introduit dans le terme de Flory-Huggins.

$$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - \frac{\phi_i'}{x_i} + \ln \frac{\phi_i'}{x_i} - \frac{1}{2} \beta q_i \left(1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (\text{II.33})$$

Où :

β est le nombre de coordination, il est pris égale à 10.

ϕ_i et ϕ_i' sont les fractions de volume définie par les relations (II.11 et II.19).

Et θ_i est la fraction de surface du constituant i dans le mélange définie selon l'équation (II.10).

Les paramètres structuraux sont calculés de la même manière que dans le modèle UNIFAC. Relations (II.12 et II.13).

II.II.2.2.2.2- Terme résiduel

L'expression du terme résiduel est donnée par la même expression que celle utilisée dans le modèle UNIFAC original (équation II.27).

L'une des principaux paramètres qui différencie les modèles UNIFAC et UNIFAC (Do) est l'introduction de la température dans l'expression des paramètres d'interaction binaire ψ_{nm} et ψ_{mn} .

$$\psi_{nm} = \exp - \left[\frac{A_{nm} + B_{nm} T + C_{nm} T^2}{T} \right] \quad (\text{II.34})$$

$$\psi_{mn} = \exp - \left[\frac{A_{mn} + B_{mn} T + C_{mn} T^2}{T} \right] \quad (\text{II.35})$$

II.II.2.3- Domaines d'application du modèle UNIFAC

L'utilisation de ces méthodes reste sujette de la nature des composés étudiés et de la définition des groupes existants. Les effets intermoléculaires tels que : la nature du groupe, l'effet stérique, la cyclisation,.... affectent d'une manière remarquable les paramètres du modèle [36, 39].

On ne peut appliquer le modèle UNIFAC que si les paramètres structuraux, de surface et de volume R_k et Q_k et les paramètres d'interaction A_{mm} et A_{nm} sont disponibles. Ceux-ci étant estimés à partir des données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur.

Ce modèle est généralement utilisé pour prévoir les coefficients d'activité de la phase liquide pour des mélanges ne contenant ni polymères, ni électrolytes à des pressions relativement basses et pour des températures comprises entre 275 K et 425 K.

Chapitre III

Transfert de matière entre phases

solide – fluide

III.I- Introduction

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.

III.II- 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.

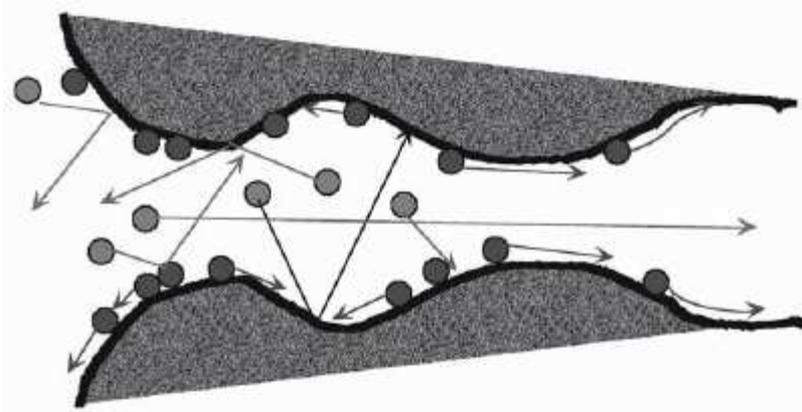


Figure-5 : Schématisation du transfert des particules à travers un solide poreux

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 [17].

Dans les plus grands pores ($d_p \gg \lambda$), les mécanismes dominants est les flux visqueux et la diffusion moléculaire ; Plus la taille du pore diminue, plus l'importance de ces des mécanismes baisse et la diffusion surfacique et celle de Knudsen deviennent dominantes.

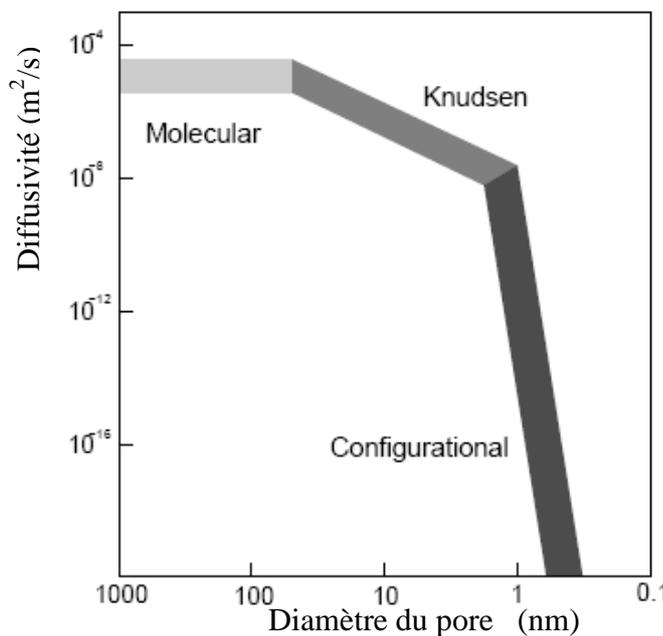


Figure - 6 : Distribution de la diffusivité selon le diamètre du pore du solide

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, nécessitant une énergie d'activation selon la loi d'Arrhenius. Ce régime appelé "diffusion configurationnelle", "diffusion intracrystalline" ou simplement "diffusion surfacique".

En dépit d'études, beaucoup d'aspects sont encore compris faiblement [17].

III.III- Régimes de la diffusion fluide – solide

III.III.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.

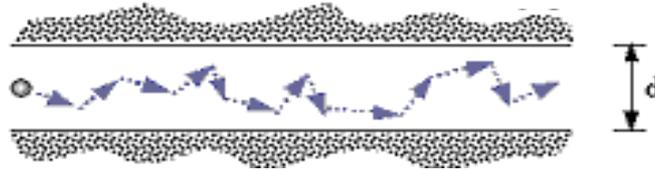


Figure-7 : Schématisation de la diffusion moléculaire

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 [40].

III.III.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 [41] (voir figure-8).

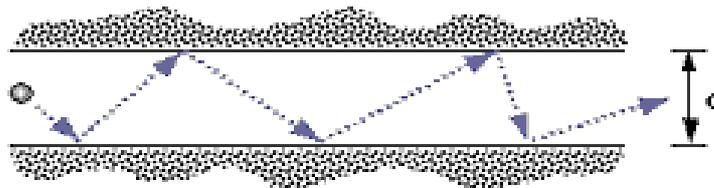


Figure-8 : Schématisation de la diffusion de Knudsen
à travers le pore du solide

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 :

$$D^{Kn} = \frac{19400 \varepsilon^2}{\tau S' \rho} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{III.1})$$

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 :

$$D_s(C) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6n \cdot t} \left\langle \sum_{i=1}^n \left| \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) \right|^2 \right\rangle \quad (\text{III.2})$$

où :

D_s est le coefficient d'auto-diffusion 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 [42].

III.III.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.

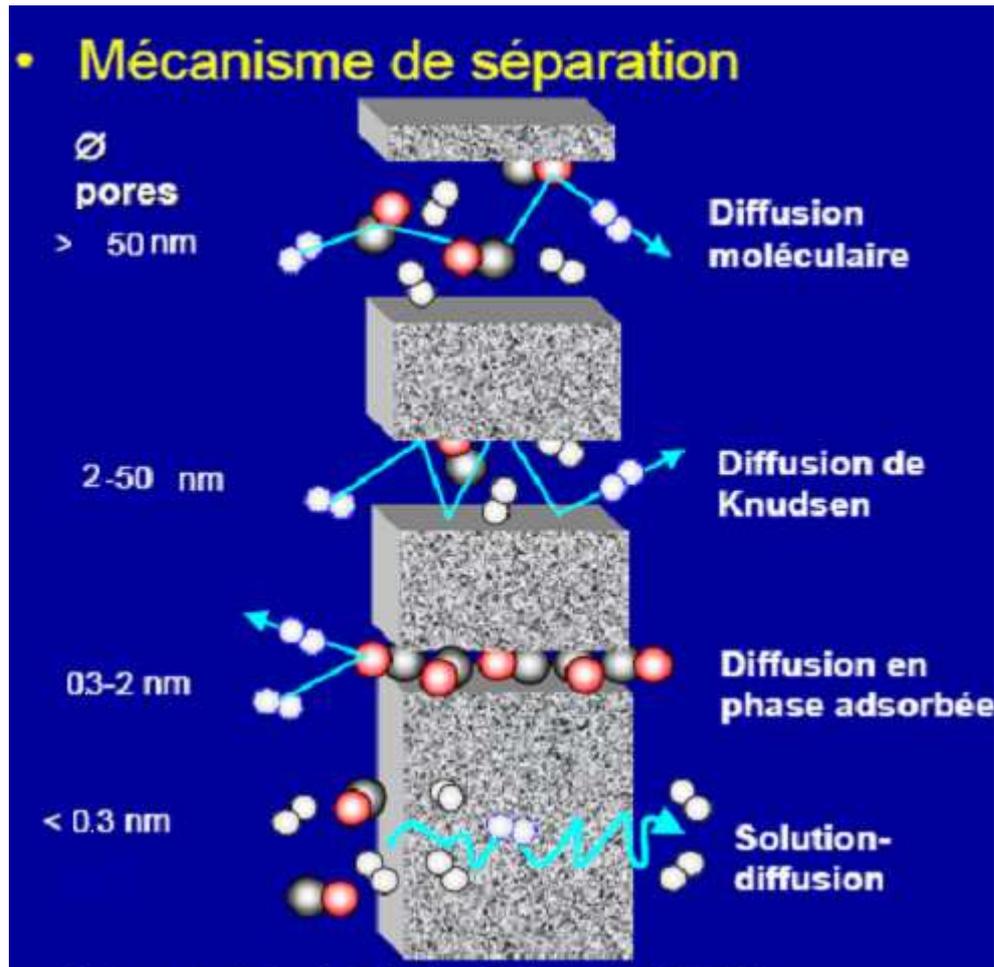


Figure-9 : Effet de la porosité des solides sur la diffusivité des molécules.

III.IV- Le transfert fluide – solide. Lois de la diffusion

III.IV.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 [41, 43] :

$$N_i = - D_i^{Kn} \nabla C_i \quad (\text{III.3})$$

III.IV.2- La diffusion moléculaire. Lois de diffusion

III.IV.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 j .

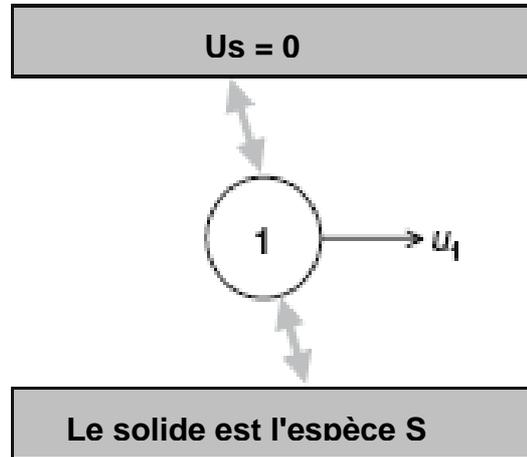


Figure-10 : Schématisation de l'interaction espèce diffusante – solide

La loi de Stefan-Maxwell décrite pour la diffusion d'un corps pur au sein d'un solide est présentée comme suit [17] :

$$- \frac{1}{RT} \varphi_i \frac{d \mu_i}{dz} = \frac{N_i}{\rho \Theta_{i,max} D_i} \quad (\text{III.4})$$

$$- \Gamma_i \frac{d \varphi_i}{dz} = \frac{N_i}{\rho \Theta_{i,max} D_i} \quad (\text{III.5})$$

Avec :

$$\varphi_i = \Theta_i / \Theta_{i,max} \quad \text{qui est le rapport des fractions du constituant } i.$$

Où :

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

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

III.IV.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 [17] :

$$-\frac{1}{RT} \frac{d\mu_1}{dz} = \frac{u_1}{\mathcal{D}_1} + \varphi_2 \frac{(u_1 - u_2)}{\mathcal{D}_{12}} \quad (\text{III.6})$$

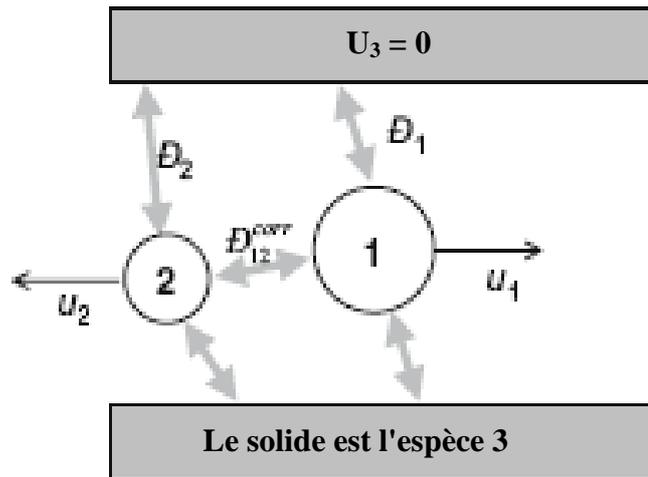


Figure-11 : Schématisation de l'interaction espèce – espèce et espèce – solide

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 :

$$N_1 = \rho \Theta_1 u_1 = \rho \varphi_1 \Theta_{1,max} u_1 \quad (\text{III.7})$$

$$N_2 = \rho \Theta_2 u_2 = \rho \varphi_2 \Theta_{2,max} u_2 \quad (\text{III.8})$$

III.IV.2.3- Diffusion d'un système de n-constituants

III.IV.2.3. 1- Loi de Maxwell – Stefan

L'approche généralisée de Maxwell – Stefan en ce qui concerne la loi de la diffusion dans un système multiconstituants a été étendue de la diffusion dans les solides poreux ; les fractions molaires x_i ont été remplacés par les fractions massiques Θ_i [17, 44, 45] :

$$-\rho \frac{\varphi_i}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\Theta_j N_i - \Theta_i N_j}{\Theta_{i,max} \Theta_{j,max} \mathcal{D}_{ij}} + \frac{N_i}{\Theta_{i,max} \mathcal{D}_i^s} ; \quad i = 1, \dots, n \quad (\text{III.9})$$

Où Θ_i , $\Theta_{i,max}$ et φ_i sont définis précédemment.

Dans cette expression \mathcal{D}_i^s représente l'interaction de i avec la structure du solide et est équivalente à "la diffusivité corrigée" pendant que \mathcal{D}_{ij} représente l'interaction mutuelle entre les molécules diffusées ; Les interactions solide-composé peuvent être de différentes nature (diffusion de Knudsen, diffusion surfacique,...) selon le rapport des diamètres des pores au libre parcours moyen des molécules diffusées.

III.IV.2.3. 2- Formulation matricielle de l'équation de Maxwell – Stefan. Expression du flux diffusionnel

L'équation (III.9) peut être écrite sous forme d'un produit de matrices et de vecteur comme suit :

$$(N) = -\rho [B]^{-1} [\Gamma] (\nabla \Theta) \quad (\text{III.10})$$

(N) , $[B]$, $[\Gamma]$ et $(\nabla \Theta)$ sont respectivement : le vecteur des flux massiques diffusionnels, la matrice carrée des coefficients de diffusion, la matrice carrée des facteurs de correction thermodynamique et le vecteur des gradients des fractions massiques des espèces diffusantes.

Les éléments de la matrice $[B]$ sont définis par les relations suivantes :

$$B_{ii} = \frac{1}{\mathcal{D}_i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\varphi_j}{\mathcal{D}_{ij}} \quad (\text{III.11}) \quad ; \quad B_{ij} = -\frac{\varphi_i}{\mathcal{D}_{ij}} \quad (\text{III.12})$$

$$i, j = 1, 2, \dots, n$$

Les éléments de la matrice $[\Gamma]$ sont définis par la même relation (I.73).

Dans le cas d'une diffusion monodimensionnelle, l'équation (III.10) devient :

$$(N) = -\rho [B]^{-1} [\Gamma] (d\Theta/dr) \quad (\text{III.13})$$

Ou bien :

$$(N) = -\rho [\Theta_{max}] [B]^{-1} [\Gamma] (d\varphi/dr) \quad (\text{III.14})$$

Où : Θ , Θ_{max} et φ sont définis précédemment dans le paragraphe (III.IV.2.1).

III.IV.3- La diffusion mixte

Lorsque le libre parcours moyen des particules est comparable à celui du diamètre moyen des pores, Les deux mécanismes diffusionnels de Maxwell – Stefan et celui de Knudsen sont pris en considération [41, 43]; dans ce cas les particules d'espèces diffusantes entrent en collisions entre elles même et entre elles et la structure du solide. La diffusion obéit à la loi combinée de Maxwell – Stefan et de Knudsen ; l'expression du flux est comme suit :

$$-\nabla x_i = \frac{N_i}{D_i^{Kn}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j N_i - x_i N_j}{C \mathcal{D}_{ij}} \quad (\text{III.15})$$

Quelquefois appelé l'équation étendue de Maxwell – Stefan, l'équation (III.15) représente le modèle du gaz poussiéreux (The dusty gas model).

Dans la littérature, le \mathcal{D}_i^{Kn} de l'équation (III.15) fait référence aussi à la "diffusivité corrigée". L'avantage majeur de la formulation de Maxwell – Stefan est que le \mathcal{D}_i^{Kn} et le \mathcal{D}_i^s dans les deux équations (III.9) et (III.15) peuvent être supposés les mêmes, en ouvrant la possibilité de prédire les caractéristiques de la diffusion d'un mélange complexe d'après les informations obtenues de la diffusion du corps pur [17, 45].

III.IV.4- Notion de diffusion effective

La diffusion des gaz et des liquides à travers les solides poreux peut se produire par la combinaison de la diffusion de Fick et celle de Knudsen.

Si les pores du solide sont suffisamment grands, le transfert de masse dans la phase fluide (gaz ou liquide) contenue dans les pores sera par diffusion de Fick.

La loi de Fick qui régie la diffusion d'un binaire à travers un solide est la même que celle décrite pour la diffusion en une seule phase fluide, sauf que, le gradient de concentration est remplacé par le gradient des fractions massiques de l'espèce diffusante à travers le solide.

$$N_1 = - \rho D_{12}^{eff} \nabla \Theta_1 \quad (\text{III.16})$$

Néanmoins, la diffusivité dans le solide est réduite au-dessous de ce qu'elle serait dans un fluide, dû, à la fois, à la nature tortueuse du pore dont la molécule doit traverser et à la restreinte section de passage [46].

Le flux doit être, dans un tel cas, décrit par un coefficient de diffusion appelé "diffusivité effective", défini comme [47, 48] :

$$D_{ij}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij} \quad (\text{III.17})$$

où D_{ij} est le coefficient de diffusion de i dans un système binaire ij , τ est la tortuosité des pores et ε est la fraction d'espace vide. La valeur de D_{ij}^{eff} peut être déterminée expérimentalement.

Par conséquent, quand le système est un solide poreux ayant des vides interconnectés où un mélange binaire diffuse à travers, le flux molaire est décrit comme suit [44] :

$$N_i = - \frac{\varepsilon}{\tau} D_{ij} \frac{dC_i}{dz} \quad (\text{III.18})$$

La plus grande incertitude survient dans l'estimation du facteur de la tortuosité (τ) qui tient compte de l'influence de la différence entre un pore cylindrique droit et un vrai pore. Et aussi bien que pour l'impact des variations dans le diamètre du pore.

Plusieurs méthodes pour prédire la tortuosité ont été suggérées, mais le facteur de la tortuosité est défini comme une constante empirique qui caractérise la structure particulière du pore [17].

Dans le cas où les diffusivités de Fick et de Knudsen sont toutes les deux prises en considération, le coefficient de diffusion effectif est défini par [46] :

$$\frac{1}{D_{ij}^{eff}} = \frac{1}{D_{ij}} + \frac{1}{D^{kn}} \quad (\text{III.19})$$

L'équation de Maxwell – Stefan pour la diffusion d'un constituant dans un mélange de gaz idéal à travers un solide poreux est [49, 50] :

$$\frac{\partial x_i}{\partial z} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{C_t D_{ij}^{eff}} (x_i N_j - x_j N_i) \quad (\text{III.20})$$

Où :

x_i : est la fraction molaire de i .

D_{ij}^{eff} : est le coefficient de diffusion effectif de i vis-à-vis de j au sein du solide ; il est

calculé à la base du coefficient de diffusion mutuel D_{ij} selon la corrélation [49] :

$$D_{ij}^{eff} = \varepsilon^{1,5} D_{ij} \quad (\text{III.21})$$

L'expression du flux diffusionnel peut être réarrangée sous forme de la première loi de Fick :

$$N_i = x_i \sum_{j=1}^n N_j - C_t D_{im}^{eff} \frac{d x_i}{dz} \quad (\text{III.22})$$

Où le coefficient de diffusion effectif de l'espèce i dans le mélange (D_{im}^{eff}) est défini comme suit [21, 49] :

$$D_{im}^{eff} = \frac{N_i - x_i \sum_{j=1}^n N_j}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{D_{ij}^{eff}} (x_j N_i - x_i N_j)} \quad (III.23)$$

III.IV.4.1- Estimation du coefficient de diffusion effectif

Puisque la diffusivité mutuelle à travers le solide D_{ij}^{eff} n'est pas accessible à la mesure directe, Krishna a suggéré que D_{ij}^{eff} peut être estimé par la corrélation de Vignes qui a été établie originellement pour la diffusion dans la phase liquide [50] :

$$D_{ij}^{eff} = (D_{ij}^0)^{\frac{\varphi_i}{\varphi_i + \varphi_j}} (D_{ji}^0)^{\frac{\varphi_j}{\varphi_i + \varphi_j}} \quad (III.24)$$

Les diffusivités (D_{ij}^0, D_{ji}^0) peuvent être obtenus dans le cas de la diffusion des corps i et j à dilution infinie de l'un dans l'autre.

Chapitre IV

Modélisation

IV.1- Introduction

La modélisation permet d'établir un ensemble de relations mathématiques décrivant un phénomène à partir des lois fondamentales de la physique et de la chimie comprenant le principe de la conservation de la matière, de la chaleur et de la quantité de mouvement ainsi que les lois fondamentales régissant le phénomène étudié. L'application des différentes théories établies et l'identification des conditions initiales et aux limites permet une représentation réaliste du phénomène.

La mise en modèle du phénomène de diffusion de la matière par l'application des différentes lois de transfert de matière, de conservation de masse, des équilibres thermodynamiques, permet d'avoir des prévisions sur :

- L'évolution dans le temps du flux de transfert ;
- Le calcul des coefficients de diffusion ;
- L'estimation de l'influence des différents paramètres tels que la concentration, les propriétés chimiques des substances diffusantes (polarité)...sur le flux de transfert.

Ceci peut nous aider à apporter des améliorations au phénomène du transfert (optimisation).

IV.2- Etablissement du modèle

Le flux de transfert de matière obéit à l'équation de bilan qui exprime la conservation de masse dans un élément de fluide.

$$Ce\ qui\ entre - Ce\ qui\ sort \pm Ce\ qui\ se\ crée = Ce\ qui\ s'\ accumule$$

Pour pouvoir établir le modèle, nous nous sommes situés dans le cas du transfert le plus simple ; c'est le cas du transfert de matière sans réaction chimique où le terme de convection est négligeable devant le terme de diffusion ; de ce fait, l'équation de bilan devient :

$$div(\bar{J}_i) + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (I.6)$$

Une représentation schématique du phénomène de diffusion est illustrée par la figure-12.

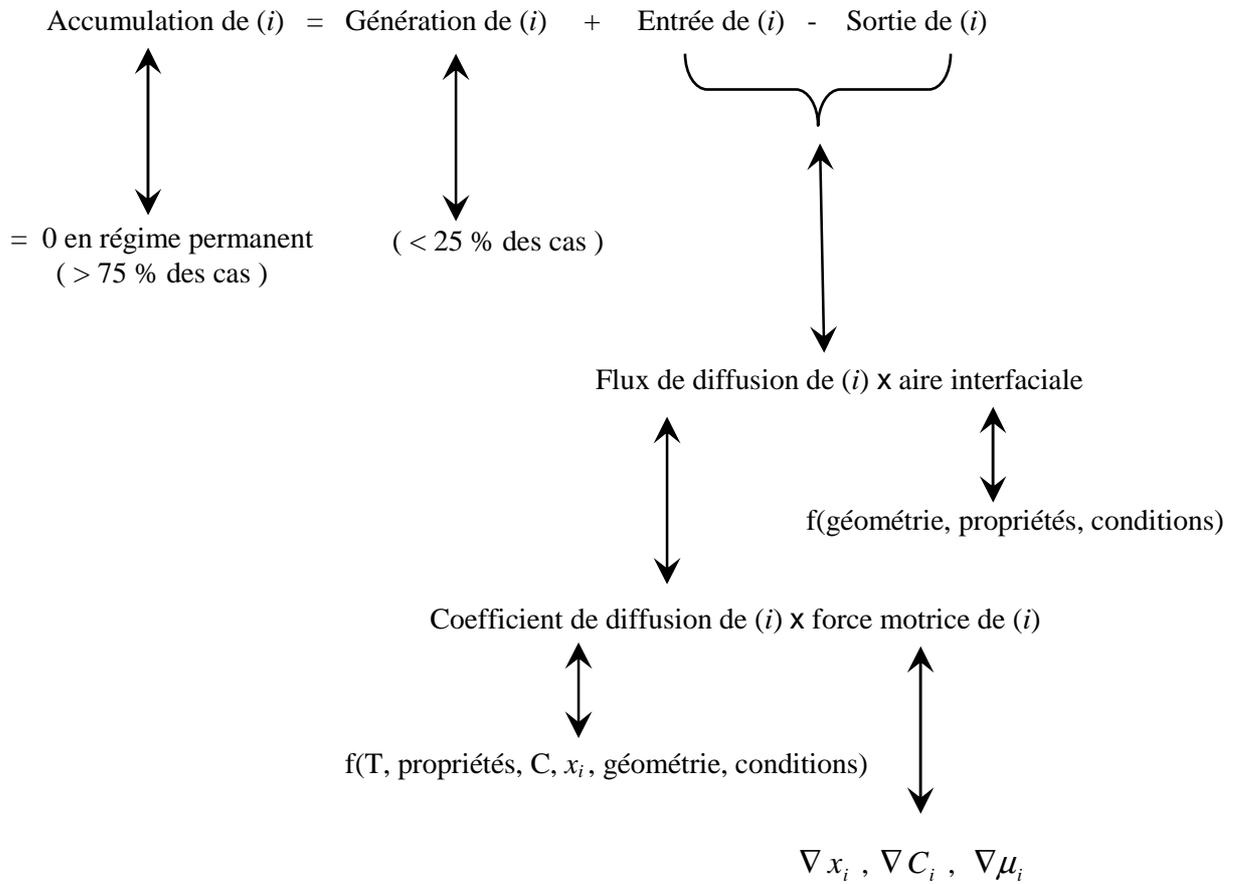


Figure-12 : Présentation du modèle de la diffusion

IV.3- Hypothèses générales

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

1 - Nous traitons le cas de la diffusion lors de l'extraction par le procédé d'entraînement à la vapeur d'eau.

2 - 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 régi uniquement par les phénomènes qui se déroulent au sein du solide.

3 - Les particules solides sont assimilées à des formes géométriques simples de distance caractéristique **R**. Par des mesures effectuées sur un échantillon représentatif nous calculons les dimensions de chaque particule solide et sur la base de ces mesures nous pouvons assimiler la forme du solide à une forme géométrique connue (sphère, cylindre, plaque plane).

- Si le solide présente une certaine sphéricité en ayant presque la même dimension dans au moins deux directions orthogonales nous pouvons assimiler sa forme géométrique à celle d'une sphère.
- Dans une plante les feuilles, vu leur faible épaisseur par rapport à leurs dimensions, nous pouvons les considérer comme des plaques planes.

4 - Nous supposons que la taille des particules solides est uniforme. Après avoir vérifié la forme géométrique, nous effectuons sur un échantillon représentatif du solide des mesures de la distribution en taille.

Pour pouvoir supposer que les particules solides sphériques sont uniformes, il faut que la courbe de la distribution en taille de ces particules soit de forme gaussienne où le maximum de particules ait la même distance caractéristique. Un exemple de mesure a été effectué sur un échantillon de graines de coriandre où le diamètre moyen a été trouvé égal à 3,65 mm [51]; la figure-13 montre la courbe de distribution.

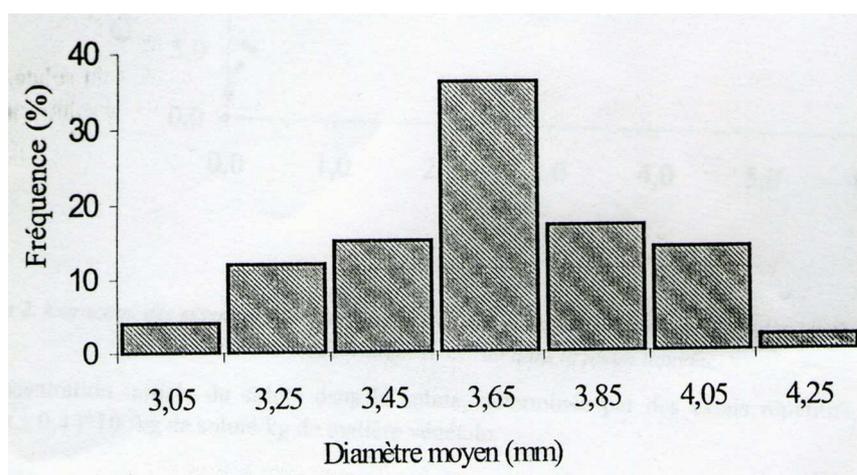


Figure-13 : Distribution en taille des diamètres moyens des graines de coriandre [51].

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

L'examen histologique sous microscope optique d'une coupe transversale de l'organe étudié de la plante ayant subi préalablement un traitement permet la localisation des structures sécrétrices; ainsi 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.

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). Il a été trouvé qu'au niveau des feuilles de la plante *Mentha spicata* L., la majorité de l'huile essentielle se localise dans des dépôts exogènes [52].
- d- considérée à la fois avec des dépôts (de solutés) endogènes et exogènes. Voir la figure ci-dessous.

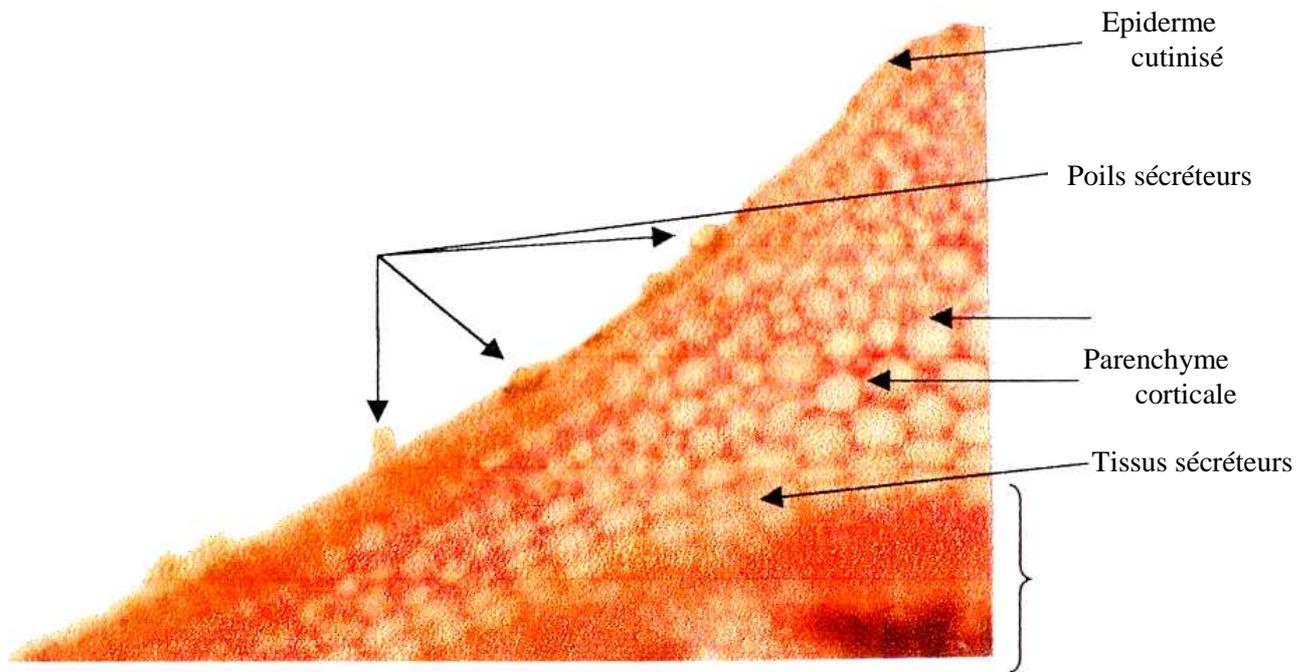


Figure-14 : Distribution du substrat au niveau de la tige de la menthe verte (vue microscopique d'une section transversale) [52]

6 – La porosité du solide :

a- Si nous supposons que le solide n'est pas poreux, la surface d'échange sera sa surface externe.

b- 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 prosimètre à mercure.

7 - 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).

8 - La diffusion du solvant à travers le solide est négligeable devant les autres étapes du processus.

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

10 - Nous supposons que la masse volumique du solide reste constante.

11 – Nous supposons que les coefficients de diffusion et les coefficients d'activité sont constants dans le solide.

12 - Lors de l'exploitation des courbes cinétiques (voir exemple figure-15), nous pouvons se mettre dans les conditions du régime permanent ; c'est-à-dire dans la région du temps où le flux de transfert est constant à savoir là où les variations de la concentration sont linéaires.

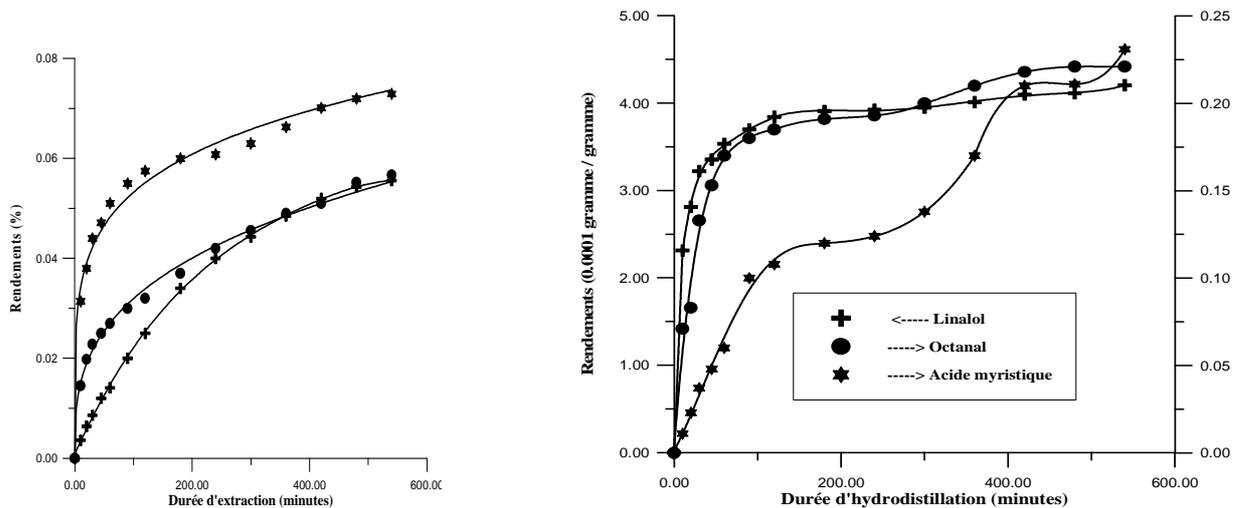


Figure-15: Cinétiques d'extraction d'une huile essentielle et de certains composés majoritaires [10]

Pour le cas où le flux n'est pas constant, nous serons au régime transitoire.

a- Cas de 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 (ne dépasse pas 1 m).

2 - Le terme de convection à proximité de la surface du solide 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. Donc nous pouvons négliger la présence d'eau dans l'H.E.

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.

IV.4- Les équations à intégrer

L'équation à résoudre s'écrit respectivement :

$$\frac{\partial C_i^s(r,t)}{\partial t} = -\nabla(J_i^s) \quad (\text{IV.1})$$

Puisque nous traitons le cas d'une diffusion unidirectionnelle, l'équation de continuité se réduit à :

$$\frac{\partial C_i^s(r,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_i^s}{\partial r} \quad (\text{IV.2})$$

Comme il a été déjà cité, au niveau du solide, le flux du transfert est égal au flux diffusionnel puisque la convection est négligée ; nous avons donc :

$$\frac{\partial C_i^s(r,t)}{\partial t} = -\frac{\partial N_i^s}{\partial r} \quad (\text{IV.3})$$

Par formulation matricielle, l'équation de continuité devient :

$$\frac{\partial(C^s(r,t))}{\partial t} = -\frac{\partial(N^s)}{\partial r} \quad (\text{IV.4})$$

En introduisant l'expression du flux d'après la loi de Maxwell – Stefan dans l'équation précédente, nous trouvons :

$$\frac{\partial(C^s(r,t))}{\partial t} = -\frac{\partial(-\rho[B]^{-1}[\Gamma](d\Theta/dr))}{\partial r} \quad (\text{IV.5})$$

$$\frac{\partial(\rho(\Theta))}{\partial t} = \frac{\partial(\rho[B]^{-1}[\Gamma](d\Theta/dr))}{\partial r}$$

Avec :
$$C_i^s = \frac{m_i}{V^s} = \frac{m^s}{V^s} \cdot \frac{m_i}{m^s} = \rho \cdot \Theta_i$$

Elle s'écrit sous forme vectoriel comme suit : $(C^s) = \rho \cdot (\Theta)$

Donc :

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial(\Theta)}{\partial t} + (\Theta) \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial (\rho [B]^{-1} [\Gamma] (d\Theta/dr))}{\partial r} \\ \rho \frac{\partial(\Theta)}{\partial t} + (\Theta) \frac{\partial \rho}{\partial t} &= [B]^{-1} [\Gamma] \left(\frac{\partial \Theta}{\partial r} \right) \frac{\partial \rho}{\partial r} + \rho [\Gamma] \left(\frac{\partial \Theta}{\partial r} \right) \frac{\partial [B]^{-1}}{\partial r} + \\ &+ \rho [B]^{-1} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial r} \right) \frac{\partial [\Gamma]}{\partial r} + \rho [B]^{-1} [\Gamma] \frac{\partial^2 (\Theta)}{\partial r^2} \end{aligned} \quad (IV.6)$$

D'après l'hypothèse n° 10, la masse volumique du solide est constante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Puisque nous avons supposé que les coefficients de diffusion sont invariables dans le solide :

$$\frac{\partial [B]^{-1}}{\partial r} = 0$$

- Puisque les facteurs de correction thermodynamique varient en fonction de la variation de la composition chimique des espèces présentes dans le milieu et que ces dernières sont uniformément réparties dans tout le solide ou sur une partie du solide d'après l'hypothèse 5, ils ne varient qu'en fonction du temps t, nous pouvons donc supposer que :

$$\frac{\partial [\Gamma]}{\partial r} = 0$$

L'équation régissant la diffusion d'un ensemble de constituants de l'huile essentielle à travers un solide d'origine végétale lors de l'entraînement à la vapeur d'eau est la suivante :

$$\frac{\partial(\Theta)}{\partial t} = [B]^{-1} [\Gamma] \frac{\partial^2(\Theta)}{\partial r^2} \quad (\text{IV.7})$$

IV.5- Conditions

IV.5.1- Les conditions initiales

Au temps $t = 0$, nous pouvons écrire que les concentrations de l'H.E. sont respectivement :

- dans la phase fluide $C^f(0) = 0$,
- dans le solide la concentration initiale $C_0 = C^s(r, 0)$ est assimilée à la quantité maximale extractible en effectuant l'extraction sur un temps suffisamment long pour supposer qu'il ne reste plus d'H.E. dans le solide.

IV.5.2- Les conditions aux limites

- 1- Dans le cas où le solide contient des dépôts endogènes où l'huile est localisée au cœur du solide, la concentration en H.E. est maximale du fait de la symétrie du problème. Donc

pour $r = 0$,

$$\frac{\partial C^s(0, t)}{\partial r} = 0$$

Alors que si on suppose une répartition uniforme de la concentration dans le solide à chaque instant t , la condition 1 ne sera plus valable.

- 2- à l'interface, nous considérons l'égalité des débits de l'H.E. sortant des particules solides et celle qui passe dans la phase fluide. Le débit de l'H.E. à l'interface du côté solide est donné par :

$$w_s = N|_{r=R} \cdot S \quad (\text{IV.8})$$

$$S = n_{part} \cdot V_{particule} \cdot b \quad [10] \quad (\text{IV.9})$$

S représente la surface globale d'échange.

n_{part} : nombre de particules solide

$b = 3/R$ dans le cas d'une sphère.

$b = 2/R$ dans le cas d'un cylindre.

$b = 6/R$ dans le cas d'un cube.

R : représente la distance caractéristique.

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

Le débit massique de l'H.E. à l'interface du coté fluide est donné par :

$$w^f = m^s \cdot \frac{dC^f(t)}{dt} \quad (\text{IV.10})$$

Où m^s : masse de matière végétale sèche.

$C^f(t)$ désigne la concentration massique de l'H.E. dans la phase fluide.

La résolution numérique de l'équation (IV.7), nous permettrait de simuler les cinétiques de transfert de chaque constituant présent dans le mélange diffusant à n'importe quelle distance r dans le solide.

IV. 6- Application de la loi de Maxwell – Stefan

La majorité des travaux [1-10] menés sur l'extraction des substances végétales considèrent le substrat (huile essentielle ou autre) comme étant un soluté unique ayant des propriétés moyennes. Ce qui leur permet d'appliquer les lois de Fick pour la détermination du coefficient de diffusion moyen. Dans le cadre de ce travail, nous prenons en considération la présence de tous les constituants du substrat, ce qui mène à déterminer la diffusivité D_{im}^{eff} de chaque constituant i dans le mélange diffusant en utilisant la loi de Maxwell – Stefan. Il est très intéressant de comparer la diffusivité D_{im}^{eff} de chaque espèce présente à celle calculée d'après la loi de Fick D_{im}^{eff} et pouvoir vérifier la validité de l'extension de la loi de Fick aux systèmes multiples.

IV. 6.1- Détermination du coefficient de diffusion moyen

Le coefficient de diffusion moyen selon Maxwell – Stefan a l'expression (III.23) :

$$D_{im}^{eff} = \frac{N_i - x_i \sum_{j=1}^n N_j}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{D_{ij}^{eff}} (x_j N_i - x_i N_j)}$$

Dans notre cas, nous définissons les fractions massiques x_i comme suit :

$$x_i = \frac{\Theta_i}{\sum_{j=1}^n \Theta_j} \quad ; \quad \sum_{j=1}^n \Theta_j \neq 1$$

IV. 6.1.1- Par résolution de l'équation de Maxwell – Stefan

Le calcul du coefficient D_{im}^{eff} nécessite la connaissance des coefficients de diffusion mutuels D_{ij}^{eff} ; ces derniers se trouvant dans l'expression des éléments de la matrice carrée $[B]$ de dimension (n-1).

$$[B] = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & \dots\dots B_{1,n-1} \\ B_{21} & B_{22} & \dots\dots B_{2,n-1} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ B_{n-1,1} & B_{n-1,2} & \dots\dots B_{n-1,n-1} \end{bmatrix}$$

Les éléments de la matrice $[B]$ sont définis selon les équations (III.11) et (III.12) comme suit :

$$B_{ii} = \frac{1}{D_{is}} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\varphi_j}{D_{ij}} \quad ; \quad B_{ij} = - \frac{\varphi_i}{D_{ij}}$$

$$i, j = 1, 2, \dots, n$$

Pour y parvenir nous devons résoudre le système :

$$[B] = -\rho [\Theta_{max}] (N)^{-1} [\Gamma] (d\varphi/dr) \quad (IV.11)$$

Pour résoudre ce système, nous devons définir :

1. ρ la masse volumique du solide ; paramètre accessible à la mesure.

2. Le vecteur $(N)^{-1}$ qui est le vecteur inverse du vecteur (N)

$$(N) = \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \\ \cdot \\ N_i \\ \cdot \\ N_{n-1} \end{pmatrix} \quad \text{le vecteur des flux massiques des espèces diffusantes à travers le solide}$$

Suite à la proposition d'égalité des débits à l'interface, nous pouvons déduire l'expression du flux diffusionnel à la surface du solide comme suit :

$$w_i^s = w_i^f \quad (IV.12)$$

$$w_i^f = m^s \cdot \frac{dC_i^f(t)}{dt} \quad (IV.13)$$

$$w_i^s = N_i|_{r=R} \cdot S \quad (IV.14)$$

De ce fait :

$$N_i|_{r=R} = \frac{w_i^f}{S} = \frac{m^s \cdot dC_i^f(t)/dt}{S} \quad (IV.15)$$

Donc, la mesure du flux partiel N_i (à la surface du solide) nécessite le suivi de l'évolution dans le temps de la concentration de chaque constituant présent dans le mélange diffusant ; il s'agit des cinétiques d'extraction de chaque constituant à part : la connaissance de

$C_i^f(t)$ permettrait d'atteindre w_i^f et donc N_i la densité de flux de l'espèce i à la surface du solide.

3. Le rapport des fractions massiques φ_i :

φ_i est le rapport de la fraction massique du constituant i à sa fraction massique présente initialement dans le solide ; il est définie par :

$$\varphi_i = \frac{\Theta_i}{\Theta_{i,max}} = \frac{\text{Fraction massique de } i \text{ présente dans le solide}}{\text{Fraction massique maximale de } i \text{ présente dans le solide initialement}} \quad (\text{IV.16})$$

$$\Theta_i = \frac{\text{Quantité de } i \text{ présente dans la particule solide}}{\text{masse de la particule solide}} \quad (\text{IV.17})$$

$$\Theta_{i,max} = \frac{\text{Quantité maximale de } i \text{ présente initialement dans la particule solide}}{\text{masse de la particule le solide}} \quad (\text{IV.18})$$

$$m_{i,part}^s(t) = \frac{1}{n_{part}} \cdot (n_{part} \cdot m_{i,0,part}^s - m_i^f(t)) = \frac{1}{n_{part}} \cdot (m_{i,\infty}^f - m_i^f(t)) \quad (\text{IV.19})$$

$$\text{Avec :} \quad m_{i,0}^s = n_{part} \cdot m_{i,0,part}^s = n_{part} \cdot m_{i,part,max}^s = m_{i,\infty}^f = m^s \cdot C_{i,\infty}^f \quad (\text{IV.20})$$

C'est la quantité maximale de i extraite à l'épuisement (déterminée expérimentalement).

$$m_i^f(t) = m^s \cdot C_i^f(t) \quad (\text{IV.21})$$

C'est la quantité du constituant i transféré à la phase fluide (est un paramètre accessible à la mesure).

Donc :

$$\Theta_i = \frac{m_{i,part}^s}{m_{part}} = \frac{m_i^s / n_{part}}{m^s / n_{part}} \quad (\text{IV.22})$$

$$\Theta_i = \frac{m_i^s}{m^s} = \frac{m_{i,\infty}^f - m_i^f(t)}{m^s}$$

$$\Theta_i = \frac{m^s \cdot (C_{i,\infty}^f - C_i^f(t))}{m^s}$$

$$\Theta_i = C_{i,\infty}^f - C_i^f(t) \quad (\text{IV.23})$$

$$\Theta_{i,\max} = \frac{m_{i,\text{part},\max}^s}{m_{\text{part}}} = \frac{m_{i,\text{part},0}^s}{m_{\text{part}}} \quad (\text{IV.24})$$

$$\Theta_{i,\max} = \frac{m_{i,0}^s / n_{\text{part}}}{m^s / n_{\text{part}}} = \frac{m_{i,0}^s}{m^s}$$

$$\Theta_{i,\max} = \frac{m_{i,\infty}^f}{m^s} = \frac{m^s \cdot C_{i,\infty}^f}{m^s}$$

$$\Theta_{i,\max} = C_{i,\infty}^f \quad (\text{IV.25})$$

$$\varphi_i = \frac{\Theta_i}{\Theta_{i,\max}} = \frac{C_{i,\infty}^f - C_i^f(t)}{C_{i,\infty}^f} \quad (\text{IV.26})$$

$$\varphi_i = 1 - \frac{C_i^f(t)}{C_{i,\infty}^f} \quad (\text{IV.27})$$

4. La matrice diagonale $[\Theta_{\max}]$ qui est définie par les éléments $\Theta_{i,\max}$; ces derniers sont calculés d'après la teneur massique de chaque constituant présent dans l'H.E.

5. La matrice des facteurs de correction thermodynamique $[\Gamma]$ dont les éléments Γ_{ij} sont définis par l'équation (I.73) :

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right|_{T,P,x_k, k \neq j = 1, 2, \dots, n-1}$$

Le coefficient d'activité γ_i est déterminé selon l'un des modèles thermodynamique présentés précédemment ; le calcul des paramètres du modèle se base sur l'utilisation des données expérimentales d'équilibre.

Le choix du modèle thermodynamique reste dépendant de la nature du substrat diffusant ; L'H.E. doit être définie qualitativement et quantitativement. En terme de qualité, nous pouvons prendre en considération dans la définition de l'H.E. :

a- *Les composés majoritaires :*

Généralement, l'huile essentielle contient toujours un ou deux composé(s) majoritaire(s) ; Dans certaines H.E. la composition chimique en une espèce dépasse les 90 % ; des auteurs ont montré que l'huile essentielle de l'écorce des racines de *Betula alnoïdes* de la famille des *Betulaceae* contient 98,2 % de salicylate de méthyle pour l'espèce acclimatée en Inde et 99,4 % de salicylate de méthyle pour celle rencontrée au Vietnam, l'huile essentielle des écorces de racines de *Securidaca longepedunculata*, récoltées à Yallé, au Burkina Faso est constituée d'un seul composé chimique (100%) qui est deux isomères de l'hydroxylméthylbenzoate [53].

Dans ce cas de figure, le ou les composé(s) majoritaire(s) peut (peuvent) affecter, par leur(s) propriétés physico-chimiques (viscosité, classe chimique, diffusivité,.....), les propriétés de l'H.E. Ce qui mène, dans la plupart des cas, à supposer que les propriétés chimiques de l'H.E. sont celles du composé majoritaire. Voir tableau-1.

Tableau-1 : Composition chimique de l'H.E. de l'*Eucalyptus cinerea* [54]

Constituent	Fresh foliage	24 h dried foliage
Myrcene	0.42	0.58
α -Phellandrene	0.07	0.08
α -Terpinene	0.05	0.07
Limonene	5.92	7.26
1,8-Cineole	84.39	77.57
γ -Terpinene	0.29	0.37
<i>p</i> -Cymene	0.30	0.29
Aromadendrene	0.27	0.90
Terpinen-4-ol	0.51	0.57
Allo-aromadendrene	0.08	0.32
Isopino carveol	0.24	0.22
δ -Terpineol*	0.17	0.20
α-Terpineol	5.55	8.16
(<i>ZZ</i>) Farnesol	0.08	0.10
<i>cis-p</i> -Mentha-1(7),8-diene-2-ol	0.19	0.20
Geraniol	0.07	0.17
<i>trans-p</i> -Mentha-1(7),8-diene-2-ol	0.12	0.18
<i>epi</i> -Globulol	0.12	0.26
Globulol	0.62	1.37
Viridiflorol	0.17	0.32
Total	99.63	99.19

b- Le regroupement des différents isomères.

c- *Les classes chimiques* :

La classification des différents constituants de l'H.E. en classes de composés ayant presque les mêmes propriétés chimiques permet de diminuer son degré de complexité (voir tableau-2) car les composés de même classe chimique ont des comportements similaires du point de vue écart à l'idéalité. Une H.E. constituée d'un ensemble ternaire ou quaternaire de classes chimiques par exemple, nous permet de la définir comme étant un mélange ternaire ou quaternaires de composés. En ce moment, nous pouvant, par exemple, évaluer l'activité chimique de chaque espèce représentative de chaque classe en ayant connaissance de la nature du groupement fonctionnel présent, de la forme de sa structure chimique (aliphatique ou cyclique, saturé ou insaturé,.....).

Tableau-2 (a,b) : Classification de l'H.E. de l'*Aeollanthus pubescens* Benth. selon les classes de composés [55]

Composés identifiés	(%)
Hydrocarbures monoterpéniques	
α -terpinène	0,99
γ -terpinène	5,67
<i>p</i> -cymène	4,66
Total (%)	11,32
Monoterpènes oxygénés et dérivés	
thymol	10,75
carvacrol	58,21
D-fenchone	2,44
terpinéol-4	1,44
acétate de thymyle	1,65
acétate de carvacryle	12,57
Total	87,06
Hydrocarbures sesquiterpéniques	
β -bisabolène	1,58
Total (%)	1,58
Total des pourcentages	99,96

(a)



Composés identifiés	Total (%)
Hydrocarbures monoterpéniques	11,32
Monoterpènes oxygénés et dérivés	87,06
Hydrocarbures sesquiterpéniques	1,58
Total des pourcentages	99,96

(b)

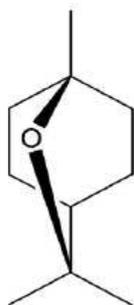
Donc, l'évaluation des propriétés chimiques de l'H.E. permettrait le choix du modèle thermodynamique pour le calcul des coefficients d'activité.

5.1. Si le mélange diffusant est un ensemble de molécules apolaires (hydrocarbures en particulier), le modèle des solutions régulières sera le plus adapté au calcul ; on reconnaîtra la qualité de ce modèle qui est de ne nécessiter que la connaissance de grandeurs facilement accessibles (chaleur de vaporisation et volume molaire partiel).

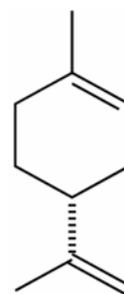
5.2. Dans le cas des substances polaires, nous devrions choisir le modèle le plus précis. Malgré que le modèle UNIFAC trouve des lacunes dans la disponibilité des paramètres structuraux, de surface, de volume et des paramètres d'interaction de certaines substances tels que les terpènes (alors que la définition des groupes structuraux est à la base du concept de la théorie des groupes), il restera toujours comme solution souvent utilisée pour modéliser les mélanges lors des étapes initiales de développement. Mais, la présence des données expérimentales des équilibres liquide-vapeur du système étudié permet d'ajuster avec précision les paramètres d'interaction ou de calculer ceux qui n'existent pas.

Nous optons, dans notre cas, dans le calcul des coefficients d'activité, pour la méthode UNIFAC.

A titre d'exemple si nous considérons le mélange ternaire suivant :



1,8-cinéole (constituant n° 1) à **60%**



Limonène (constituant n° 2) à **25%**



α - pinène (constituant n° 3) à **15%**

Le calcul des coefficients d'activité de ces trois constituants par la méthode UNIFAC repose sur la fragmentation de chaque molécule en des groupes.

L'exemple de la fragmentation des trois molécules est présenté ci-dessous :

Tableau-3 : Fragmentation des molécules en plusieurs classes de groupes

	CH₃	CH₂	CH	C	C=C	CH=C	CH₂=C	-O-
1,8-cinéole	3	4	1	2	0	0	0	1
limonène	2	3	1	0	2	1	2	0
α- pinène	3	2	2	1	1	1	0	0

Il est à noter que la qualité des prédictions dépend de la manière avec laquelle les molécules sont fragmentées.

En ayant définis les différents groupes présents dans le mélange, nous pouvons calculer les différents paramètres de l'équation UNIFAC en se basant les paramètres de surface et de volume des groupements ainsi que les différents paramètres d'interaction binaire de ces groupements.

6. *Le vecteur* $(d\phi/dr)$ *représente la variation des fractions massiques de chaque constituant en tout point du solide.*

En prenant le cas d'un solide ayant la forme d'une plaque plane (feuille) dont le substrat se situe dans des dépôts exogènes ne nécessitant que de traverser la membrane cellulaire, en régime permanent :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = \frac{\Delta \varphi}{\Delta r}$$

Où :

- Δr représente l'épaisseur de la membrane cellulaire ; cette dernière peut être estimée à partir des photos réalisées sur des coupes de solide.

- $\Delta \varphi = \varphi_i - \varphi(R, t) = \varphi_i - 0$; puisque nous supposons que dès que l'H.E. arrive à la surface, elle est instantanément évaporée et transportée par la phase fluide, nous pouvons dire que :

$$\varphi(R, t) = 0$$

De ce fait :

$$\Delta \varphi = \varphi_i - 0 = \varphi_i$$

φ_i est la fraction d'occupation du constituant i dans le solide, elle est en relation directe avec sa concentration en phase fluide C_i^f (c'est la concentration initiale de i dans le solide déterminée à l'épuisement du végétal).

Dans le cas des dépôts endogènes, la détermination de l'épaisseur Δr reste très difficile à évaluer.

Alors que dans le cas des dépôts mixtes, le problème devient plus difficile ; le flux de transfert sera la somme de deux flux diffusifs des cistes endogènes et exogènes ; la composition n'est certainement pas la même suite à la différence des vitesses de diffusion du même constituant des différents cistes.

La variation de la composition de l'huile au sein du solide reste un paramètre inaccessible à la mesure.

IV. 6.1.2- Par estimation des coefficients de diffusion binaires D_{ij}^{eff} - Application de la loi de Vignes

Comme il a été déjà cité, les coefficients de diffusion mutuels peuvent être prédits par plusieurs relations dont l'origine revient à Vignes. Toutes ces relations font intervenir, dans leurs expressions, les coefficients de diffusion binaires mais à dilution infinie $D_{ij}^{x_j \rightarrow 1}$ ou D_{ij}^0 .

Plusieurs auteurs se basent dans le calcul des diffusivités de MS sur la détermination de ces diffusivités à dilution infinie [12, 20, 23, 56].

Dans le cas de la diffusion à travers le solide, la relation (III.24) a été développée en remplaçant les rapports des fractions x_i et x_j par les rapports des fractions d'occupation φ_i des espèces dans le solide.

Les coefficients de diffusion à dilution infinie peuvent être aussi prédits par plusieurs formules qui font intervenir les caractéristiques propres des espèces i et j .

Il a été trouvé que l'équation de Stokes – Einstein (I.78) est très peu utilisée dans la prédiction des diffusivités effectives des substances diffusantes à travers les solides végétaux [57].

Plusieurs équations existent pour le calcul de ces coefficients de diffusion, mais elles ne prennent pas en considération l'interaction moléculaire.

Kooijman a introduit dans l'équation de Stokes – Einstein des termes qui comportent les paramètres de surface et de volume d'UNIFAC des deux espèces i et j pour pouvoir prendre en compte l'effet de la forme et du volume de ces molécules diffusantes [22] :

$$D_{ij}^0 = 1.58 \left(1 - \left| 1 - \frac{r_i/q_i}{1.249} \right| \right) \cdot \sqrt[3]{1 - \frac{r_j/q_j}{1.249}} \cdot \left(1 + \left(\frac{r_j}{r_i} \right)^{1/3} \right) \cdot \frac{kT}{3\pi\eta_j\sigma_i} \quad (\text{IV.28})$$

Pour l'expression de D_{ji}^0 nous devons simplement inverser les indices.

Sachant qu'à dilution infinie le fluide réel se comporte comme un fluide idéal, de ce fait, nous pouvons dire que le coefficient de diffusion calculé d'après l'équation (IV.29) est égal à celui de MS :

$$D_{ij}^0 = \mathcal{D}_{ij}^0$$

Connaissant le rapport φ_i de chaque espèce diffusante à travers le solide, nous pouvons déduire la valeur du coefficient de diffusion mutuel D_{ij} pour chaque binaire, de tous les constituants présents dans le solide, en utilisant la relation (III.24).

Le coefficient de diffusion moyen D_{im}^{eff} de chaque espèce diffusante i dans le mélange, estimé en fin d'opération de transfert (avant l'établissement de l'équilibre), sera ainsi déduit par l'expression (III. 23) en ayant introduit aussi les valeurs des flux diffusionnels $N_i|_{r=R}$ et les fractions massiques de chaque espèce diffusante présente dans l'H.E.

Recommandation

Après estimation des coefficients de diffusion mutuels, nous déterminons les éléments de la matrice $[B]$ et ceci en donnant des valeurs initiales approximatives aux coefficients de diffusions D_i (voir expression III.11) ; par un programme de calcul nous pouvons donc résoudre l'équation de la diffusion (IV.7). La solution de cette équation nous donne les cinétiques de chaque constituant diffusant ; la comparaison et l'ajustement de ces cinétiques avec celles déterminées expérimentalement va nous permettre de définir les valeurs exactes des coefficients D_i .

Conclusion

Conclusion

Le présent travail nous a permis d'apporter une contribution à la modélisation du phénomène de la diffusion d'un mélange complexe lors de l'extraction solide – fluide ; Nous avons optés pour l'étude du cas de l'entraînement à la vapeur d'eau des huiles essentielles.

Le modèle élaboré repose essentiellement sur la loi de la diffusion de Maxwell – Stefan ; Cette dernière inclus dans sa formule un paramètre thermodynamique définissant l'activité chimique de tout élément présent dans l'huile essentielle.

Pour le calcul du coefficient d'activité, nous avons présentés plusieurs modèles thermodynamiques. Certains modèles représentent bien l'activité des substances polaires alors que d'autres sont destinés aux solutions régulières,..... ; Le choix du modèle repose principalement sur la nature chimique des constituants de l'huile.

L'établissement du modèle de la diffusion nécessite l'identification et la connaissance des conditions initiales, aux limites et des différents paramètres du modèle. Ces derniers exigent une étude cinétique du transfert de l'huile essentielle ainsi que la totalité de ces constituants. La variation de la composition de l'huile au sein du solide reste un paramètre inaccessible à la mesure.

Enfin cette analyse a permis de mettre en évidence que lors de l'étude du transfert de matière dans le cas de l'H.E., qui est un mélange complexe, l'identification précise des phénomènes, permettant d'atteindre les paramètres de transfert, est très difficile. Elle nécessite l'acquisition d'un très grand nombre de données de la bibliographie et le suivi de l'étude cinétique de chaque constituant pour pouvoir déterminer son flux de transfert qui ne sera pas une fraction du flux global. Le calcul des coefficients d'activité nécessite la détermination des paramètres d'interaction ; ceux-ci peuvent être estimés à partir des données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur ou approchés par les méthodes de contribution de groupes.

Références bibliographiques

- [1] : J. Crank, " **The mathematics of diffusion**", The Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [2] : N.K. Rastogi, K.S.M.S. Raghavarao, " **Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple: considering Fickian diffusion in cubical configuration**", *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 37, 43–47, 2004.
- [3] : N.K. Rastogi, K.S.M.S. Raghavarao, " **Mass Transfer During Osmotic Dehydration. Determination of Moisture and Solute Diffusion Coefficients from Concentration Profiles** ", *Food and Bioproducts Processing*, 82(C1), 44 – 48, 2004.
- [4] : M. S. Guerrero, J. S. Torres, M. J. Nuñez, " **Extraction of polyphenols from white distilled grape pomace : Optimization and modelling** ", *Bioresource Technology*, 99, 1311–1318, 2008.
- [5] : S.E. Cunningham, W.A.M. McMinn, T.R.A. Magee, P.S. Richardson, " **Experimental study of rehydration kinetics of potato cylinders**", *Food and Bioproducts Processing*, 86, 15-24, 2008.
- [6] : N. A. Akgun, I. Doymaz, " **Modelling of olive cake thin-layer drying process** ", *Journal of Food Engineering*, 68, 455 – 461, 2005.
- [7] : M.F. Villacís, N.K. Rastogi, V.M. Balasubramaniam, " **Effect of high pressure on moisture and NaCl diffusion into turkey breast**", *LWT*, 41, 836 – 844, 2008.
- [8] : M. S. Guerrero, J. S. Torres, M. J. Nuñez, " **Extraction of polyphenols from white distilled grape pomace : Optimization and modelling**", *Bioresource Technology*, 99, 1311 – 1318, 2008.
- [9] : R. Amari épouse Derriche, " **Extraction des Essences de Bois de Cèdre de l'Atlas Algérien par Différentes Techniques. Modélisation du Transfert de Matière**", *thèse de Docteur d'état*, ENP, 1997.
- [10] : E-H. Benyoussef, " **Développement des Procédés d'Extraction des Essences de**

Coriandre et de Nigelle. Etude de leurs Processus et Applications ", *thèse de Docteur d'état*, ENP, 1999.

[11] : P.TURQ, J.P. SIMONIN, "**Technique de l'ingénieur-Séparations par distribution entre phases - Mesure des coefficients de diffusion**", PE 1515, 1 -16, 1989.

[12] : R. Taylor, R. Krishna, "**Multicomponent mass transfer**", *John Wiley & Sons, INC.* 1993.

[13] : Helmut Mehrer, "**Diffusion in Solids- Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes**", *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2007.

[14] : " **wikipédia : l'encyclopédie libre** ", 398-437, 2002.

[15] : D. Schuring, " **Diffusion in zeolites : towards a microscopic understanding**", *Technische Universiteit Eindhoven*, 2002.

[16] : D. Basmadjian, " **Mass Transfer – Principles and Applications** ", *CRC Press LLC*, 2005.

[17] : Wm. C. Conner, J. Fraissard, "**Fluid Transport in Nanoporous Materials**", *NATO Science Series, IOS Press, Amsterdam, and Springer*, 2006.

[18] : H. G. Karge · J. Weitkamp, " **Molecular Sieves Science and Technology - Adsorption and Diffusion**", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 7, 2008.

[19] : J. F. Marucco, "**Chimie des Solides**", EDP Sciences, 409 - 421, 2004.

[20] : S. Rehfeldt, J. Stichlmair, "**Measurement and calculation of multicomponent diffusion coefficients in liquids**", *Fluid Phase Equilibria*, 256, 99–104, 2007.

[21] : R. H. Perry, D.W. Green, "**Perry's Chemical engineer' Hand Book, Heat and Mass Transfer**", *McGraw-Hill handbooks Company*, 5/42 - 5/54, 1999.

[22] : O. Suárez-Iglesias, I.Medina, "**Modeling of tracer diffusion in liquids when solute-solvent interactions are present**", *Fluid Phase Equilibria*, 253, 155 – 164, 2007.

[23] : A. Bardow, E. Kriesten, M. A. Voda, "**Prediction of multicomponent mutual**

- diffusion in liquids : Model discrimination using NMR data**", *Fluid Phase Equilibria*, 278, 27 – 35, 2009.
- [24] : F. M. Bowman, J. A. Melton, " **Effect of activity coefficient models on predictions of secondary organic aerosol partitioning**", *Aerosol Science*, 35, 1415-1438, 2004.
- [25] : R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, "**The properties of gases and liquids**", *McGraw-Hill book Company*, 1977.
- [26] : J. Vidal, "**Thermodynamique- Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière**", *Edition Technipe*, 144-333, 1997.
- [27] : F. M. Bowman, J. A. Melton, " **Effect of activity coefficient models on predictions of secondary organic aerosol partitioning**", *Aerosol Science*, 35, 1415-1438, 2004.
- [28] : Li Hengde, T. Kazuhiro, " **Ternary liquid – liquid equilibria for (water + terpene + 1-propanol or 1-butanol) systems at the temperature 298.15 K**", *Fluid Phase Equilibria*, 263, 223 – 230, 2008.
- [29] : H. Li, K. Tamura, "**Ternary liquid-liquid equilibria for (water + terpene + 1-propanol or 1-butanol) systems at the temperature 298.15 K**", *Fluid Phase Equilibria*, 263, 223 – 230, 2008.
- [30] : K. Tamura, Y. Chen, T. Yamada, "**An associated-solution model for hydrogen-bonding molecules and multicomponent liquid–liquid equilibria for methanol, methyl *tert*-butyl ether, *tert*-amyl methyl ether, toluene, and 2,2,4-trimethylpentane mixtures**", *Fluid Phase Equilibria*, 191, 15 – 31, 2001.
- [31] : T. Kazuhiro, Li Xiaoli, Li Hengde, "**Temperature dependence on mutual solubility of binary (methanol + limonene) mixture and (liquid + liquid) equilibria of ternary (methanol+ ethanol+limonene) mixture**", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 564 – 568, 2009.
- [32] : Z. Xu, H. Li, C. W. Liang, W. Liang, S. Han, "**Isothermol and isobaric (vapour + liquid) equilibria of (α -pinene + n-butanol + n-octane)**", *The Journal of Chemical*

- Thermodynamics* , 37, 201 – 204, 2005.
- [33] : D. Dongshun, Li Haoran, and H. Shijun, "**Isobaric (vapour + liquid) equilibria of (linalool + 1- propanol) and (linalool + 1- butanol)**", *The Journal of Chemical Thermodynamics* , 34, 1431 – 1437, 2002.
- [34] : M. H. Nadais, M. G. Bernardo-Gil, "**Vapour-liquid equilibria of α -pinene + limonene at reduced pressures**", *Fluid Phase Equilibria*, 91, 321 – 330, 1993.
- [35] : T. Kazuhiro, Li Xiaoli, Li Hengde, "**Temperature dependence on mutual solubility of binary (methanol + limonene) mixture and (liquid + liquid) equilibria of ternary (methanol + ethanol + limonene) mixture**", *The Journal of Chemical Thermodynamics* , 41, 564 – 568, 2009.
- [36] : I. Batiu, "**Vapor – Liquid Equilibria in the Binary System (–)- beta-pinene + (+)-fenchone. Analysis in Terms of Group Contributions models of Some Binary Systems Containing terpenoids**", *Fluid Phase Equilibria*, 227, 113 – 124, 2005.
- [37] : A. Fredunslund, R. Jones, J. M.Prausnitz "**Group contribution estimation of activity coefficients in no ideal liquid mixtures**". *Aiche journal* , 21 (06), 1086-1099, 1975.
- [38] : I.Nagata, K. Tamura, "**Phase equilibrium calculations using a modified form of the complete local concentration model**", *Fluid Phase Equilibria*, 135, 209 – 226, 1997.
- [39] : L. Madani, " **Equilibres liquide - vapeur des composés terpéniques. Application de la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund** ", Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, 2004.
- [40] : B. Hosticka et al., "**Gas flow through aerogels**". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1), 293 – 297, 1998.
- [41] : L. Pizani, "**Multi-component gas mixture diffusion through porous media : A 1 D**

- analytical solution"**, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 51, 650 – 660, 2008.
- [42] : K. Malek, M.O. Coppens, "**Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media**". *Journal of Chemical Physics*, 119 (5), 2801-2811, 2003.
- [43] : A. Runstedtler, "**On the modified Stefan–Maxwell equation for isothermal multicomponent gaseous diffusion**", *Chemical Engineering Science*, 61, 5021 – 5029, 2006.
- [44] : R. Krishna, D. Paschek, " **Verification of the Maxwell – Stefan theory of diffusion of three-component mixtures in zeolites**", *Chemical Engineering Journal*, 87, 1 – 9, 2002.
- [45] : R. Krishna, J.M. van Baten, "**Insights into diffusion of gases in zeolites gained from molecular dynamics simulations**", *Microporous and Mesoporous Materials*, 109, 91 – 108, 2008.
- [46] : J. Welte-Chanes, H. Mújica-Paz, A. Valdez-Fragoso, R. León-Cruz, "**Transport phenomena in food processing-Fundamentals of Mass Transport**", *CRC Press LLC*, 2003.
- [47] : J. Karger, D. M. Ruthven, " **Diffusion in Zeolites and other Microporous solids**", *John Wiley & Sons*, 1st edition, 1992.
- [48] : M. R. Payne, K. R. Morison, "**A multi-component approach to salt and water diffusion in cheese**", *International Dairy Journal*, 9, 887 – 894, 1999.
- [49] : M. J. Martinez, S. Shimpalee, J.W. Van Zee, "**Comparing Predictions of PEM Fuel Cell Behavior Using Maxwell-Stefan and CFD Approximation Equations**", *Computers and Chemical Engineering*, 2008.
- [50] : H.G. Karge, J. Weitkamp, "**Adsorption and Diffusion**" , *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2008.

- [51] : E-H. Benyoussef, S. Charchari, F. Koliai, "**Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'essence des graines de coriandre par l'éthanol**", *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 92, 2005.
- [52] : E-H. Benyoussef, N. Yahiaoui, A. Khelfaoui, F. Aid, "**Water distillation kinetic study of spearmint essential oil and of its major components**", *Flavour and Fragrance Journal*, 19, 2004.
- [53] : R. H.C. Nébié, R. T. Yaméogo, A. Bélanger, F. S. Sib, "**Salicylate de méthyle, constituant unique de l'huile essentielle de l'écorce des racines de *Securidaca longepedunculata* du Burkina Faso**", *Comptes Rendus de Chimie*, 7, 1003 – 1006, 2004.
- [54] : D. Garikapati, Kiran Babu, Bikram Singh, "**Simulation of *Eucalyptus cinerea* oil distillation: A study on optimization of 1,8-cineole production**", *Biochemical Engineering Journal*, 44, 226 – 231, 2009.
- [55] : Koffi Koba, Komla Sanda, Christine Raynaud, Joëlle Millet, Jean-Pierre Chaumont, "**Composition chimique des huiles essentielles d'*Aeollanthus pubescens* Benth. acclimatée au Togo**", *Comptes Rendus de Chimie*, 7, 1107 – 1111, 2004.
- [56] : W. J. Korchinsky, P. Grassia, C.H. Harrison, "**Multicomponent mass transfer in films and rigid drops : The influence of concentration-variable diffusivity**", *Chemical Engineering Science*, 64, 433 – 442, 2009.
- [57] : T. H. Varzakas, G. C. Leach, C. J. Israilides, D. Arapoglou, "**Theoretical and experimental approaches towards the determination of solute effective diffusivities in foods**", *Enzyme and Microbial Technology*, 37, 29 – 41, 2005.