

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE 3

FACULTE DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE: ...../  
SERIE: ...../

# THESE

POUR L'OBTENTION DU DOCTORAT LMD

EN GENIE DES PROCEDES

Option Génie Pharmaceutique

*Présentée par*

M<sup>elle</sup> HALOUI Ismahane

*Intitulée*

**EXTRACTION DE COMPOSES PHARMACEUTIQUES  
PAR FLUIDES SUPERCRITIQUES**

**Soutenue publiquement devant le jury**

Mr **BENCHEIKH LEHOCINE** Mossaab  
Mr **MENIAI** Abdeslam-Hassen  
Mme **LOUAER** Wahida  
Mr **MADANI** Hakim  
Mr **ZERMANE** Ahmed  
Mme **OUTILI** Nawel

Prof., Université Constantine 3  
Prof., Université Constantine 3  
MCA, Université Constantine 3  
MCA, Université de Batna  
MCA, Université Oum. El Bouaghi  
MCA, Université Constantine 3

Président  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur  
Examinateur

2017

# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir permis de mener à terme ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements les plus sincères à mon Directeur de thèse Monsieur MENIAI Abdeslam-Hassen, Professeur et Doyen de la faculté de Génie des Procédés de l'université Constantine 3, pour m'avoir encadrée et accompagnée tout au long de ces années de recherche, par sa grande disponibilité, son écoute et son implication. Ce fût un véritable plaisir pour moi de travailler avec lui dans une ambiance chaleureuse où la bonne humeur était toujours présente. Je le remercie pour son ouverture d'esprit, ses conseils, sa disponibilité, son aide et ses remarques toujours pertinentes et son enthousiasme pour la recherche. Tout ceci m'a encouragée et permis de mener à bien ce travail. Sa persévérance et sa rigueur ont pour moi une valeur d'exemple. Je lui suis très reconnaissante et j'espère avoir été digne de la confiance qu'il a placée en moi.

Mes remerciements les plus sincères vont à Mr ZERMANE Ahmed pour m'avoir initiée à la machine d'extraction à fluide supercritique et d'avoir été patient jusqu'à ce que je devins autonome. Qu'il trouve l'expression de toute ma gratitude.

Mes vifs remerciements s'adressent, tout particulièrement à Madame Elisabeth BADENS, Professeur et Responsable du laboratoire M2P2 de l'université Aix-Marseille (France), qui m'a accordée la chance de faire un stage au sein de son laboratoire de recherche en collaboration avec Mme Christelle CRAMPON qui m'a aidée au niveau de certaines manipulations expérimentales.

Je tiens à remercier Monsieur Bencheikh Lehocine Mossaab, Professeur à l'université de Constantine 3 pour m'avoir honorée en acceptant de présider le présent jury.

Mes remerciements vont aussi aux membres examinateurs du Jury, Mrs Madani Hakim et Zermane Ahmed, Maîtres de conférences aux universités de Batna et D'Oum El Bouaghi, respectivement, ainsi qu'à M<sup>mes</sup> Louaer Wahida et Outili Nawel, Maîtres de conférences à l'université de Constantine 3.

Enfin je remercie toutes les personnes qui m'ont soutenue et encouragée pour la concrétisation de ce travail ; ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Aux personnes très chères à mon cœur :

A mes Parents

A mon Petit frère

Qui m'ont toujours encouragé à poursuivre mes études

Et à aller toujours de l'avant.

A toute ma famille

Et mes amies.

## SOMMAIRE

<b>Introduction Générale</b>	1
<b>Chapitre I. Synthèse bibliographique</b>	
1. Introduction	4
1.1 Les fluides supercritiques	5
1.1.1 Historique	5
1.1.2 Définition	5
1.1.3 Propriétés physico-chimiques	7
1.1.3a Masse volumique	7
1.1.3b Viscosité	8
1.1.3c Diffusivité	9
1.1.3d Pouvoir solvant	10
- Influence de la pression et de la température	10
- Influence de l'ajout d'un cosolvant	11
1.1.4 Le CO <sub>2</sub> supercritique	11
1.1.5 Les principales applications des fluides supercritiques	12
1.1.6 Applications des fluides supercritiques – extraction supercritique	12
1.1.6a Principes généraux de l'extraction solide-liquide	13
1.2. revue bibliographique : Extraction par CO <sub>2</sub> supercritique principales applications	14
1.3. Présentation des plantes	17
1.3.1 Argan (الأركان) <i>Argania spinosa</i> (L.)	18
1.3.1a Historique	18
1.3.1b Présentation et description botanique	18
1.3.1c Répartition géographique	20
1.3.1d Composition chimique	20
1.3.1e Les vertus de l'huile d'argan	20
1.3.1f Utilisations de l'huile d'argan	21
1.3.2 Fenugrec (حلبة) <i>Trigonelle foenum-gracecum</i> L.	22
1.3.2a Historique	22
1.3.2b Présentation et description botanique	23
1.3.2c Répartition géographique	23

1.3.2d Composition chimique	23
1.3.2e Vertus et utilisation du Fenugrec	24
1.4 Conclusion	25

## **Chapitre II. Etude expérimentale**

2.1 Introduction	26
2.2 Matériel et Méthodes expérimentales	27
2.2.1 Matières végétales	27
2.2.2 Traitement de la matrice solide	27
2.2.2a Broyage et granulométrie	27
2.2.2b Teneur en eau ( $T_H$ )	28
2.2.2c Stockage et conservation	28
2.3 Dispositif expérimental	29
2.3.1 Principe de l'extraction supercritique	29
2.3.2 Choix des conditions opératoires	29
2.3.3 Description et mise en opération des installations	29
2.3.3a Description des installations	29
2.3.3b Principe et mise en fonctionnement	32
2.3.3c Rendement d'extraction	33
2.4 Développement et suivi expérimental	34
2.4.1 Caractérisation des échantillons	35
2.4.1a Analyse de l'huile de fenugrec par CPG –SM	35
2.4.1b Analyse de l'huile d'argan par CPG –SM	37
2.5 Résultats et discussions	38
2.5.1 Rendement de l'extraction par fluide supercritique	38
2.5.2 Analyse des courbes cinétiques d'extraction des huiles de fenugrec et d'argan	39
2.5.2a Cas du Fenugrec	39
2.5.2b Cas de l'argan	44
2.5.3 Caractérisation des extraits	56
2.5.3a Huile du fenugrec	56
2.5.3b Huile d'argan	58
2.6 Conclusion	61

**Chapitre III. Optimisation expérimentale**

3.1 Introduction	62
3.2 Optimisation du procédé d'extraction de l'huile végétale de fenugrec et d'argan par fluide supercritique	62
3.2.1 Etat de l'art	62
3.2.2 Définition	63
3.2.3 Expression mathématique	64
3.2.4 Facteurs, Niveaux et Réponse	64
3.2.5 Variables centrées réduites	65
3.2.6 Espace expérimental et domaine d'étude	66
3.2.7 Plans Box-Behnken	67
3.2.8 Modélisation	68
3.2.9 Estimation des coefficients de régression du modèle	69
3.2.10 Estimation des erreurs expérimentales	69
3.2.11 Analyse statistique, et interprétation des résultats- Validation	70
3.2.11.a. Etude de signification des effets	70
3.2.11.b Analyse des résidus	70
a. Analyse des résidus par une méthode graphique	70
b. Evaluation du manque d'ajustement par des tests statistiques	71
3.2.11.c Validation du modèle par l'analyse de la variance	71
3.2.11.d Surfaces de réponses et optimisation	72
3.3 Matériel et méthodes	73
3.3.1 Matières végétales	73
3.3.2 Extraction de l'huile végétale	74
3.3.3 Etude par plan d'expérience (PE)	74
3.3.3a Choix des paramètres étudiés	74
3.3.3b Domaine d'étude	74
3.3.3c Construction de la matrice d'expérience	75
3.3.3d Analyse statistique	76
3.4 Résultats et discussions	76
3.4.1 Etude des effets des facteurs et de leurs interactions	78
3.4.1.a Modélisation de la réponse	78

3.4.1.b Calcul des coefficients du modèle et signification des effets des facteurs	79
3.4.2 Modèles mathématiques	83
3.4.3 Conditions optimales	83
3.4.4 Validation des modèles	84
3.4.4.a Analyse des résidus	84
3.4.4.b Analyse de la variance	85
3.4.4.c Surfaces de réponses	86
3.5 Conclusion	91

## Chapitre IV. Modélisation

4.1 Introduction	92
4.2 Revue de modèles de l'extraction avec fluide supercritique	93
4.3 Modélisation du procédé d'extraction supercritique	95
4.3.1 Modélisation de la solubilité du soluté dans le CO <sub>2</sub> supercritique	95
4.3.2 Equilibre de phases solide-liquide dans un fluide supercritique	96
4.3.2a Critère et expression de l'équilibre de phases solide-liquide	96
4.3.2b Expressions du coefficient de fugacité	97
4.3.2c Les équations d'état	98
4.3.2d Règles de mélange	100
4.3.2e Paramètre d'interaction binaire $k_{ij}$	101
4.3.2f Procédure de calcul du coefficient de fugacité	102
4.3.2g Estimation des propriétés thermodynamiques des corps purs	103
- Méthode de Joback et Reid pour l'estimation des propriétés critiques	104
-Méthode de Constantinou et Gani	105
-Estimation du facteur Acentrique (Méthode de Lee Kesler)	106
-Détermination du volume molaire a saturation (méthode Rackett)	106
-Détermination de la pression a saturation	106
4.3.3 Modélisation du procédé d'extraction avec fluide supercritique	106
4.3.3a Modélisation du procédé par le modèle Shrinking core	107
- Description du modèle de Shrinking core	107
- Equations de bilan	109

- Résolution numérique	113
- Détermination des propriétés physiques nécessaires aux calculs	117
• Estimation de la viscosité	117
• Calcul de la masse volumique de CO <sub>2</sub> supercritique	118
• Calcul du coefficient de transfert de matière	119
• Calcul de la concentration de saturation	119
4.4 Résultats et discussions	120
4.4.1 Détermination des propriétés du corps purs	121
4.4.2 Modélisation de l'extraction supercritique par le modèle de shrinking core	123
4.4.2a Propriétés physiques de l'huile de fenugrec et de l'huile d'argan	125
4.4.2b Résultats de la Modélisation du rendement d'extraction: De (ajusté) et C <sub>sat</sub> (del Valle)	126
4.4.2c Modélisation de la solubilité et du rendement d'extraction de l'huile de fenugrec et de l'argan dans le CO <sub>2</sub> -SC :De (ajusté) et C <sub>sat</sub> issues de l'approche thermodynamique	137
-Détermination du paramètre d'interaction $k_{ij}$	138
A-Huile d'argan	138
B-Huile de fenugrec	140
C-Expressions du coefficient d'interaction binaire	144
4.4.2d Généralisation de la Modélisation de la solubilité et du rendement d'extraction, à d'autres conditions opératoires.	146
• Cas de l'argan	146
• Cas du Fenugrec	153
4.5 Conclusion	159
<b>Conclusion générale</b>	160
<b>Références bibliographiques</b>	163
<b>Annexe</b>	176



## LISTE DES FIGURES

<b>Figure. 1.1</b> Diagramme de phase d'un corps pur	6
<b>Figure .1.2</b> Evolution de la masse volumique du CO <sub>2</sub> en fonction de la pression à différentes températures	8
<b>Figure. 1.3</b> Evolution de la viscosité du CO <sub>2</sub> en fonction de la pression et de la température	8 9
<b>Figure. 1.4</b> Influence de la température et de la pression sur le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone. La zone grisée indique à titre de comparaison l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion de solutés dans les liquides	10
<b>Figure .1.5</b> Evolution de la solubilité en fonction de la pression d'un composé dissout dans un fluide supercritique	14
<b>Figure. 1.6</b> Mécanisme de transfert du soluté de la matrice vers le solvant au cours de l'extraction	15
<b>Figure. 1.7</b> L'arbre, le fruit et l'amande de l'arganier	19
<b>Figure. 1.8</b> Plante de fenugrec, graines de fenugrec	23
<b>Figure.2.1</b> (Pilote n°1) Equipement d'extraction supercritique utilisé pour l'extraction d'huile d'argan, SEPAREX Aix- Marseille France.	30
<b>Figure. 2.2</b> (Pilote 2) Equipement d'extraction supercritique utilisé pour l'extraction de l'huile de fenugrec , SEPAREX Constantine Algérie.	31
<b>Figure. 2.3</b> Cinétique d'extraction de l'huile de fenugrec par FSC	44
<b>Figure. 2.4</b> Cinétique d'extraction de l'huile d'argan par FSC	46
<b>Figure.2.5</b> Variation de la masse d'huile de fenugrec cumulée en fonction de la masse du CO <sub>2</sub> consommée.	52
<b>Figure. 2.6</b> Variation de la perte en masse d'argan cumulée dans l'extracteur en fonction de la masse du CO <sub>2</sub> consommée.	54
<b>Figure. 2.7</b> Chromatogrammes obtenus pour l'analyse des échantillons 3, 6, 5.	57
<b>Figure. 2.7</b> Chromatogrammes obtenus à l'issue de l'analyse par GCMS.	57
<b>Figure. 2.8</b> Chromatogramme des échantillons analysés par GC-MS, aux conditions opératoires respectives : 250bar 55°C /400bar 55°C/ 400bar 55°C/ 250bar 35°C.	61
<b>Figure.3.1</b> Différents types de facteurs d'un système et la réponse.	64

<b>Figure.3.2</b> Exemple de domaine de variation de vitesse entre -1 (80 km/h) le niveau bas et +1 (120km/h) le niveau haut.	65
<b>Figure.3.3</b> Domaine d'étude de deux facteurs	67
<b>Figure.3.4</b> Représentation Plans box-behnken	67
<b>Figure.3.5</b> Exemples de surfaces de réponses et courbes iso réponses (projection des surfaces sur un plan).	73
<b>Figure.3.6</b> Diagramme de Pareto (Représentation des effets des paramètres sur la réponse)	81
<b>Figure.3.7</b> Représentation graphique des conditions optimales dans l'extraction de l'huile d'argan sur Nemrowd.	84
<b>Figure.3.8</b> Distribution des valeurs mesurées en fonction des valeurs prédites dans le cas du fenugrec.	85
<b>Figure.3.9</b> Distribution des valeurs calculées en fonction des valeurs mesurées pour l'argan.	85
<b>Figure.3.10</b> Surfaces et contours de réponses illustrant le rendement d'extraction de l'huile de fenugrec (Y%) au centre du domaine : (a)variation pression / température à 0.75mm, (b) variation granulométrie/ température à 250 bar, et (c) variation granulométrie /pression à 45°C.	89
<b>Figure.3.11</b> Vue de haut et de face de la surfaces de réponses illustrant le rendement d'extraction de l'huile d'argan (Y%) avec la variation de la température et de la pression.	90
<b>Figure 4.1</b> Classification des méthodes de contribution de groupes	104
<b>Figure 4.2</b> Principe de shrinking core	108
<b>Figure 4.3</b> Élément différentiel dans l'extracteur	109
<b>Figure 4.4</b> Élément différentiel de la particule sphérique.	112
<b>Figure 4.5</b> Algorithme de calcul	124
<b>Figure 4.6</b> Comparaison des rendements expérimentaux et calculés pour le fenugrec	127
<b>Figure 4.7</b> Comparaison des rendements expérimentaux et calculés pour l'argan.	128
<b>Figure 4.8</b> Cinétique d'extraction de l'huile de fenugrec à différentes conditions opératoires	134
<b>Figure 4.9</b> Cinétique d'extraction de l'huile d'argan à différentes conditions opératoires	136
<b>Figure 4.10</b> Organigramme de calcul de la solubilité dans un fluide supercritique	137

<b>Figure 4.11</b> Variation de la solubilité de l'huile d'argan dans le CO <sub>2</sub> supercritique	146
<b>Figure 4.12</b> Variation du rendement d'extraction de l'huile d'argan dans le CO <sub>2</sub> supercritique, (a) <sup>1</sup> relation [146]; (b) <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen, a 250bar.	148
<b>Figure 4.13</b> Variation de la solubilité de l'huile de Fenugrec dans le CO <sub>2</sub> supercritique avec la température et la pression a) 100 bar ; b) 250 bar ; c) 400 bar.	152
<b>Figure 4.14</b> Variation du rendement d'extraction de l'huile de fenugrec dans le supercritique, (a) <sup>1</sup> relation [146]; (b) <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen, a 100bar.	155
<b>Figure 4.15</b> Variation du rendement d'extraction de l'huile de fenugrec dans le CO <sub>2</sub> supercritique, (a) <sup>1</sup> relation [146]; (b) <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen, a 250bar.	157
<b>Figure 4.16</b> Variation du rendement d'extraction de l'huile de fenugrec dans le CO <sub>2</sub> supercritique, (a) <sup>1</sup> relation [146]; (b) <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen, a 400bar.	159

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1</b>	Coordonnées critiques de quelques corps purs	6
<b>Tableau 1.2</b>	Propriétés thermophysiques des gaz, liquides et fluides supercritiques.	7
<b>Tableau. 1.3</b>	Application des technologies supercritiques en fonction du domaine d'application	12
<b>Tableau. 1.4</b>	Quelque travaux effectués sur l'extraction des huiles à partir de Plantes et d'Epices, d'intérêt alimentaire et pharmaceutique par fluide supercritique.	16
<b>Tableau .2.1</b>	Caractéristiques des plantes étudiées	27
<b>Tableau. 2.2</b>	Récapitulatif du traitement de la matière végétale	28
<b>Tableau. 2.3</b>	Conditions opératoires pour l'extraction de l'huile d'argan	34
<b>Tableau. 2.4</b>	Conditions opératoires pour l'extraction de l'huile de fenugrec	35
<b>Tableau. 2.5</b>	Conditions chromatographiques utilisées pour analyser les huiles essentielles	36
<b>Tableau. 2.6</b>	Extrait d'huile de fenugrec soumis à l'analyse par GC-MS.	37
<b>Tableau. 2.7</b>	Extrait d'huile d'argan soumis à l'analyse par GC-MS.	37
<b>Tableau. 2.8</b>	Rendement d'extraction de l'huile d'argan	38
<b>Tableau. 2.9</b>	Rendement d'extraction de l'huile de fenugrec	38
<b>Tableau. 2.10</b>	Estimation de la solubilité de l'huile d'argan dans CO <sub>2</sub> -SC	55
<b>Tableau. 2.11</b>	Estimation de la solubilité de l'huile de fenugrec dans CO <sub>2</sub> -SC	55
<b>Tableau. 2.12</b>	Résultats d'analyse des extraits de l'huile de fenugrec par GCMS	56
<b>Tableau. 2.13</b>	Résultats d'analyse des extraits de l'huile d'argan par GCMS	58
<b>Tableau.3.1</b>	Table de calcul ANOVA	72
<b>Tableau.3.2</b>	Valeurs physiques et normalisées des paramètres opératoires du fenugrec	75
<b>Tableau.3.3</b>	Valeurs physiques et normalisées des paramètres opératoires de l'argan	75
<b>Tableau.3.4</b>	Matrice d'expériences de l'argan	75
<b>Tableau.3.5</b>	Matrice d'expériences du fenugrec.	76
<b>Tableau.3.6</b>	Matrice des effets pour l'optimisation expérimentale de l'extraction d'huile de fenugrec.	77
<b>Tableau.3.7</b>	Matrice des effets pour l'optimisation expérimentale de l'extraction de l'huile d'argan.	77
<b>Tableau.3.8</b>	estimation des coefficients de régression du model et leur signification dans le cas de l'argan	79

<b>Tableau.3.9</b> estimation des coefficients de régression du model et leur signification dans le cas du fenugrec.	79
<b>Tableau.3.10</b> Modèles mathématiques obtenus.	83
<b>Tableau.3.11</b> Table ANOVA	86
<b>Tableau 4.1</b> Les paramètres a et b pour corps pur	99
<b>Tableau 4.2</b> Propriétés critiques des composés purs constituant l'huile d'argan et de fenugrec, déterminées par contributions de groupes	121
<b>Tableau 4.3</b> Propriétés thermodynamiques des composés purs constituant l'huile d'argan et de fenugrec.	122
<b>Tableau 4.4</b> Propriétés physiques de l'oléine et de linoléine	122
<b>Tableau 4.5</b> Propriétés physiques pour le cas du fenugrec.	125
<b>Tableau 4.6</b> Propriétés physiques pour le cas de l'argan	125
<b>Tableau 4.7</b> Comparaison des rendements expérimentaux et calculés pour le fenugrec	126
<b>Tableau 4.8</b> Comparaison des rendements expérimentaux et calculés pour l'argan	128
<b>Tableau 4.9</b> Paramètre d'interaction binaire pour le système huile d'argan-CO <sub>2</sub> supercritique	138
<b>Tableau 4.10</b> Calcul des solubilités de l'huile d'argan dans le CO <sub>2</sub> supercritique	139
<b>Tableau 4.11</b> Concentrations à saturation issues de l'approche thermodynamique dans le cas de l'argan	139
<b>Tableau 4.12</b> Déviations en pourcentage des rendements d'extraction entre les résultats expérimentaux dans le cas de l'argan.	140
<b>Tableau 4.13</b> Calcul des solubilités de l'huile de fenugrec dans le CO <sub>2</sub> supercritique	141
<b>Tableau 4.14</b> Concentrations à saturation issues de l'approche thermodynamique dans le cas du fenugrec	142
<b>Tableau 4.15</b> Déviations en pourcentage des rendements d'extraction entre les résultats expérimentaux et calculés dans le cas du fenugrec	143
<b>Tableau 4.16</b> Variation de la solubilité de l'huile d'argan avec les conditions opératoires	146
<b>Tableau 4.17</b> Variation du rendement d'extraction de l'huile d'argan dans le CO <sub>2</sub> supercritique à différents T, P=250bar.	147
<b>Tableau 4.18</b> Corrélation de $k_{ij}$ en fonction de la température à pression constante	149
<b>Tableau 4.19</b> Variation de la solubilité de l'huile de fenugrec avec les conditions Opératoires.	150

<b>Tableau 4.20</b> Variation du rendement d'extraction de l'huile de fenugrec dans le CO <sub>2</sub> supercritique à différents T, à P=100bar.	153
<b>Tableau 4.21</b> Variation du rendement d'extraction de l'huile de fenugrec dans le CO <sub>2</sub> supercritique à différents T, à P=250bar.	155
<b>Tableau 4.22</b> Variation du rendement d'extraction de l'huile de Fenugrec dans le CO <sub>2</sub> supercritique à différents T, à P=400bar.	157

# Nomenclature

Symbole	Désignation	Unité
$P_i^{sat}$	Pression à saturation du composé i	[MPa]
$V_i^{sat}$	Volume molaire à saturation du composé i	$[cm^3 \cdot mol^{-1}]$
R	Constante des gaz parfaits	$[cm^3 \cdot MPa / molK]$
$x_i$	Fraction molaire du composé i en phase solide	[-]
$y_i$	Fraction molaire du composé i en phase liquide	[-]
Z	Facteur de compressibilité	[-]
a	Paramètre énergétique des équations d'état	$[Pa \cdot m^{-6} mol^{-2}]$
b	Covolume des équations d'état	[m <sup>3</sup> /mol]
K	Constante d'équilibre	[-]
$k_{ij}$	Coefficient d'interaction binaire	[-]
A	Surface de l'extracteur	[m <sup>2</sup> ]
$a_p$	Aire interfaciale par unité de volume	[m <sup>-1</sup> ]
C	la concentration au sien du fluide	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$C_0$	La concentration initiale de l'huile dans le CO <sub>2</sub>	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$C_{sat}$	la concentration de saturation	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$D_e$	Coefficient de diffusion effectif	[m <sup>2</sup> /s]
$D_L$	Coefficient de diffusion	[m <sup>2</sup> /s]
$d_p$	Diamètre de particule	[m]
$K_f$	Coefficient de transfert de matière externe	[m/s]
L	Longueur de lit	[m]
P	Pression	[bar]
$P_c$	Pression critique	[bar]
$q_0$	La concentration initiale de l'huile dans le solide	[kmol/m <sup>3</sup> ]
$Re$	Nombre de Reynolds	[-]
$R_{exp}$	Rendement expérimental [mg d'huile/g de matière végétale]	[mg/g]
r	Rayon de la particule	[m]
$r_c$	Rayon critique de la particule solide	[m]
Sc	Nombre de Schmidt	[-]
Sh	Nombre de Sherwood	[-]
T	Température	[K]
t	Temps d'extraction	[s]
$T_c$	Température critique de la particule solide	[K]
$T_r$	Température réduite de CO <sub>2</sub>	[K]
$U_0$	Vitesse superficielle du fluide supercritique	[m/s]
V	Volume de sphère	[m <sup>3</sup> ]
z	Direction le long de la hauteur du lit	[m]
$\bar{q}$	Concentration moyenne de l'huile essentielle dans le solide	[kmol/m <sup>3</sup> ]

<b>Symboles grecs</b>		
$\mu_i$	Potentiel chimique du composé i	$[J.mol^{-1}]$
$f_i^S, f_i^F$	Fugacité du composé i dans le solide et dans le fluide	$[J/cm^3MPa]$
$\phi_i^S, \phi_i^F$	Coefficient de fugacité du composé i dans le solide et dans le fluide	$[-]$
$\rho_f$	Masse volumique du CO <sub>2</sub> supercritique	$[kg/m^3]$
$\rho_s$	Masse volumique de la matière végétale	$[kg/m^3]$
$\varepsilon$	Fraction de vide du lit=volume vide/volume total	$[-]$
$v$	Vitesse interstitielle du fluide	$[m/s]$
$\mu_f$	Viscosité dynamique de CO <sub>2</sub> supercritique	$[kg/m.s]$
<b>Indices</b>		
c	Critique	
i	Composé i	
i, j	Binaire i-j	
m	Mélange	
r	Réduit	
s	Solide	
F	Fluide	
<b>Abréviations</b>		
FSC	Fluide supercritique	
SC	Supercritique	
PR	Peng-Robinson	
VDW	Van der-walls	



# *Introduction Générale*

## **INTRODUCTION GENERALE**

Historiquement, l'extraction solide-liquide est une opération assez ancienne qui fût utilisée par l'homme qui a toujours cherché à exploiter les ressources naturelles. A titre d'exemples elle a été utilisée dans la préparation de produits alimentaires, pharmaceutiques, drogues, teintures, parfums, etc. où elle prend seulement des dénominations différentes. De la percolation à l'infusion en passant par la macération ou la concoction, chaque terme évoque une mise en œuvre domestique d'un procédé d'extraction solide-liquide, dont le solvant est généralement de l'eau, de l'alcool ou un solvant organique [1].

Actuellement en dépit des avancées en génie des procédés, en phytochimie et en chimie analytique, la mise en œuvre de l'extraction végétale reste dominée par l'utilisation de solvants organiques assez polluants et néfastes autant pour la qualité de la matière extraite que pour l'homme et l'environnement. L'évolution des techniques a été motivée par l'optimisation des conditions d'échange entre phases tout en cherchant à minimiser voir éliminer les facteurs indésirables.

L'extraction traditionnelle de l'huile nécessite souvent des solvants organiques, un temps d'extraction assez important et une température assez élevée, similairement à la distillation ou à l'extraction de Soxhlet (SE), ce qui peut détruire certains composés sensibles au cours des processus. De ce fait, des méthodes d'extraction qui éliminent ces contraintes ont été récemment développées telle que l'extraction utilisant du CO<sub>2</sub> supercritique qui a été utilisée dans le présent travail dans le but d'extraire des huiles à partir de plantes naturelles, comme l'argan et le fenugrec.

En effet la technologie des fluides supercritiques (FSC) connaît un essor assez important avec le grand nombre de travaux de recherche réalisés ou en cours, tant sur le plan fondamental que celui appliqué. L'avantage majeur de cette technologie réside dans la possibilité de pouvoir moduler et ajuster continuellement les propriétés physico-chimiques du fluide à l'état supercritique (masse volumique, propriétés de transport, etc.) qui se comporte avantageusement comme gaz et liquide en même temps. Les procédés découlant de cette technologie constituent une alternative aux procédés classiques, permettant d'obtenir des extraits organiques parfaitement purs exempts de traces de solvant et convenant très bien aux

secteurs sensibles de l'industrie pharmaceutique, de l'agro-alimentaire et des cosmétiques, pour l'extraction de principes actifs, d'adjuvants alimentaires, ou du parfums, respectivement. De plus, les normes de plus en plus strictes en matière de résidu de solvant organique autorisé ont encore permis de propulser les technique dite 'BIO', considérant les produits résultant comme des produits dits 'à haute valeur ajoutée'.

Les fluides supercritiques par rapport aux solvants chimico-organiques traditionnellement employés dans l'industrie ont l'avantage d'avoir un pouvoir solvant dit 'à géométrie variable' où la solubilité des composés évolue avec les conditions de pression et de température du fluide. Il peut être utilisé comme solvant à un moment donné et plus du tout à un autre, l'étape de séparation solvant/ produit est réduite à une détente, ce qui évite des étapes de purification et de séparation assez onéreuses et délicates à réaliser.

De nombreux fluides supercritiques sont étudiés, mais le plus couramment utilisé reste le CO<sub>2</sub> qui justement amorce brillamment l'ère de la chimie verte, étant naturel, non toxique, inerte chimiquement, incolore, peu coûteux et assez pure. De plus, du fait de ses conditions critiques modérées avec une température critique  $T_c = 31\text{ °C}$  et une pression critique  $P_c = 73.8\text{ bar}$ , le CO<sub>2</sub> SC s'est montré assez rapidement comme un candidat particulièrement approprié à l'extraction végétale, avec pratiquement aucun danger pour l'environnement, car il est issu généralement des installations pétrochimiques et donc minimisant les rejets de gaz à effet de serre en évitant des rejets de composés organiques volatils (COV).

Par conséquent le manuscrit sanctionnant ce travail comporte quatre chapitres montrant l'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse.

Après cette introduction générale qui montre bien l'intérêt de ce travail ainsi que son objectif principal qui est une étude assez approfondie du procédé d'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique, le premier chapitre présente une analyse bibliographique insistant sur les fluides supercritiques, leurs propriétés, leurs utilisations, etc. en donnant leur définition ainsi que leurs aspects particuliers, tout en citant certaines applications impliquant particulièrement l'extraction par CO<sub>2</sub>-SC des huiles végétales.

Ce chapitre présente aussi une description générale des plantes étudiées, l'argan et le fenugrec, incluant leur description botanique, leur localisation et leurs utilisations, illustrant aussi bien l'intérêt qui a suscité leur choix dans le cadre de cette étude.

Le deuxième chapitre concerne le second objectif qui a consisté en l'élaboration d'un protocole expérimental minutieux et assez rigoureux, compte tenu du fait que la mise en fonctionnement de l'installation de l'extraction dynamique est assez délicat, nécessitant des

ajustements à haute pression qu'il faut maîtriser. Donc dans ce chapitre ont été exposés les différentes méthodes de préparation adoptées, les différents dispositifs expérimentaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation des échantillons extraits, couvrant l'évaluation du rendement d'extraction, la cinétique d'extraction et la solubilité expérimentale obtenue.

Le troisième chapitre de la thèse a pour objectif l'optimisation du procédé expérimental qui s'avère primordiale et essentielle dans toute étude. A cette fin, le procédé d'extraction expérimental a été optimisé en prenant comme critère de performance le rendement d'extraction. Afin d'améliorer la perception du processus d'extraction et de diminuer le nombre d'expériences et par conséquent la quantité de matière première végétale qui sera consommée, la méthodologie des plans d'expériences a été appliquée, ce qui a permis d'importantes économies de temps, de moyens et une interprétation plus fiable.

Parallèlement à ces travaux, un des objectifs de ce travail aussi, a consisté en l'étude de l'équilibre de phases de système impliquant huile végétale d'argan et de fenugrec en présence de CO<sub>2</sub> supercritique. A cette fin, dans le quatrième et dernier chapitre, l'aspect thermodynamique concernant les équilibres solide-liquide à haute pression a été donné. Ce chapitre sera consacré d'une part à la prédiction des propriétés critiques de quelques composés des huiles végétales obtenues et qui sont souvent inexistantes dans la littérature mais sont fort indispensables pour le calcul des équilibres solide-liquide, et d'autre part à la modélisation mathématique du transfert de matière en appliquant un modèle qui a fait ses preuves dans ce domaine, et qui est le modèle de shrinking core (le cœur rétrécissant). Il a été adopté de par la fiabilité montrée pour un grand nombre de systèmes différents afin de modéliser l'extraction supercritique des matériaux naturels, le coefficient de transfert de matière a été le seul paramètre ajustable dans ce modèle.

Finalement le manuscrit est clôturé par une conclusion générale qui récapitule tous les résultats obtenus au cours de cette étude en donnant quelques perspectives qui permettront de développer ce travail.

## *CHAPITRE I.*

### *Synthèse bibliographique*

## **Chapitre I.**

### **Synthèse bibliographique**

#### **1. Introduction**

Ce chapitre considère différents volets de ce présent travail et est organisé en trois parties où la première concerne la définition des fluides supercritiques (FSC), leurs propriétés, ainsi que la description de certaines de leurs applications, particulièrement celles liées aux procédés d'extraction et de fractionnement. Ces derniers suscitent un intérêt croissant et ce depuis près d'une vingtaine d'années dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et agroalimentaires et s'avèrent être des alternatives intéressantes du point de vue de leur efficacité de séparation pour l'obtention de produits naturels de grande pureté, comparativement aux techniques traditionnelles qui nécessitent l'utilisation de quantités très importantes de solvants organiques. Ainsi, les fluides supercritiques sont des solvants assez sélectifs pour ces industries qui sont assez sensibles face aux pollutions environnementales et aux risques sanitaires liés à l'utilisation de solvants organiques.

La deuxième partie présentera un état de l'art des techniques expérimentales concernant l'application de l'extraction supercritique à des variétés de plantes naturelles et dont les résultats obtenus permettront de comprendre les mécanismes mis en jeu et leur exploitation pour la suite de la présente étude.

La troisième et dernière partie focalisera sur la présentation des deux plantes choisies pour la présente étude à savoir l'argan et le fenugrec, insistant sur leur historique, l'évolution de leur utilisation, leurs aspects botaniques, leur répartition géographique, leur composition chimique, ainsi que les vertus de leur utilisation dans différents domaines.

## 1.1 Les Fluides Supercritiques

### 1.1.1 Historique

La notion de ‘ point critique’ apparût au 19<sup>ème</sup> siècle avec la découverte faite en 1822 par le physicien Cagnard de La Tour [ 2] qui découvrit l’existence de ce point pour un corps pur en réalisant une expérience consistant à placer une bille métallique dans une enceinte fermée remplie d’alcool. Il observa qu’à partir d’une certaine température correspondant à la disparition de l’interface liquide-gaz, cette bille pouvait se déplacer presque sans résistance. Thomas Andrews confirma l’existence de cette température critique lorsqu’il réalisa des expériences sur les transformations du CO<sub>2</sub> [3]. Ensuite le physicien Mendeleïev appela cette température ‘la température d’ébullition absolue’. Il mena une expérience consistant à placer et chauffer des liquides dans des tubes capillaires. Il observa qu’au-delà d’une certaine température, les liquides ne montèrent plus dans les tubes et que les ménisques caractérisant l’interface liquide-gaz disparurent, concluant ainsi qu’à cette température les phases liquide et gazeuse avaient les mêmes propriétés [4]. Par la suite, une série de travaux furent entrepris sur la solubilité de certains composés dans les fluides supercritiques et à partir des années 1970, le CO<sub>2</sub> supercritique fût utilisé dans les industries agroalimentaires et de la parfumerie pour extraire les arômes des plantes à parfum, retirer l’aspect amer du houblon, dénicotiner le tabac, décaféiner le café, etc.

### 1.1.2 Définition

Les corps purs peuvent se trouver soit à l’état solide, liquide ou gazeux, comme illustré par le diagramme de phases (Pression – Température) d’un corps pur, présenté sur la Figure 1.1. Les domaines d’existence des trois états, solide (S), liquide (L) et gaz (G) sont délimités par les courbes d’équilibres diphasiques solide – gaz, solide – liquide et liquide – gaz. La courbe d’équilibre liquide – gaz s’étend du point triple T, où coexistent les trois phases, jusqu’au point critique C, de coordonnées T<sub>C</sub> et P<sub>C</sub>, au-delà duquel la distinction liquide/gaz n’existe plus [5], et où la phase liquide et gazeuse ont la même densité, définissant ainsi un point particulier du diagramme, appelé le point critique. Au-delà de ce point, se situe le domaine supercritique de ce composé. Une définition courante d’un fluide supercritique (FSC) est celle d’un fluide porté à une pression et une température au-delà de son point critique.

Quelques exemples de composés souvent utilisés comme fluides supercritiques et leurs coordonnées critiques sont présentés dans le Tableau 1.1. Il est remarqué que les valeurs de températures et de pressions critiques s'étalent sur un large intervalle, traduisant des conditions de températures et de pressions parfois difficiles à atteindre. Sur ce point, il est retenu que le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) possède un point critique dit 'intermédiaire' avec une température critique proche de l'ambiante (304.1 K) et une pression critique assez 'accessible' (7.38 MPa).

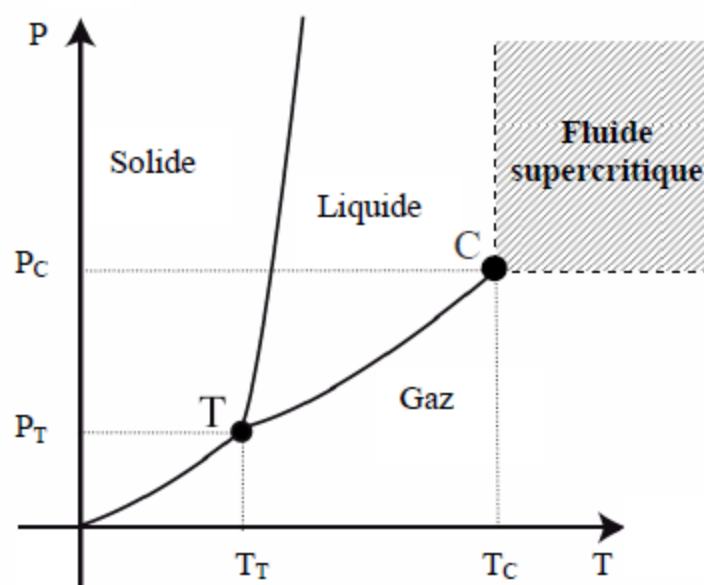


Figure. 1.1. Diagramme de phase d'un corps pur. [6]

Tableau 1.1. Coordonnées critiques de quelques corps purs [7].

composés	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)
Helium	5.19	0.23
Azote	126.6	3.4
Méthane	190.4	4.6
Dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ )	304.1	7.38
Ethane	305.2	4.9
Propane	369.6	4.2
Pentane	469.6	3.3
Acétone	508.1	4.70
Ethanol	513.9	6.14
eau	647.3	22.12



### 1.1.3 Propriétés physico-chimiques

Les fluides supercritiques possèdent des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre celles des gaz et des liquides. Ils ont une densité voisine de celle d'un liquide leur conférant ainsi un bon pouvoir solvant, et en termes de transfert de matière, ils possèdent des caractéristiques proches de celles des gaz telles que la viscosité et la diffusivité. En effet, ils ont une diffusivité plus élevée que celles des liquides, ce qui leur a valu d'être considérés comme de bons solvants d'extraction ou d'imprégnation car ils ont une bonne pénétration dans les milieux poreux.

Les fluides supercritiques présentent une particularité du point de vue de l'importante variabilité de leurs propriétés autour du point critique comme la masse volumique, la densité, la solubilité, la viscosité et le facteur de compressibilité, qui sont très sensibles aux variations de pression et de température. Cela leur confère la qualification de fluides « à géométrie variable ».

Le Tableau 1.2 ci-dessous regroupe les différents ordres de grandeurs des masses volumiques, viscosités dynamiques et diffusivités pour les gaz, les fluides supercritiques et les liquides.

**Tableau 1.2** Propriétés thermophysiques des gaz, liquides et fluides supercritiques.

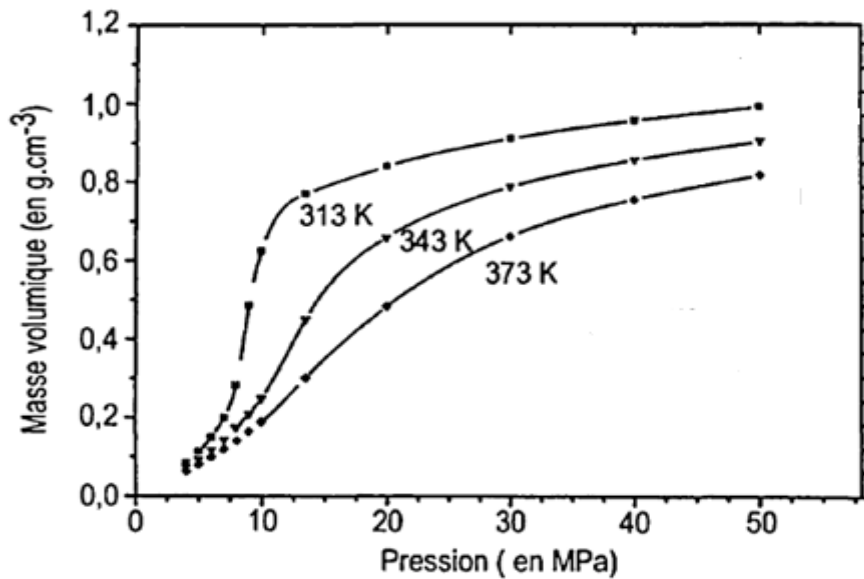
	Masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ): $\rho$	Viscosité dynamique (Pa s) : $\mu$	Diffusivité ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ): $D$
Gaz 293K et 0.1MPa	$0.1 < \rho < 2$	$10^{-5} < \mu < 3 \cdot 10^{-5}$	$10^{-5} < D < 4 \cdot 10^{-5}$
Fluides supercritiques			
$T_c, P_c$	$200 < \rho < 500$	$10^{-5} < \mu < 3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-8}$
$T_c, 4P_c$	$400 < \rho < 900$	$3 \cdot 10^{-5} < \mu < 9 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Liquide 293K et 0.1MPa	$600 < \rho < 1600$	$2 \cdot 10^{-4} < \mu < 3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-10} < D < 2 \cdot 10^{-9}$

#### 1.1.3a Masse volumique

Les fluides supercritiques ont une masse volumique se rapprochant de celle des liquides, qui varie très sensiblement autour du point critique (et pour  $P > P_c$ ) pour de faibles variations de la pression et de la température. Ainsi, les valeurs élevées de masses volumiques leur confèrent un bon pouvoir solvant.

La masse volumique du  $\text{CO}_2$  supercritique augmente avec la pression à température constante et diminue avec la température à pression constante. La masse volumique sera ainsi élevée pour des pressions élevées et une température proche de la température critique (Figure.1.2.).

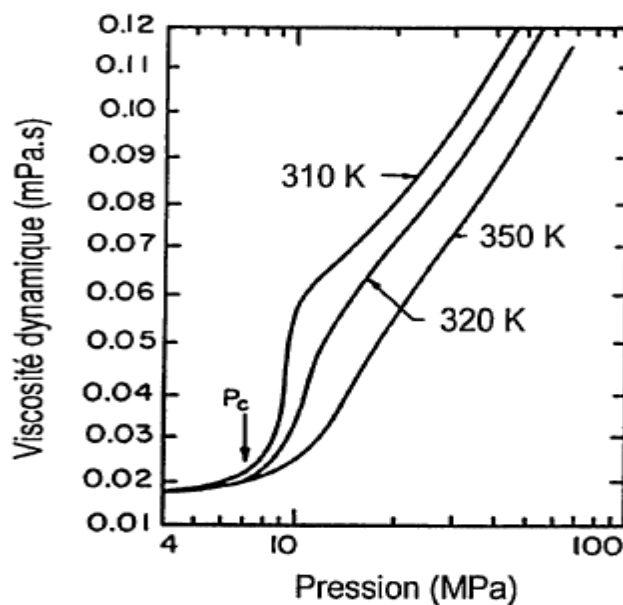
La figure. 1.2 présente l'évolution de la masse volumique du CO<sub>2</sub>, qui donne une évaluation quantitative du pouvoir solvant, en fonction de la température et de la pression.



**Figure.1.2.** Influence de la température et de la pression sur la masse volumique du CO<sub>2</sub> [8].

### 1.1.3b. Viscosité

La viscosité des fluides supercritiques est légèrement supérieure à celle des gaz mais plus faible que celle des liquides (Tableau 1.2.). Ainsi une faible valeur de viscosité favorise le transfert de matière par une meilleure pénétration dans le milieu et permet de diminuer l'apport énergétique nécessaire pour l'écoulement du fluide.

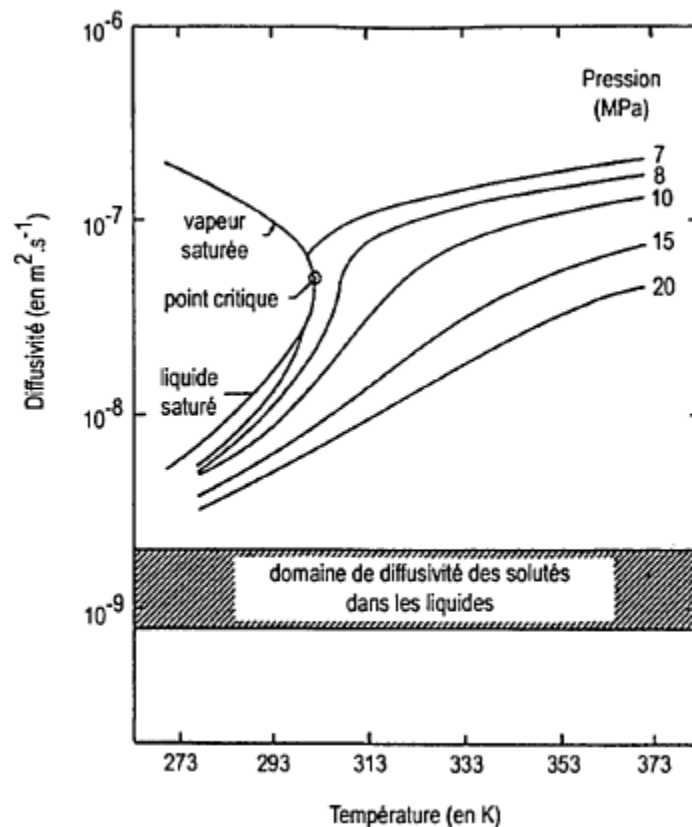


**Figure. 1.3** Evolution de la viscosité du CO<sub>2</sub> en fonction de la pression et de la température [9]

La figure.1.3 montre que la viscosité d'un fluide supercritique pur, à pression constante, diminue quand la température augmente (comportement similaire à celui d'un liquide) jusqu'à un minimum puis augmente avec ce même paramètre a température constante, dans tous les cas, la viscosité augmente avec la pression [10].

### 1.1.3c Diffusivité

Le transfert de matière dépend également d'une autre propriété: la diffusivité. Elle augmente avec la température mais diminue pour une élévation de pression. Par ailleurs, en raison de leur faible viscosité et de leur diffusivité plus élevée que celles les liquides, les fluides supercritiques présentent un intérêt pour des applications telles que l'extraction, le traitement des solides (imprégnation et micronisation), les synthèses organiques et la chromatographie [11].



**Figure. 1.4** Influence de la température et de la pression sur le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone [11].

La Figure. 1.4 donne l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la pression et la température et montre que ce coefficient diminue avec la pression mais augmente avec la température. La zone grisée indique à titre de comparaison l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion de solutés dans les liquides.

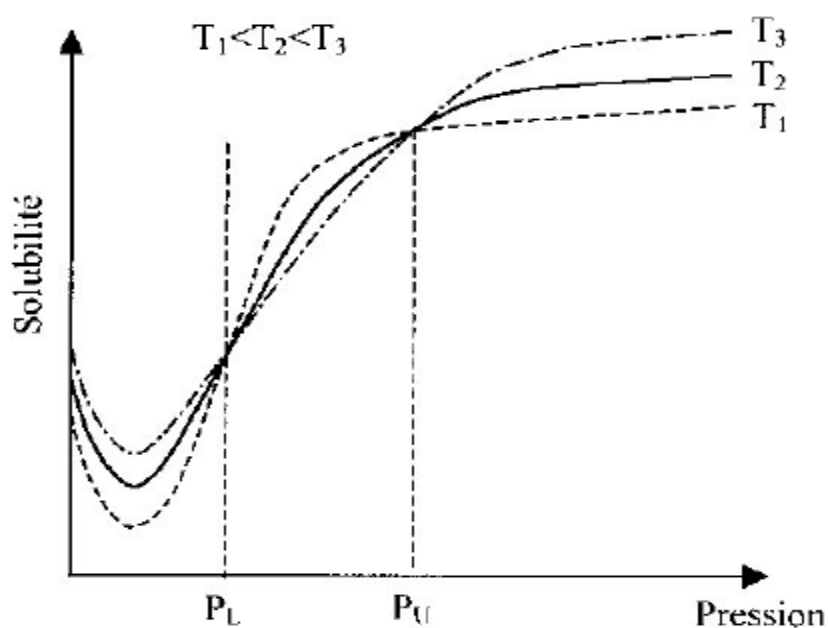
### 1.1.3d Pouvoir solvant

En raison d'une masse volumique élevée, les fluides supercritiques favorisent la solubilisation d'une solution de par les interactions solvant-soluté dues à la proximité des molécules. Ainsi, en manipulant les conditions de pression et de température, le pouvoir solvant des fluides supercritiques peut être adapté en fonction de l'opération envisagée. De plus, le pouvoir solvant dépend également de la nature chimique du soluté, caractérisée par la polarité et d'autres propriétés physico-chimiques [12].

Dans le cas par exemple du CO<sub>2</sub>, en ajoutant un cosolvant polaire (acétone, méthanol, éthanol, etc.), le pouvoir solvant du fluide supercritique peut être modifié et ainsi améliorer la solubilité d'un soluté polaire (liquide ou solide) en phase supercritique. Cette technique est donc moins « propre » du fait que certains fluides supercritiques comme le CO<sub>2</sub> perdent partiellement leur non-toxicité mais il s'avère que certains de ces co-solvants comme l'éthanol ne présentent qu'une toxicité réduite.

#### - Influence de la pression et de la température

Les variations de la pression et la température modifient fortement la solubilité d'un soluté dans la région de la pression critique (Figure 1.5). En effet, la solubilité décroît avec la pression puis augmente rapidement dans cette région. Puis dans un intervalle de pression entre  $P_L$  et  $P_U$ , il est constaté que la solubilité diminue avec l'élévation de température mais augmente avec la température en dehors de cet intervalle.



**Figure 1.5.** Evolution de la solubilité en fonction de la pression d'un composé solubilisé dans un fluide supercritique [13].

Ainsi, PL et PU correspondent aux pressions de croisement des isothermes de solubilité. Cette inversion est due à la compétition entre deux effets. D'une part, l'augmentation de la température provoque une augmentation de la pression de vapeur du soluté, améliorant ainsi sa solubilité dans le milieu. D'autre part, une diminution de la masse volumique du fluide supercritique provoquant une dégradation du pouvoir solvant, engendrant ainsi une baisse de la solubilité dans le milieu [13].

#### - **Influence de l'ajout d'un cosolvant**

Un cosolvant, est un composé organique de volatilité intermédiaire entre le soluté et le fluide supercritique et dont sa concentration molaire dans le milieu n'excède pas 15%. Il sert à modifier le comportement thermodynamique et à améliorer la solubilité et la sélectivité des composés. L'ajout d'un cosolvant influe sur la solubilité du soluté mais également sur la variation de la masse volumique du fluide supercritique. L'augmentation de la solubilité d'un soluté permet d'opérer dans des conditions de pression et température plus modérées, ce qui est avantageux d'un point de vue énergétique. D'autre part, l'ajout de cosolvant permet de générer des interactions telles que les liaisons hydrogènes ou électrostatiques avec le soluté, donnant naissance ainsi à des amas de molécules de solvant et de soluté.

### **I.1.4 Le CO<sub>2</sub> supercritique**

Le dioxyde de carbone est le fluide supercritique le plus couramment utilisé aussi bien à l'échelle industrielle que laboratoire. Son utilisation dans les procédés supercritiques est intéressante pour diverses raisons:

- Propriétés thermodynamiques : les coordonnées critiques sont facilement accessibles ( $T_c=31.1^\circ\text{C}$ ;  $P_c=73.8$  bar). Par ailleurs, le CO<sub>2</sub> est à l'état gazeux dans les conditions ambiantes de pression et de température, permettant ainsi d'être récupéré et recyclé en fin de procédé [14]. De par sa température critique modérée, le CO<sub>2</sub> peut aisément être utilisé dans des procédés impliquant des systèmes dont des constituants sont thermosensibles ou thermolabiles.

- Hygiène et Sécurité: le CO<sub>2</sub> est non toxique et non cancérigène. Il est aussi non explosif, non inflammable et inodore et chimiquement inerte. La valeur limite d'exposition (VLE) est de 3 % sur une durée de 15 minutes. Au-delà de cette valeur, l'exposition au gaz peut provoquer des troubles visuels, des tremblements, des sueurs (VLE=10 %), la perte de connaissance (VLE=15 %), des détresses respiratoires et cardiaques pouvant entraîner la mort (VLE=25 %).[13].

-Economique : le CO<sub>2</sub> est un solvant ‘vert’ abondant dans la nature et disponible et est aussi un sous produit de la synthèse de l’ammoniac. Ce gaz est produit en très grandes quantités et est peu couteux. [14]

### I.1.5 Les principales applications des fluides supercritiques

L’utilisation la plus ancienne et la plus développée à l’échelle industrielle du CO<sub>2</sub> supercritique est celle liée à l’extraction de produits naturels, notamment dans le secteur agroalimentaire. Néanmoins, la technologie des fluides supercritiques touche aujourd’hui de nombreux domaines : environnement, pharmaceutique, santé, cosmétique, matériaux, nucléaire, etc. Le Tableau 1.3 donne un aperçu des utilisations des fluides supercritiques en fonction des domaines d’applications.

**Tableau.1.3.** Application des technologies supercritiques en fonction du domaine d’application.

Domaine	Environnement	Agro-alimentaire	Santé/Cosmétique	Matériaux	Nucléaire
<b>Principales utilisations des technologies supercritiques</b>	Décontamination  Traitement des déchets	Extraction  Imprégnation  Fractionnement  Stérilisation  Micro-encapsulation	Réaction de synthèse  Génération de particules par précipitation  Imprégnation  Micro-encapsulation  Stérilisation	Réaction de synthèse  Polymérisation  Imprégnation  Nettoyage  Séchage	Réaction chimique
<b>Exemple d’applications</b>	Effluents nucléaires[9]  Du biodiesel à partir d’algues [15]	Décaféination du café [4]  élimination de pesticides dans les céréales [16]	Formation de microcapsules biodégradables pour la délivrance de médicaments ou de gènes dans l’organisme [7]  Des cosmétiques labellisés « bio »[14]	polymères biodégradables et biocompatibles [10] Imprégnation du bois par des fongicides[17]  Teinture des fibres textiles [18]	Dégradation des déchets par oxydation hydrothermale [19]

### 1.1.6 Applications des fluides supercritiques – extraction supercritique

Un fluide supercritique offre l’avantage de présenter des propriétés proches de celles des liquides et de celles des gaz. Ces propriétés sont en plus modifiables de façon continue sur

de larges gammes de pressions et de températures. Ainsi, ces propriétés singulières des fluides supercritiques seront mises à profit dans des procédés mettant en jeu des transferts de matière, appliqués en particulier à l'extraction supercritique.

Le procédé d'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique permet de :

- Isoler et prélever avec une grande précision une molécule ou un composé;
- Eliminer une contamination au cœur ou en surface d'un matériau solide (odeur ou goût indésirable, substance allergogène...);
- Obtenir une molécule ou un composé en préservant toute son intégrité et tirer pleinement profit des qualités Les extraits obtenus, quelle que soit leur finalité, sont différents d'un point de vue qualité de ceux obtenus par qui lui sont propres (principes actifs...);
- Obtenir des extraits bios.

De plus, les faibles températures utilisées (en général 40°C à 60°C) permettent de conserver l'intégrité chimique des molécules thermolabiles (sensibles à la chaleur), comparativement aux procédés dits classiques (extraction par solvant liquides ou hydrodistillation), et ce avec une qualité souvent accrue, les qualifiant de 'composés à valeur ajoutée'.

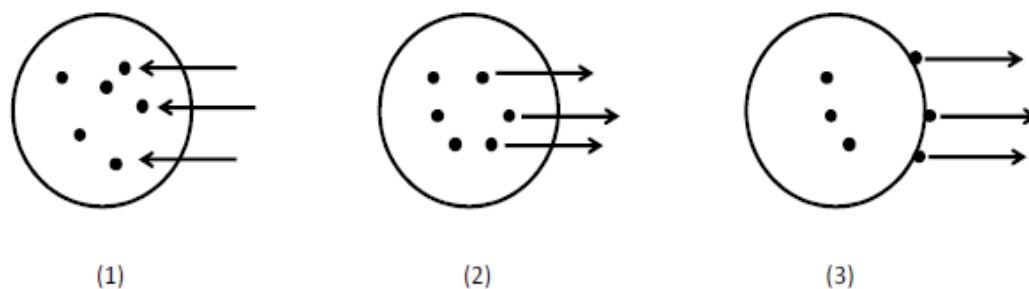
### 1.1.6a Principes généraux de l'extraction supercritique

L'extraction est l'opération qui a pour but, par contact avec un solvant, d'extraire un ou plusieurs constituants d'une matrice. Il s'agit d'une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase généralement solide contenant la masse à extraire et le solvant. Le solvant dissout un ou plusieurs constituants dénommé(s) soluté(s) pour donner une solution ou extrait. Le solide appauvri en soluté est appelé résidu. Il est inerte ou insoluble.

L'extraction est réalisée par contact du solvant avec le solide. Elle se définit comme le résultat du transfert du soluté présent dans le solide vers le solvant.

Ce transfert nécessite un certain temps et introduit une notion de vitesse d'extraction qui est régie par trois processus (Figure.1.6):

- Passage du solvant dans le solide et dissolution du soluté au sein des particules du solide (1)
- Diffusion du soluté du cœur vers la surface de la particule (2)
- Diffusion du soluté depuis la surface de la particule vers le cœur du solvant (3)



**Figure. I.6.** Mécanisme de transfert du soluté de la matrice vers le solvant au cours de l'extraction

## 1.2 Revue bibliographique : Extraction par CO<sub>2</sub> supercritique principales applications

L'extraction par fluides supercritiques apparût d'abord pour l'extraction végétale. L'utilisation du CO<sub>2</sub> supercritique (CO<sub>2</sub> SC) comme solvant d'extraction de molécules organiques à partir de plantes est l'application la plus ancienne et la plus développée à l'échelle industrielle, notamment dans les secteurs agroalimentaire, de parfumerie et cosmétique, de brasserie, médicinal, etc. Les premiers exemples d'industrialisation de ce procédé concernèrent la décaféination du café pour réduire le pourcentage de caféine sans extraire les composés conférant l'arôme où le principe est relativement simple. Des grains de café verts sont placés dans un autoclave, dans lequel circule du CO<sub>2</sub> SC qui se charge alors de caféine. Il ressort de l'autoclave et passe par une vanne de décompression puis dans un séparateur qui aura pour effet de le décharger de ses particules de caféine. Le CO<sub>2</sub> SC redevient alors pur et peut ainsi être réinjecté dans le circuit [4]. L'exemple de l'extraction de la nicotine [20] peut être cité où ce principe est également appliqué à l'industrie du tabac pour l'enlever des cigarettes pour être réutilisée par des groupes pharmaceutiques qui fabriquent les patchs encourageant à cesser de fumer. D'autres exemples sont l'extraction de la cocaïne [21], traitement de bouchons en liège contenant du trichloroanisole TCA molécule largement détestée des amateurs de vin car elle peut contaminer le vin et altérer ses propriétés organoleptiques [17]. En plus actuellement, la demande des consommateurs porte essentiellement sur l'utilisation de produits naturels au lieu des additifs de synthèse. Ainsi, l'extraction d'arômes à partir de produits naturels (jasmin, rose, vanille, citron, thym, épices, etc.) s'avère particulièrement intéressante, de qualité supérieure et exempts de toutes traces de solvant organique polluant utilisé dans le domaine de la parfumerie [12].

Ainsi, un grand nombre de travaux concernant différents aspects de l'extraction supercritique sont rapportés dans la littérature dont quelques un, concernent particulièrement l'extraction



des huiles naturelles d'intérêt biologique à partir de matrices végétales et qui est l'intérêt essentiel de ce travail, particulièrement le procédé lui-même, les conditions opératoires adoptées, la compréhension des différents phénomènes qui peuvent être mis en jeu, etc. Plusieurs exemples rapportés dans la littérature peuvent être cités, comme l'extraction de l'huile du poivre noir [22, 23], où il a été montré que le taux d'extraction augmente avec une augmentation de la température à une pression de 25 MPa et diminue avec l'augmentation de la température à 10 MPa. Ce comportement pourrait être expliqué par l'apparition de ce qui est connu comme étant la pression de «cross-over» entre ces deux valeurs de pression (25 et 10 MPa), qui est caractérisé par deux effets concurrents, où à faible pression l'augmentation de la température influence négativement sur le taux d'extraction du fait de l'augmentation de la pression de vapeur de soluté et de la diminution de la masse volumique du solvant dont la variation est plus sensible, comparativement aux cas à hautes pressions. A mesure que la pression augmente l'effet négatif de l'augmentation de la température est amorti et donc le taux d'extraction augmente avec la masse volumique du solvant prenant le dessus sur la pression de vapeur du soluté de par un assez grand pouvoir solvant. Aussi l'extraction de l'huile de céleri [24] très riche en antioxydant avec des pressions de 10, 15 et 20 MPa, une température de 318 et 327 K, débit de solvant de 1.1 à 3.0 kg/h, et diamètres moyens des matériaux broyés allant de 0.21 à 0.49 mm, a montré que le taux d'extraction augmente lorsque la taille des grains diminue, augmentant ainsi la surface de contact solvant- soluté permettant à l'huile d'être plus accessible et donc diffuse plus facilement dans le solvant [24]. L'extraction de l'huile de cannelle [25] obtenue à partir de la feuille et de l'écorce est assez riche en antioxydants notamment en eugénol et en acétate d'eugényle qui sont des composés utilisés dans les industries aromatisantes et pharmaceutiques où il a été montré que le rendement en huile obtenue par cette méthode est 5 fois plus élevé que celui par distillation à la vapeur [25].

L'huile essentielle produite des bourgeons de fleurs séchés de clous de girofle [26] est largement utilisée dans le secteur pharmaceutique et alimentaire et est riche en agents antimicrobiens. L'extraction de cette huile de Clous de girofle par fluide supercritique a été comparée à l'huile essentielle obtenue par distillation à la vapeur en considérant à la fois la quantité et la qualité du produit. Le rendement en huile était plus élevé pour la distillation à la vapeur. En revanche, l'huile extraite en utilisant l'extraction par fluide supercritique contenait une quantité plus élevée du produit désiré à savoir d'eugénol et d'eugényle acétate [26].

De même dans l'extraction de l'huile de fenouil [27] l'extraction par CO<sub>2</sub>-SC à partir de graines de fenouil a donné un rendement plus élevé (10%) que la distillation à la vapeur (3%).

Le tableau ci-dessus, illustre quelques travaux effectués sur l'extraction des huiles à partir de Plante et d'Épice, d'intérêt alimentaire et pharmaceutique par fluide supercritique.

**Tableau.1.4.** Quelques travaux effectués sur l'extraction des huiles à partir de Plante et d'Épice, d'intérêt alimentaire et pharmaceutique par fluide supercritique.

Plantes/Épices	Paramètres du procédé	Rendement global d'extraction (% w/w)	Référence	Intérêt et propriétés
Poivre noir (Piper nigrum L.)	P = 15–30 MPa; T = 303–323 K	2.05	[22]	Sont utilisation est surtout connue dans le culinaire, mais pas que, il est antiseptique, aphrodisiaque, et tonique
	P = 9–15 MPa ; T = 313–323 K ; M = 1.0–3.0 kg/h ; dp = 0.175 mm	13.2	[28]	
	P = 16–26 MPa ; T=308–323 K ; V = 0.2–0.4 m <sup>3</sup> /h ; dp = 20–50	6.2	[23]	
Céleri (Apium graveolens L.)	P = 14–35 MPa; T = 313 K; M = 1.5 kg/h	6.0	[29]	dépuratives, diurétiques, toniques, utilisés dans le culinaire
	P = 22–25 MPa; T = 308–313 K; M = 1.5 kg/h	1.65	[24]	
Cannelle (Cinnamomum verum, synonym C. zeylanicum)	P = 9–12 MPa; T = 313–323 K; M = 6.0 kg/h; dp = 0.3–0.8 mm; W = 10.0 % (w/w)	0.78	[30]	antiseptique et antifongique, utilisés dans le culinaire
Clous de girofle (Syzygium aromaticum)	P = 8–20 MPa; T = 313–323 K; M = 0.6–1.2 kg/h; dp = 0.33–0.35 mm	19.0	[26]	antiseptiques et anesthésiques, utilisés dans le culinaire
	P = 10–30 MPa; T = 303–323 K	23.95	[31]	
Fenouil (Foeniculum vulgare Mill.)	P = 8.0–15.0 MPa; T = 313–330 K; M = 0.2 kg/h	5.5	[32]	antiseptiques
Le Genévrier (Juniperus communis L., family Cupressaceae)	P = 8–20 MPa; T = 313 K; M = 0.2 kg/h; dp = 0.25–0.40 mm	0.65–4.0	[18] [33]	a des propriétés antirhumatismales, carminatives, antiseptiques, diurétiques antifongiques et antioxydantes
La Lavande (Lavandula angustifolia)	P = 8–12 MPa; T = 308–333 K	4.9	[34]	propriétés antispasmodiques, sédatives et diurétiques, antiseptique et bactéricide, utilisé aussi dans la parfumerie et culinaire.

Origon ( <i>Origanum majorana</i> L.)	P = 45 MPa; T = 323 K; M = 7.0 kg/h	3.8	[35]	propriétés antiseptiques
Paprika ou Poivre rouge ( <i>Capsicum annum</i> L.)	P = 10–40 MPa; T = 308–328 K	11.5	[36]	Utilisés dans le culinaire
	P = 32–54 MPa; T = 313 K; v = 2.052–4.5 m/h; dp = 0.273–3.90 mm; W = 4.0 % (w/w)	56.0	[37]	
Safran ( <i>Carthamus tinctorius</i> L.)	P = 22–28 MPa; T = 308–333 K; M = 0.98–3.74 kg/h; dp = 0.35–0.85 mm	28.0	[38]	Utilisés dans le culinaire et la cosmétique
Curcumin ( <i>Curcuma longa</i> L.)	P = 30 MPa; T = 303 K; M = 0.147–0.169 kg/h; W = 66.7 % (w/w)	8.0	[39]	antimicrobien, antioxydant, anti-inflammatoire, culinaire
La Vanille	P = 10–13 MPa; T = 306–309 K; M = 2–62 g CO <sub>2</sub> /g	–	[40]	Propriété stimulant le système nerveux, contre les rhumatismes, Utilisés dans le culinaire et la cosmétique

(P : pression ; T : température ; M, V : débit du solvant ; dp : diamètre moyen des particules broyé ; V : vitesse supercritique du solvant ; W : teneur en humidité.)

La principale application des fluides supercritiques concernant ce travail de recherche portent donc sur l'extraction d'huiles par CO<sub>2</sub> supercritique, et particulièrement sur l'extraction de deux types d'huiles végétales locales, à savoir le fenugrec et l'argan présentés dans la partie qui suit.

### 1.3 Présentation des plantes

La demande sur le marché des plantes à usage aromatique et médicinal est de plus en plus croissante, étant donné que ces dernières renferment des métabolites intervenant dans l'ensemble des réactions enzymatiques ou biochimiques ayant lieu dans l'organisme. Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'une stratégie et dynamique nationales pour un développement durable des ressources naturelles. Ainsi, il a paru judicieux de choisir pour cette étude des plantes locales peu étudiées et s'avérant prometteuses. Cependant, même pour les plantes largement étudiées, une approche différente pourrait mener à des résultats nouveaux comme c'est le cas pour l'extraction supercritique.

Les matières premières étudiées concernent deux plantes aromatiques et médicinales de grande valeur ajoutée, à savoir: le fenugrec (*Trigonelle foenum-graecum* L.) et l'argan

(*Argania spinosa* L.). Une synthèse des connaissances bibliographiques à la fois botaniques et phytochimiques de ces plantes est présentée dans ce qui suit.

### 1.3.1 Argan (الأركان) *Argania spinosa* (L.)

#### 1.3.1a Historique

L'essentiel des informations collectées à ce sujet se rapportent à l'arganier marocain. Très peu de données existent sur l'arganier algérien (pour ne pas dire aucune) à cause sans doute du manque d'intérêt qui reste très limité dans notre pays. D'après les résultats de la recherche bibliographique entreprise sur le sujet, il est probable que l'arganier soit connu depuis des millions d'années. Cependant les premières informations rapportées sur l'arganier ont été signalées par les géographes et médecins arabes qui ont sillonné la région du Maghreb. Parmi eux, le médecin égyptien Ibn Al Baytar qui a décrit [41], dès 1219, dans son ouvrage intitulé « Traité des simples », l'arbre et la technique d'extraction de l'huile par les autochtones [41].

Hassan El Wazzam Léon l'Africain (1515), évoqua l'existence d'arbres épineux produisant un fruit dénommé « Argan » à partir duquel est extraite une huile servant pour l'alimentation et l'éclairage [41].

De même certaines sources indiquent que les Phéniciens ont connu l'arbre et l'ont exploité pour en extraire ses huiles (particulièrement dans la région d'Essaouira au Maroc) [42]. En 1888, Cotton isola un principe actif à partir du tourteau du fruit de l'arbre et l'identifia comme un mélange de saponines, l'appelant arganine [41, 42].

En 1965, Monnier, ingénieur des eaux et forêts, montra déjà que l'exploitation abusive et le défrichement sont les deux principaux dangers qui menacent l'arganier [43].

Actuellement l'arganier au Maroc couvre plusieurs milliers d'hectares. Vu l'intérêt qu'il présente sur le plan écologique et économique, certains pays l'ont introduit pour enrichir leur patrimoine forestier. Parmi ces pays on peut citer : la Hollande (1697), l'Angleterre (1711), la France (1852), les Etats Unis (1927) et actuellement la Tunisie, la Libye (Golfe de Syrte) et même la Palestine occupée (Israël) tentent de l'introduire [41].

#### 1.3.1b Présentation et description botanique

Le genre *Argania spinosa* (L.) appartient à la famille tropicale et subtropicale des sapotacées qui compte une cinquantaine de genres et plus de 600 espèces [41]. Nom vulgaire: Argan (anglais), Arganier (français). C'est un arbre endémique du Maroc, où il occupe la

troisième place à l'échelle nationale après le chêne vert et le thuya [43]. C'est un arbre qui peut vivre jusqu'à 250 ans. Il est de grande taille (pouvant dépasser les 8 à 10 m de hauteur) à tronc court avec une grande couronne.

L'arbre est particulièrement résistant aux conditions sèches. Il peut en effet supporter des températures allant de 3 à 50°C, et se contenter d'une pluviométrie très faible. L'arganier possède un bois très dur et lourd avec une écorce rugueuse craquelée. Il possède aussi des feuilles d'un vert plus clair dessous que dessus. La foliation de l'arganier débute en octobre après les premières pluies, de Mai à fin Juin, la floraison atteint son maximum, et les fruits



**Figure.1.6.** L'arbre, le fruit et l'amande de l'arganier

apparaissent au bout de 9 mois, la récolte se fait à partir du mois de septembre. Les fruits se peut montrer différentes formes: ovale, arrondie, fuseau, court, globuleux et de types intermédiaires, de couleur verte jaunâtre et ayant des calibres variés (2.5 à 4 cm de long

contre 1.40 à 2cm de large), renfermant quelques graines unies similaires à des amandes, riches en huiles [44].

### 1.3.1c Répartition géographique

L'arganier peut être considéré comme spécifique au sud-ouest du Maroc et s'étalant sur quelques régions tels que Essaouira, Agadir, Tiznit et Taroudant. En Algérie les quelques colonies d'arganier restantes sont localisées dans la région de Hamada de Tindouf, plus précisément le long des berges des oueds et de ses affluents.

Il existe aussi quelques essais réussis de développement de cet arbre dans de nombreuses régions du pays comme Stidia (Wilaya de Mostaganem), de Chlef, de Sig (Mascara) et de l'INA d'El Harrach [45].

### 1.3.1d Composition chimique

La spécificité de l'arganier est dans la nature d'huile extraite de l'amande qui représente plus de 50 % de son poids. L'extraction de l'huile d'argan est réalisée par plusieurs procédés, mais même jusqu'à présent le plus utilisé est celui traditionnel et artisanal, bien qu'il soit mécanisé progressivement.

La composition chimique de l'huile d'argan, comme toutes les huiles, est caractérisée par une fraction saponifiable de 99 % [46].

- **La fraction saponifiable (99%)** : est composée essentiellement de deux constituants: les acides gras (90-96%), confirmant ce qui fût identifié dans la caractérisation et l'analyse de l'huile obtenue dans ce travail, et les triglycérides (4-10%),
- **La fraction insaponifiable (1%)** : elle comprend de nombreux constituants mineurs à fractions diverses: des hydrocarbures et des carotènes (37 %), des tocophérols (7 %), des alcools triterpéniques (20 %), des méthyl-stérols et stérols (20 %) et des xanthophylles (6 %) [46].

### 1.3.1e Les vertus de l'huile d'argan

L'huile d'argan est assez utilisée tout en étant caractérisée par une grande valeur ajoutée dû à ses qualités et vertus d'ordre divers : nutritionnel, biologique, diététique, cosmétique, etc. Elle est considérée parmi les peu nombreuses huiles riches en acides gras essentiels insaturés (plus de 80 %), principalement l'acide oléique (Oméga-9) et linoléique (Oméga-6), avec des proportions de 45 et 35 %, respectivement. Ces deux acides gras donnent à l'huile d'argan des propriétés hydratantes, nutritives et protectrices, idéales sur les

peaux sèches et fragiles, retardant le vieillissement de la peau et l'apparition de rides [47], ce qui a interpellé la médecine quant à leur effet pour traiter la maladie coronaire du cœur, les athéroscléroses, les risques des inflammations et du cancer [45].

### **1.3.1f Utilisations de l'huile d'argan**

L'huile d'Argan est utilisée à des fins diverses et dans plusieurs domaines, du fait de ses intérêts alimentaires, diététiques, pharmaceutiques et cosmétiques.

- ***Cosmétologie***

L'huile destinée à l'usage cosmétique est extraite généralement d'amandes non torréfiées. Elle est d'un grand intérêt pour les laboratoires de cosmétiques, grâce à sa composition exceptionnelle et ses diverses propriétés très bénéfiques pour des traitements de la peau. En effet elle est utilisée pour des soins corporels et capillaires, redynamisant la peau, l'hydratant et agissant contre son dessèchement et donc son vieillissement. Elle peut être utilisée pour différents types de peaux surtout pour leur régénération durant le sommeil[41]. L'activité cosmétologique de l'huile d'argan est probablement liée à sa forte teneur en acides gras insaturés et en agents antioxydants.

L'huile d'argan a aussi montré des effets très positifs en effectuant des massages au niveau des articulations, atténuant des douleurs rhumatismales. Elle permet aussi de redonner aux cheveux éclat et brillance.

- ***Médecine traditionnelle***

C'est depuis très longtemps, en fait depuis l'antiquité, que l'huile d'argan est utilisée en médecine traditionnelle pour le soin de certaines maladies dermatiques telles que l'eczéma, l'acné juvénile, les gerçures, les brûlures et la teigne. L'huile est également utilisée pour les soins des cheveux secs, du cuir chevelu et aussi pour les ongles cassants [47]. Elle sert aussi dans la désinfection des blessures. C'est une huile qui nourrit, hydrate, active et régénère la peau [47].

L'huile d'argan, vu sa richesse en plusieurs composés, constitue une source diététique de grande importance. Ces composés ont des propriétés antioxydantes, antiprolifératives et anti-inflammatoires et des effets sur cancer de la prostate [46].

L'huile d'Argan est riche en acides gras insaturés plus de 80 %. Les acides oléique et linoléique sont majoritaires. Ils confèrent à l'huile de très bonnes qualités diététiques. Ils sont des précurseurs des hormones tels les prostaglandines. Ces dernières sont les régulateurs fondamentaux de différentes activités cellulaires.

Sa teneur en acide oléique rend cette huile particulièrement intéressante dans la régulation du cholestérol. Des études en cours semblent montrer que la consommation de deux cuillérées à soupe par jour d'huile d'Argan pendant un mois pourrait réduire considérablement le taux de cholestérol sanguin [47].

- **Alimentation et diététique**

L'huile d'argan alimentaire est produite à partir d'amandes torréfiées, L'intérêt alimentaire de l'huile d'argan repose en partie sur sa très forte teneur en acides gras insaturés dont l'impact positif sur la santé humaine est bien connu. Les acides gras rencontrés dans l'huile d'argan appartiennent à la série dite des "oméga-6", dont la distribution, comparée aux "oméga-3", est primordiale pour de nombreux processus physiologiques.

La consommation régulière d'huile d'argan constitue donc une source privilégiée en acides gras essentiels (acide linoléique en particulier) et produit des effets particulièrement bénéfiques au niveau cardiovasculaire en diminuant le taux de cholestérol circulant.

La consommation d'huile d'argan prévient donc l'athérosclérose. En plus des bénéfices dans le domaine cosmétologique, la forte teneur en agents anti oxydants (tocophérols, polyphénols) et phytostérols de l'huile d'argan alimentaire est aussi une source de bienfaits. La faible teneur observée pour certains de ces composés explique que l'implication de chacune de ces familles dans l'amélioration de l'état de santé général des consommateurs soit encore à l'étude. Cependant, l'idée de leur participation générale est largement acceptée.

C'est la raison pour laquelle l'huile d'argan est fréquemment classée parmi les nutraceutiques (ou aliments fonctionnels), familles de composés alimentaires dont la consommation régulière procure une amélioration générale de l'état de santé des consommateurs [48].

### 1.3.2 Fenugrec (حلبة) *Trigonelle foenum-gracecum* L.

#### 1.3.2a Historique

Le fenugrec est originaire de l'Afrique du nord, du moyen orient et de l'Inde, puis s'est largement répandu autour du bassin méditerranéen. En Chine le fenugrec est cultivé depuis plusieurs milliers d'années, les égyptiens utilisaient déjà le fenugrec il y a plus de 15 siècles pour purifier l'air des lieux de cultes, des habitations, ainsi que pour embaumer les momies. Une fois importé en Asie, le fenugrec a été traditionnellement utilisé en médecine Ayurvédique et médecine Chinoise (qui sont les deux plus anciennes médecines au monde) pour fortifier les convalescents, combattre le diabète, les inflammations musculaires, les rhumatismes et diminuer les infections et congestions des voies respiratoires. Néanmoins bons nombres d'usages médicaux ancestraux du fenugrec ont été oubliés au cours du temps [49, 50].



### 1.3.2b Présentation et description botanique

Le Fenugrec est une plante herbacée annuelle de la famille de fabacées, originaire du Moyen-Orient et de l'Inde. Ses feuilles sont composées de trois folioles ovales similaires à celles



**Figure. I.7.** la plante de fenugrec, graines de fenugrec

du trèfle. Elle peut atteindre 60 cm de haut. Ses fleurs, d'un blanc jaunâtre, donnent des gousses renfermant de 10 à 20 graines anguleuses de couleur brune claire dégageant une forte odeur caractéristique [49]. C'est aussi une légumineuse dont on mange les feuilles en salade et les graines comme épice dont la saveur amère rappelle le céleri.

### 1.3.2c Répartition géographique

Le fenugrec est originaire du bassin méditerranéen. Il supporte les terres légères, mais redoute les sols lourds et acides. Cette espèce n'est pas exigeante en eau et la plante s'adapte parfaitement aux conditions climatiques de l'Algérie. On la rencontre beaucoup plus dans les oasis du Sahara, exposée pendant de longues journées aux intensités lumineuses.

Elle est sensible à l'excès d'humidité et au froid où à une température de 0°C, il y a rougissement des feuilles mais elle supporte les courtes gelées [51].

### 1.3.2d Composition chimique

La graine de fenugrec est une épice très riche d'une grande quantité de protéines (plus de 30% selon la qualité de la graine, et des lipides (20%), des glucides (10%), mais aussi en antioxydants, en vitamines et en minéraux, très nourrissant. Le fenugrec contient de bonnes quantités de phosphore, fer, soufre, magnésium, calcium, mais aussi des vitamines A, B1, C, de l'acide nicotinique, des alcaloïdes, ainsi que des flavonoïdes.[49-51].

### 1.3.2e Vertus et utilisation du Fenugrec

C'est une plante qui favorise l'anabolisme, c'est-à-dire l'ensemble des réactions physico-chimiques, comprenant des phénomènes de synthèse des protéines, des graisses et des sucres, qui permettent d'augmenter le tonus et le dynamisme d'un organisme. Cette action anabolisante et tonique est due à la sapogénine, substance utilisée autrefois pour la préparation de la cortisone. Elle est donc utilisée par les sportifs qui cherchent à accroître rapidement leur masse et leur volume musculaires. Le fenugrec stimule l'appétit chez les personnes souffrant d'anorexie, il agit sur les amaigrissements involontaires dus aux troubles métaboliques et les états de faiblesse en régulant les sécrétions, ce qui permet la prise de poids. Le fenugrec est aussi galactogène, c'est-à-dire stimule la sécrétion lactée. La graine de fenugrec est hypoglycémiant, elle fait baisser le taux de sucre circulant dans le sang. L'hydroxyméthiomine est un dérivé d'acide aminé le plus représenté dans la graine et l'huile qui favorise l'utilisation active du glucose par les cellules de l'organisme. Ce glucose, en excès, va être métabolisé et dégradé rapidement et en quantité. Le fenugrec agit par son action régulatrice sur les sécrétions pancréatiques, et donc sur le taux d'insuline. Il est conseillé dans les traitements de diabète, léger, non insulino-dépendant [51].

Dans la pharmacopée traditionnelle, en Europe, la graine de fenugrec est traditionnellement utilisée par voie orale pour faciliter la prise de poids et par voie externe comme émollient sous forme de cataplasme dans le traitement des inflammations locales: furoncles, abcès, durillons et eczémas[49]. En médecine populaire, ces graines sont utilisées par voie interne comme émollient dans les inflammations des voies respiratoires supérieures, comme fortifiant et pour favoriser la digestion. La médecine traditionnelle attribue à la drogue des propriétés hypoglycémiantes et galactagogues [49].

### 1.4 Conclusion

Ce premier chapitre a montré que l'extraction avec un fluide supercritique tel que le CO<sub>2</sub> est une alternative à l'utilisation des solvants chimiques, ou le CO<sub>2</sub> supercritique a été utilisée pour l'extraction et la séparation des produits naturels à haute valeur ajoutée, au voisinage du point critique. Cette revue a permis d'illustrer les propriétés des fluides supercritiques et surtout leurs exploitations dans le procédé d'extraction, elle a montré que le pouvoir solvant du CO<sub>2</sub>-SC est sensible aux variations de température et de pression. La séparation des extraits et du solvant est très facile et se réalise tout simplement en diminuant la pression où par une simple dépressurisation, le CO<sub>2</sub> redevient alors à l'état gazeux libérant ainsi un extrait pure.

La revue a été axée particulièrement sur deux plantes locales algériennes : le fenugrec et l'argan. Actuellement les substances naturelles connaissent un intérêt croissant pour des applications dans de nombreux produits de consommation, particulièrement par rapport à leurs vertus naturelles justifiant le choix de les considérer dans cette étude.

## *CHAPITRE II.*

### *Etude Expérimental*

## Chapitre II.

# Etude expérimentale

### 2.1. Introduction

La revue bibliographique présentée dans le chapitre précédent concernant le procédé d'extraction supercritique a clairement permis d'identifier les paramètres qui contrôlent le processus ( $\rho, \mu, D_e$ ). Ceci a contribué à la réalisation de la présente étude expérimentale qui concerne particulièrement l'extraction des huiles à partir des plantes de fenugrec et d'argan, par le biais du dioxyde de carbone à l'état supercritique.

Par conséquent le présent chapitre est une présentation de toutes les étapes de l'étude expérimentale menée visant principalement quatre points: l'évaluation du rendement d'extraction en huile, le suivi de la cinétique d'extraction, l'estimation de la solubilité des huiles dans le CO<sub>2</sub> supercritique et enfin, la caractérisation et l'analyse des huiles obtenues.

Des machines d'extraction à fluide supercritique, précisément du CO<sub>2</sub> à l'état supercritique du laboratoire de l'ingénierie des procédés de l'environnement (LIPE) et aussi du laboratoire (M2P2) ont permis l'obtention des huiles à partir de la matière végétale sèche consistant séparément en des graines de fenugrec et d'amande du fruit d'arganier, respectivement.

Les quantités d'huile obtenues ont permis de calculer les rendements d'extraction qui sont définis comme étant le pourcentage (%) en huile obtenue par rapport à la matière végétale sèche initiale soumise à l'extraction dans le cas du fenugrec et le suivi de la perte en masse dans l'extracteur dans le cas de l'argan.

Une attention particulière a été accordée à l'étude de la cinétique d'extraction qui a permis l'étude de l'évolution du processus avec le temps ainsi que l'influence de certains paramètres opératoires. Ceci a permis d'optimiser le temps après lequel il n'est plus rentable de poursuivre l'extraction, d'où la préservation de la machine.

## 2.2 Matériaux et Méthodes

### 2.2.1 Matières végétales

Les caractéristiques des matières végétales utilisées dans cette étude sont données par le tableau suivant:

**Tableau .2.1.** Caractéristiques des plantes étudiées

plante	Famille	Origine	Région de récolte	Mois de récolte	Organe
Fenugrec ( <i>Trigonella foenum graecum</i> L.)	Fabaceae	Moyen-Orient	Biskra	Aout 2014	grains
Argon ( <i>Argania spinosa</i> L.)	Sapotaceae	Maroc	Tindouf	septembre 2014	Fruit (amande)

### 2.2.2 Traitement de la matrice solide

#### 2.2.2a Broyage et granulométrie

Avant extraction, la matière végétale doit subir un prétraitement consistant particulièrement en un broyage afin d'obtenir une grande surface d'échange et ainsi améliorer le taux de transfert de la phase solide vers la phase fluide et donc du rendement d'extraction de l'huile extraite.

Le broyage de la matière végétale a été réalisé dans un moulin à café ordinaire et homogénéisé à des conditions identiques en fixant un temps de broyage égal à 20 secondes. La masse broyée obtenue a été passée sur un tamiseur muni de tamis avec des ouvertures de mailles décroissantes. Les tailles moyennes retenues ont été de 0.5, 0.75 et 1mm pour le fenugrec et de 1mm pour l'argan.

### 2.2.2b Teneur en eau ( $T_H$ )

Un échantillon de la matière végétale à été placé dans une étuve vide à 105°C, pendant 24 heures afin de mesurer la teneur en eau  $T_H$  de chacun des grains de fenugrec et d'argan broyés.

La teneur en eau à été calculée selon la formule suivante :

$$T_H = \left( \frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

$T_H$  : Teneur en eau en base séchée (%).

$m_i$  : Masse initiale de l'échantillon à sécher (g).

$m_f$  : Masse finale de l'échantillon après séchage (g).

### 2.2.2c Stockage et conservation

La matière végétale nécessite d'être stockée et bien conservée avant son utilisation, dans le but de garder toutes ses propriétés et la protéger de l'humidité et ainsi garder une teneur en eau constante, étant donné que l'étude s'étale dans le temps, pendant une période plus au moins longue, d'où l'intérêt éventuel de son stockage.

Pour cela l'ensemble de la matière végétale est mis dans une enceinte fermée (une grande boîte en plastique étanche contenant des sacs de bille de gel de silice gel comme absorbant d'humidité. Pour les 4kg de grains de fenugrec ce type de conservation s'est avéré suffisant. Pour l'argan, le fruit (l'amande) a été congelé sous vide dans un congélateur à moins de 0°C, cette technique étant la plus utilisée pour la conservation, notamment pour les fruits et plantes destinés à l'industrie agroalimentaire.

Aussi la maîtrise des facteurs de conservation avant et après extraction en congelant sous vide les extraits obtenus, est une condition nécessaire pour optimiser et préserver la qualité des huiles extraites.

**Tableau. 2.2.** Récapitulatif du traitement de la matière végétal

	Fenugrec	Argan
Stockage et conservation	Boîte étanche avec gel de silice	Congélation sous vide a moins 0°C
Granulométries (mm)	0.5, 0.75, 1	1
$T_H$ (%)	7.32	5.01

## **2.3 Dispositif expérimental**

### **2.3.1 Principe de l'extraction supercritique**

Elle consiste à faire circuler du CO<sub>2</sub> supercritique stocké au préalable dans une bouteille à l'état gazeux ou liquide. Ce dernier est refroidi à une température entre 0 et 4°C, à l'aide d'un échangeur froid afin de le liquéfier et le pomper à l'aide d'une pompe à haute pression, à travers une matière (matrice solide) dans l'extracteur maintenu à la température opératoire désirée. Après un certain temps de contact une décompression est opérée permettant la séparation de l'extrait et du CO<sub>2</sub> dans les séparateurs. A la dépressurisation, le CO<sub>2</sub> est libéré sous forme gazeuse (ré-exploitable) et le composé ciblé sous forme liquide est pesé puis conservé à froid prêt pour être analysé.

### **2.3.2 Choix des conditions opératoires**

L'analyse bibliographique a permis de cerner les conditions opératoires susceptibles de conduire à l'extraction des huiles étudiées, particulièrement un intervalle de pression allant de 100 à 400 bar et un intervalle de température de 35 à 55°C.

Ces conditions opératoires servent de base pour l'étude de l'extraction des huiles végétales mais sont appliquées prenant aussi en considération les limitations techniques du matériel disponible.

### **2.3.3 Description et mise en opération des installations**

#### **2.3.3a Description des installations**

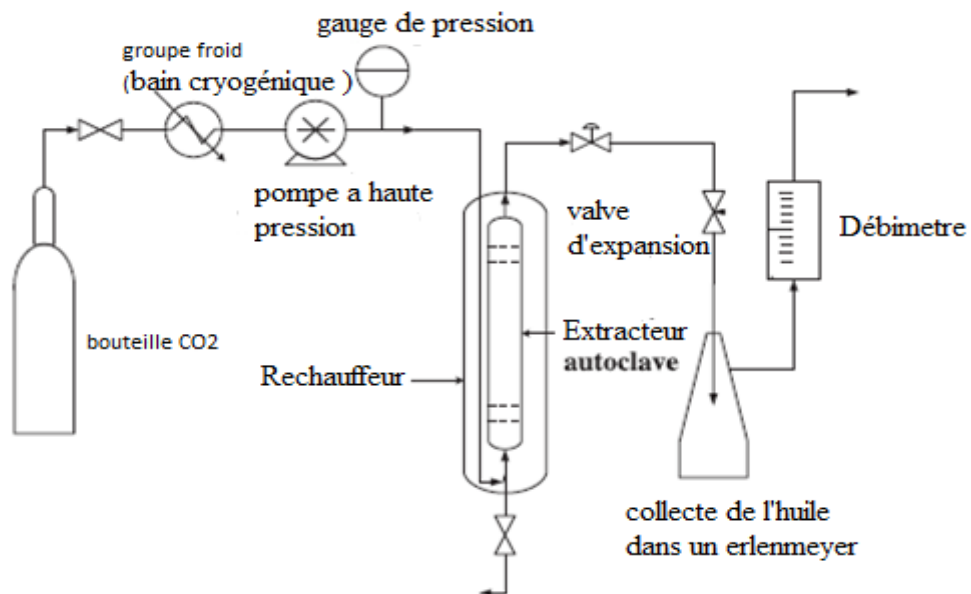
Deux types de machines en acier inoxydable d'échelle pilote, toutes les deux conçues et fournies par Separex (Champigneulle, France) ont été utilisées dans le présent travail. La première se trouvant au sein du laboratoire M2P2 de l'université Aix-Marseille, France a été utilisée pour l'extraction de l'huile d'argan. Son avantage est qu'elle dispose de paniers pour des capacités réduites de 5, 10 et 20 cm<sup>3</sup> mais son désavantage est la pression de travail et le débit massique de la pompe qui ne peuvent pas dépasser des valeurs maximales de 400 bar et de 0.5 kg / heure de dioxyde de carbone, respectivement.

Par contre la seconde acquise par le laboratoire de l'ingénierie des procédés de l'environnement (LIPE) de l'université Constantine 3 Algérie en 2012, a été utilisée pour l'extraction de l'huile à partir de grains du fenugrec. Son inconvénient est la grande capacité de son autoclave d'extraction de capacité de 2000 cm<sup>3</sup> nécessitant ainsi plus de matière, mais ses avantages résident dans la grande pression de 700 bar qui peut être atteinte ainsi que le débit massique de CO<sub>2</sub> pouvant aller jusqu'à une valeur maximale de 15kg/heure. Elle est

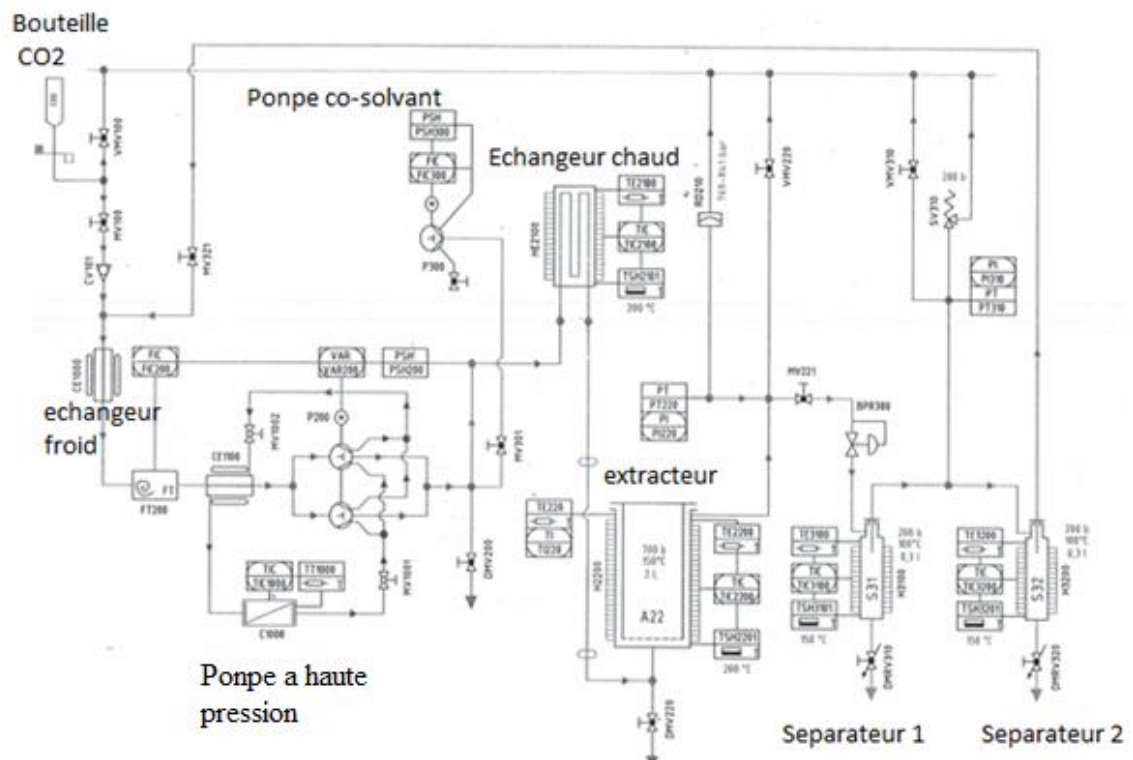


munie de deux séparateurs en série, avec contrôle de pression pouvant atteindre 200 bar et un contrôle thermostaté de la température.

Au cours de cette étude, les deux installations utilisées ont été opérées en mode dynamique, avec une alimentation continue en CO<sub>2</sub> dans l'extracteur. Ce dernier est maintenu obligatoirement à une pression constante ( $\pm 10$ bar) grâce à un réglage minutieux et délicat des vannes de contrôle. Les deux figures suivantes montrent les deux machines utilisées.



**Figure.2.1.** (pilote n°1) équipement d'extraction supercritique utilisé pour l'extraction d'huile d'argan, SEPAREX Aix- Marseille France.



**Figure. 2.2.** (pilote 2) équipement d'extraction supercritique utilisé pour l'extraction de l'huile de fenugrec, SEPAREX Constantine Algérie.

Les extractions de l'huile d'argan et de fenugrec ont eu lieu toutes les deux à des températures variant entre 35 et 55°C et des pressions allant de 100 à 400 bars, maintenues grâce à des sondes de température et liée a un bain thermostaté (1<sup>ère</sup> installation) ou un échangeur de froid (2<sup>ème</sup> installation) qui agissent sur la température, et à une pompe à haute pression qui permet d'atteindre la pression de l'extraction.

Dans la première installation, la séparation (CO<sub>2</sub>/ Huile d'argan extrait) a lieu dans un Erlenmeyer considéré comme un séparateur à température ambiante. L'huile est ainsi récupérée et le CO<sub>2</sub> est évacué vers l'atmosphère.

Dans la seconde installation, la séparation (CO<sub>2</sub>/ huile de fenugrec extrait) a lieu dans deux séparateurs disposés en série et maintenus tous deux à une température de 25°C. L'huile est récupérée et le CO<sub>2</sub> est recyclé vers l'alimentation en CO<sub>2</sub>.

### **2.3.3b Principe et mise en fonctionnement**

Les pilotes sont munis chacun d'une bouteille de CO<sub>2</sub> qui alimente selon la machine, les paniers ou l'autoclave d'extraction renfermant la matrice solide. Le CO<sub>2</sub> est refroidi par un bain cryogénique dans le 1<sup>er</sup> pilote et un échangeur froid au dessous de 0°C dans le 2<sup>ème</sup> pilote pour faciliter sa liquéfaction à sa sortie de la bouteille. Il est pompé à l'aide d'une pompe à haute pression afin de le véhiculer dans les conduites jusqu'à l'extracteur où la consigne de température opératoire a été déjà donnée pour qu'il soit à l'état supercritique dès que la pression aura dépassé 72 bar.

Le remplissage se poursuit jusqu'à ce que la pression de travail soit atteinte. Après un temps de contacte fixé à 20min pour l'argan et 30min pour le fenugrec, la vanne entre l'extracteur et le ou les séparateurs est ouverte et est ajustée afin de maintenir la pression opératoire à la valeur désirée. Un réglage minutieux entre le pompage du CO<sub>2</sub>, l'affichage du débitmètre (pilote 1) ou l'affichage de la pression dans l'extracteur et les séparateurs (pilote 2) et la récupération de l'extrait en fin de processus, doit être adopté et est nécessaire pour accomplir une bonne expérience avec des résultats valides. Les temps d'extraction sont de deux heures a deux heures et demi dans le cas de l'argan et de quatre heures a quatre demi dans le cas du fenugrec, les pertes en masses dans l'autoclave est mesuré toutes les 20min et les extraits sont récupérés toutes les 30min et pesées à l'aide d'une balance analytique après désorption du CO<sub>2</sub> pour les huiles d'argan et de fenugrec, respectivement. Enfin le CO<sub>2</sub> est détendu et est évacué de l'extracteur pour être recyclé dans le cas du fenugrec et évacué à l'aire libre dans le cas de l'argan.

Le protocole de mise en fonctionnement des pilotes de l'extraction en mode dynamique est assez difficile et délicat, compte tenu des paramètres opératoires nécessitant des ajustements et des contrôles. Pour cela des étapes doivent être suivies et sont comme suit:

- Mise en fonctionnement du groupe froid, préparation de l'échantillon et son placement dans l'extracteur qui doit être bien fermé en positionnant des frités avec la face lisse vers l'intérieur;
- Vérification de la fermeture de toutes les vannes, mise en fonctionnement des différents capteurs, réglage des consignes de température et de débit;
- Ouverture de la bouteille de CO<sub>2</sub>, pompage après ouverture de la vanne vers l'extracteur, ajustage de la pression opératoire dans l'extracteur et de l'ouverture vers les séparateurs pour assurer l'équilibre et maintien de la pression opératoire, fixation d'un temps de contact avant la récupération des premières gouttes d'extrait.
- Fin de l'expérience, arrêt du pompage, fermeture de la bouteille de CO<sub>2</sub>, dépressurisation de tout le circuit de conduites, extracteur et séparateurs compris à l'aide des vannes de sortie, et suivi de cette dépressurisation par les afficheurs de pression jusqu'à une valeur nulle, éteinte des consignes de température, nettoyage du réceptacle hors de l'extracteur.
- Rinçage par CO<sub>2</sub>-SC (extracteur vide) pour nettoyage de l'équipement et élimination de résidus issus de l'expérience précédente, enfin, éteinte de la machine;

### 2.3.3c Rendement d'extraction

Le rendement d'extraction de l'huile essentielle à été calculé selon la relation suivante :

$$R (\%) = \frac{m_{\text{extraite}}}{(m_{\text{initial}} - T_H)} \times 100 \quad (2)$$

Avec

$m_{\text{extraite}}$  : - Masse de l'huile de fenugrec extraite cumulée (g).

- Perte en masse cumulée dans l'extracteur en huile d'argan (g).

$m_{\text{initial}}$  : Masse initiale de matière végétale introduite dans l'extracteur (g).

$T_H$  : Teneur en eau .

## 2.4. Développement et suivi expérimental

Pour chaque essai expérimental, environ 200g de fenugrec et 1g d'argan broyés sont introduits dans l'autoclave fermé aux extrémités par des frittés pour éviter d'avoir des déperditions de la matière végétale. Il est placé dans l'extracteur et le protocole expérimental de mise en fonctionnement décrit ci-dessus pour les deux types de machines est rigoureusement suivi.

Les expériences effectuées dans chaque cas sont organisées et présentées dans les tableaux ci-dessous. Elles serviront pour la construction du plan d'expérience qui sera présenté en détail dans le chapitre suivant concernant la partie optimisation expérimentale.

**Tableau. 2.3.** conditions opératoires pour l'extraction de l'huile d'argan (Débit  $CO_2$ : 252g/h,  $T_H$ : 5.01%).

Expérience N°	Pression (bar)	Temperature (K)
1	100	308.15
2	100	318.15
3	100	328.15
4	250	318.15
5	250	308.15
6	250	328.15
7	400	308.15
8	400	318.15
9	400	328.15

**Tableau. 2.4.** conditions opératoires pour l'extraction de l'huile De fenugrec(Débit  $CO_2$ : 50g/min,  $T_H$ : 7.32%).

Expérience N°	Pression (bar)	Température (K)	Granulométries (mm)
1	250	318.15	0.75
2	400	318.15	0.5
3	100	328.15	0.75
4	250	328.15	0.5
5	400	328.15	0.75
6	400	308.15	0.75
7	400	318.15	1
8	250	308.15	0.5
9	250	328.15	1
10	100	318.15	1
11	100	318.15	0.5
12	100	308.15	0.75
13	250	308.15	1
14	250	318.15	0.75
15	250	318.15	0.75

### 2.4.1. Caractérisation des échantillons

#### 2.4.1a Analyse de l'huile de fenugrec par CPG –SM

Les analyses des extraits d'huiles de fenugrec en été effectuées au centre d'études des procédés chimiques du Québec du collège de Maisonneuve (Canada), utilisant un appareil de chromatographie en phase gazeuse Shimadzu GC-17A couplé à un spectromètre de masse Shimadzu QP-2000. Les conditions chromatographiques utilisées sont indiquées dans le tableau. 2.5.

**Tableau. 2.5.** Conditions chromatographiques utilisées pour analyser les huiles extraites

Colonne	DB5 MS 30m x 0.25 mm, 0.25 $\mu$ m
Température injecteur	220°C
débit hélium	1.0 ml/min
Gradient de température	60°C à l'entrée initiale De 60 a 246°C avec un pas de 3°C/min 246°C durant 21 min
Temps analyse	83 minutes
Paramètres MS	3 à 83 min : m/z=45 à m/z=400 Scan speed : 1000
Volume d'injection	0.5 $\mu$ l

Les huiles de fenugrec sont diluées dans de l'acétone afin d'avoir une concentration en huile essentielle de 2 g/l. Les différents composés de l'huile de fenugrec ont été identifiés avec la base de données du professeur Adams. En effet, les composés des huiles sont des molécules très similaires en structure. En utilisant seulement la base de données NIST du GC, il est très difficile d'identifier correctement tous les composés des huiles extraites. La base de données d'Adams a tous les spectres de masses des molécules présentes dans les huiles, ainsi que les temps de rétention de ces molécules avec une méthode GC appliquée sur une colonne DB5-MS (voir les conditions opératoires dans le tableau 2.5).

En suivant cette méthode GC, la base de données peut identifier les composés de l'huile de fenugrec en utilisant les spectres de masse et les temps de rétention. Le tableau suivant regroupe les extrait d'huile de fenugrec soumis à l'analyse par GC-MS.

**Tableau. 2.6.** Extrait d'huile de fenugrec soumis à l'analyse par GC-MS.

Échantillon n°	Conditions extraction supercritique
1	250 bars – 55°C – granulométrie : 0.5 µm
2	400 bars – 55°C – granulométrie : 0.75 µm
3	400 bars – 45°C – granulométrie : 0.5 µm
4	100 bars – 35°C – granulométrie : 0.75 µm
5	250 bars – 45°C – granulométrie : 0.75 µm
6	250 bars – 55°C – granulométrie : 1.0 µm
7	400 bars – 35°C – granulométrie : 0.75 µm
8	100 bars – 55°C – granulométrie : 0.75 µm

#### 2.4.1.b. Analyse de l'huile d'argan par CPG –SM

Les analyses des extraits d'huiles d'argan en été effectués par GCMS par le laboratoire Eurofins France, soumis à notre demande par le laboratoire de procédés propres M2P2, Aix en Provence, France.

Les analyses de ces extraits d'huile ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un Spectrométrie de masse, sur colonne (HP5MS, 30 m × 0,25 mm x 0,25 µm), avec un volume d'injection de 1µl, une Température Inj 230C°, un débit de 1 ml / min (en utilisant du H<sub>2</sub> gaz). Les extraits analysés sont ceux qui ont été les plus abondants en termes de quantité.

**Tableau. 2.7.** Extrait d'huile d'argan soumis à l'analyse par GC-MS.

Échantillon n°	Condition d'extraction supercritique
1	250 bar, 35C°, 1mm
2	250 bar, 55C°, 1mm
3	400 bar, 55C°, 1mm



## 2.5. Résultat et discussions

Tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés dans ce qui suit.

### 2.5.1. Rendement de l'extraction par fluide supercritique

Les rendements d'extraction de l'huile d'argan et de fenugrec sont présentés dans les tableaux respectifs suivants. Le rendement expérimental a été calculé à partir de l'équation (2).

**Tableau. 2.8.** Rendement d'extraction de l'huile d'argan

(Th=5.01% , débit CO<sub>2</sub> fixé a 252g/h).

N°	P (bar)	T (K)	Débit (g/h)	Masse initiale (g)	Perte en masse cumulé(g)	Rendement (%)
1	100	308.15	252	1.0215	0.0681	7.01
2	100	318.15	252	1.0062	0.0298	3.11
3	100	328.15	252	1.0539	0.0270	2.69
4	250	318.15	252	1.0405	0.8229	83.09
5	250	308.15	252	1.0472	0.6834	68.53
6	250	328.15	252	1.0445	0.5591	56.22
7	400	308.15	252	1.012	0.5011	52.10
8	400	318.15	252	1.0459	0.519	52.11
9	400	328.15	252	1.0452	0.564	56.67

**Tableau. 2.9** Rendement d'extraction de l'huile de fenugrec

(Th=7.32% Débit CO<sub>2</sub> fixé a 50g/min).

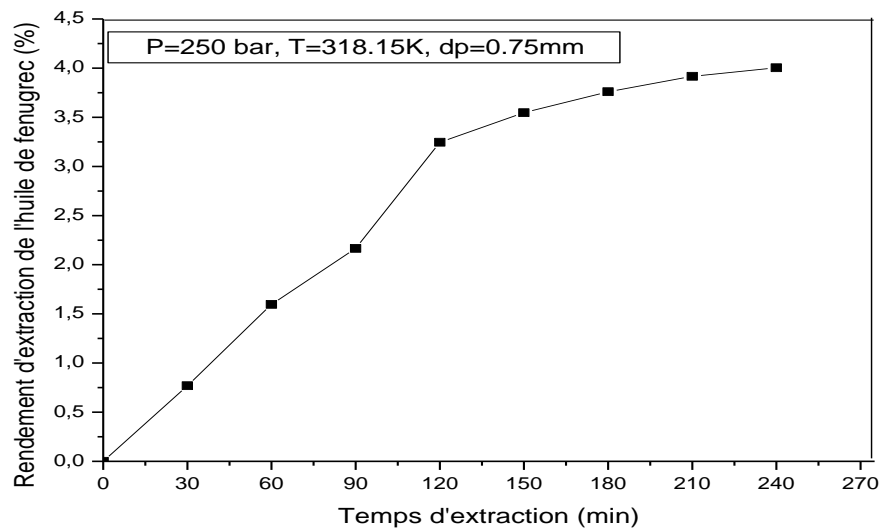
N°	P (bar)	T (K)	Dp (mm)	Debit (g/min)	Masse initial(g)	Masse cumulé(g)	R(%)
1	250	318.15	0.75	50	200.0000	8.0033	4.0031
2	400	318.15	0.5	50	200.0008	9.094	4.5486
3	100	328.15	0.75	50	200.0091	1.0842	0.5422
4	250	328.15	0.5	50	200.0099	9.0002	4.5015
5	400	328.15	0.75	50	200.0079	9.6719	4.8375
6	400	308.15	0.75	50	200.001	8.4105	4.2067
7	400	318.15	1	50	200.0021	5.5121	2.7570
8	250	308.15	0.5	50	200.0017	6.7869	3.3946
9	250	328.15	1	50	200.0021	3.2931	1.6471

10	100	318.15	1	50	200.0021	1.1363	0.5683
11	100	318.15	0.5	50	200.006	1.2728	0.6366
12	100	308.15	0.75	50	200.0015	2.2871	1.1439
13	250	308.15	1	50	200.001	2.5383	1.2696
14	250	318.15	0.75	50	200.008	7.6547	3.8285
15	250	318.15	0.75	50	200.0013	7.9856	3.9942

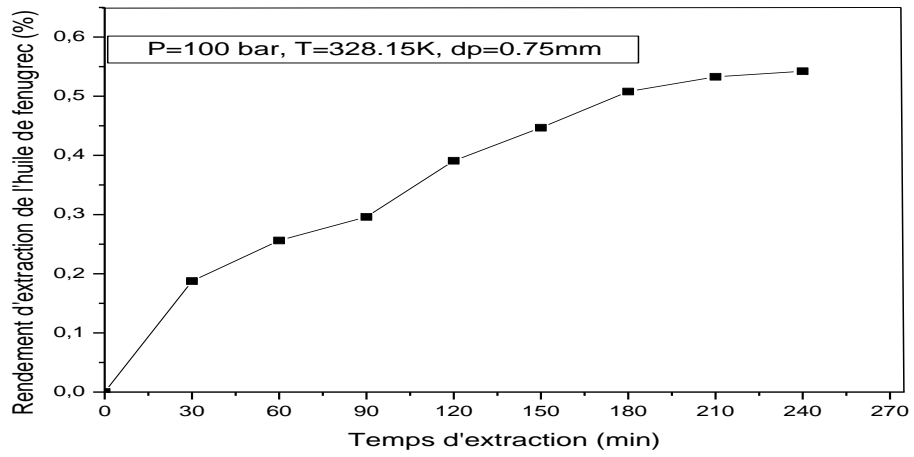
### 2.5.2 Analyse des courbes cinétiques d'extraction des huiles de fenugrec et d'argan

L'étude de la cinétique d'extraction consiste à suivre l'évolution du rendement de l'huile en fonction du temps. Ainsi, un suivi cinétique a été réalisé sur l'extraction des huiles de fenugrec et d'argan, et les figures (2.3) et (2.4) illustrent l'évolution du rendement d'extraction des deux huiles dans les différents condition opératoires étudiées, à l' instant d'apparition de la première goutte d'huile condensée pour le fenugrec et le suivi de la perte en masse dans l'extracteur pour l'argan. Le temps de contact est comptabilisé dans les courbes obtenues.

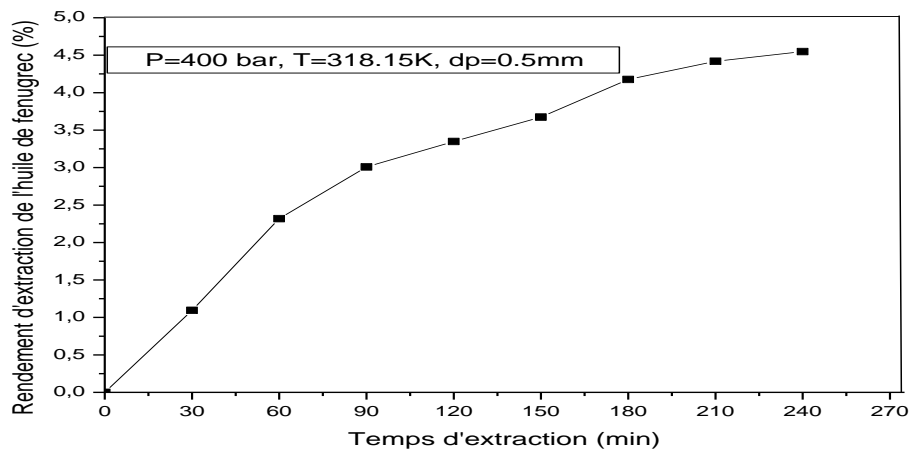
#### 2.5.2a Cas du Fenugrec



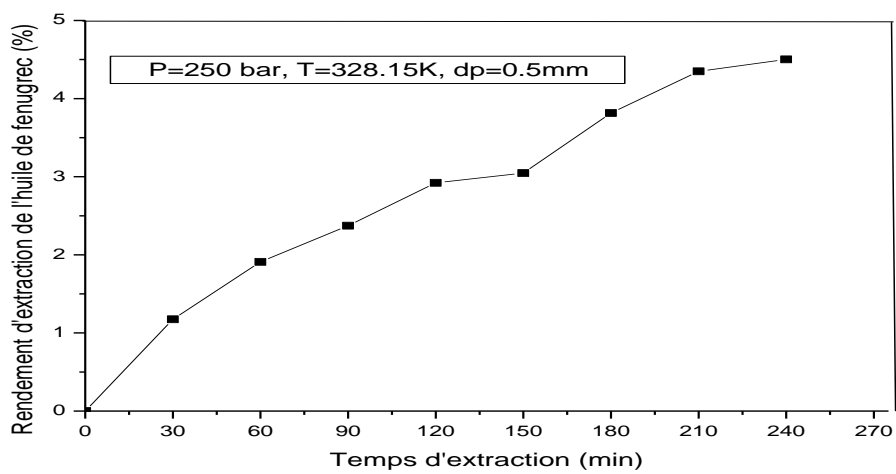
(a)



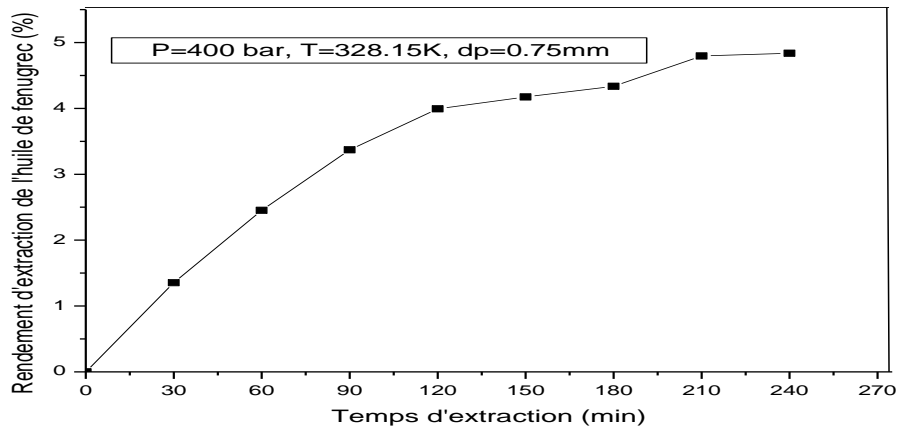
(b)



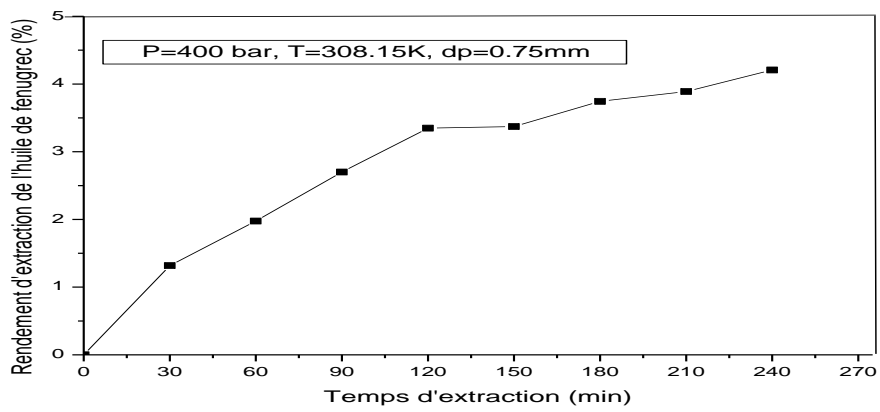
(c)



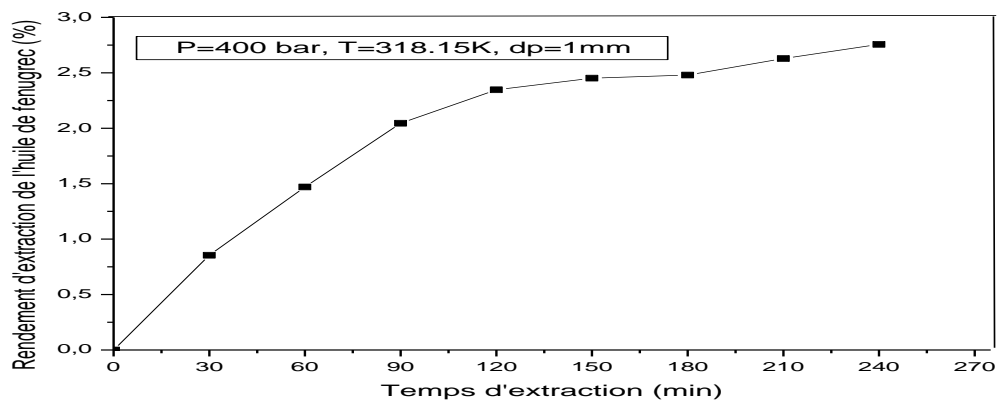
(d)



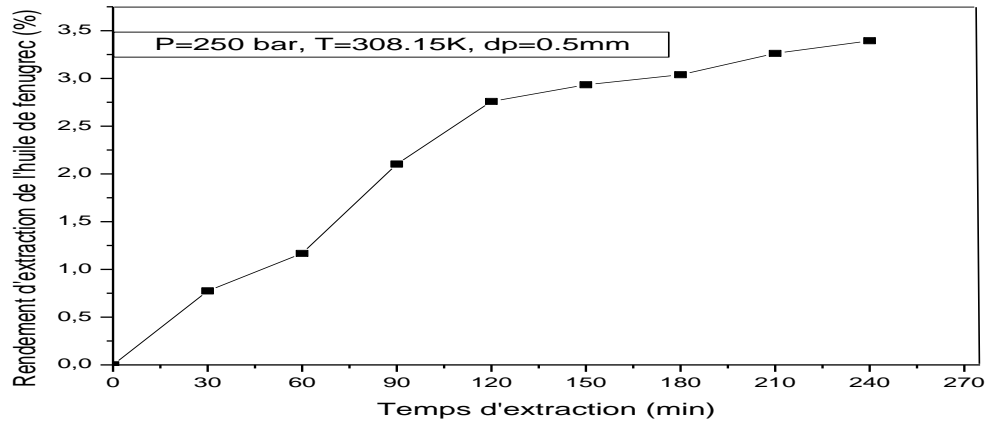
(e)



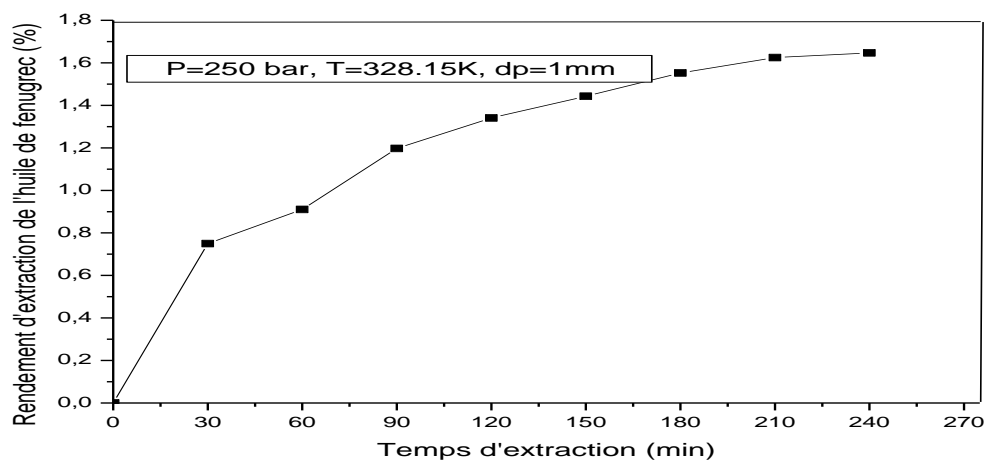
(f)



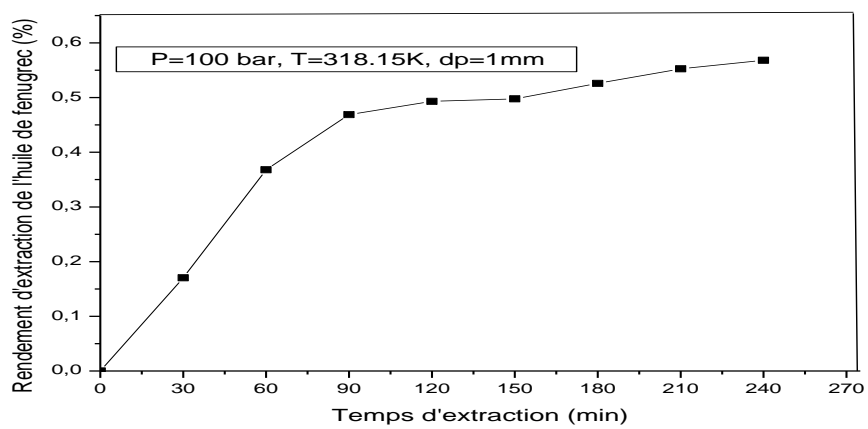
(g)



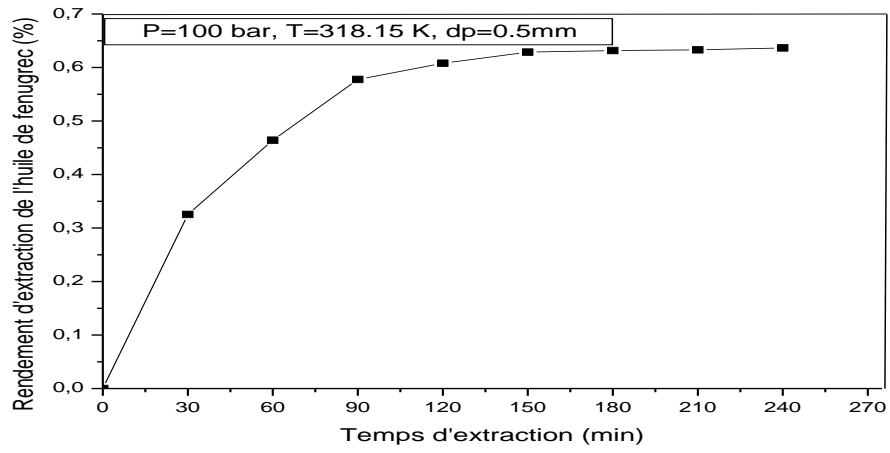
(h)



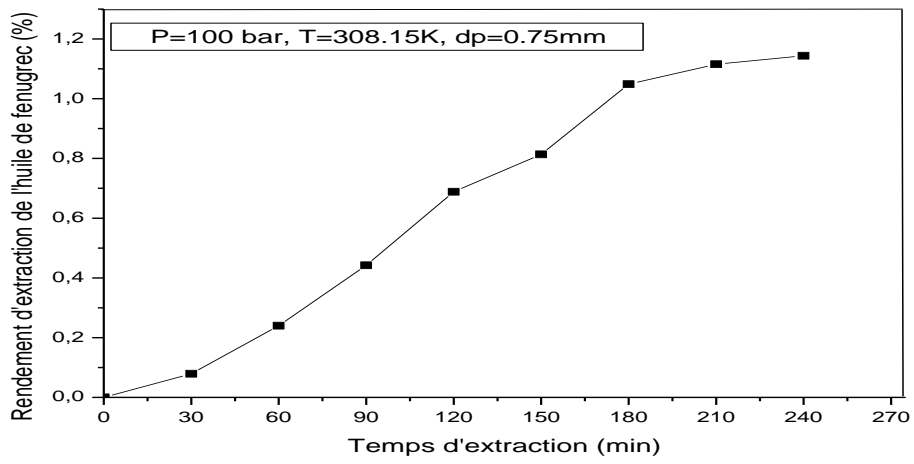
(i)



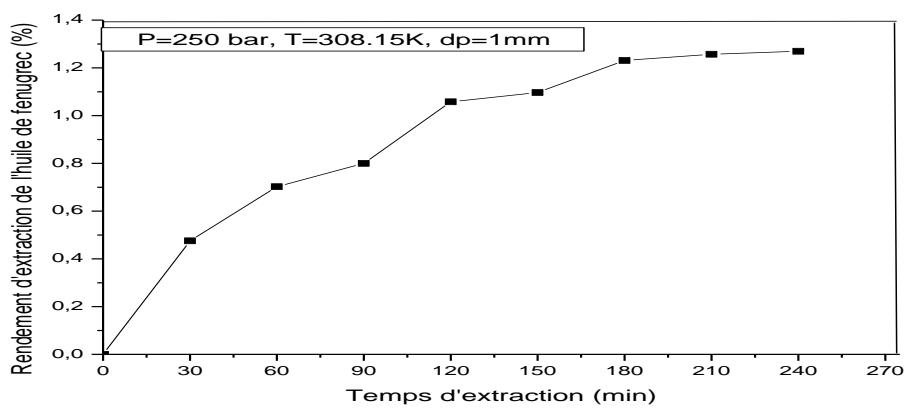
(j)



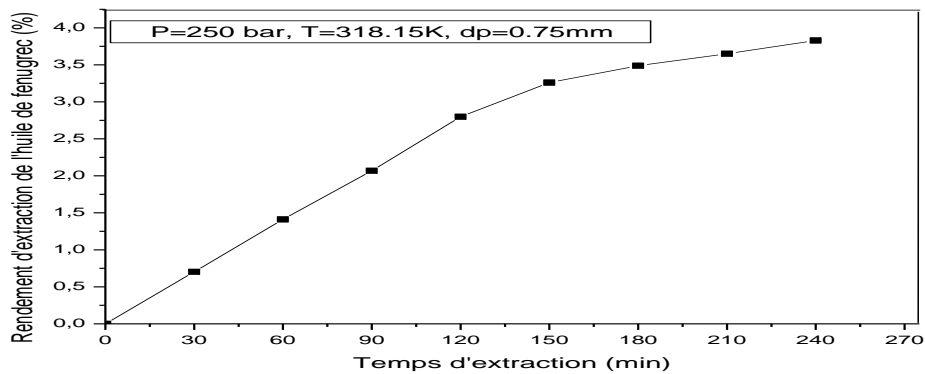
(k)



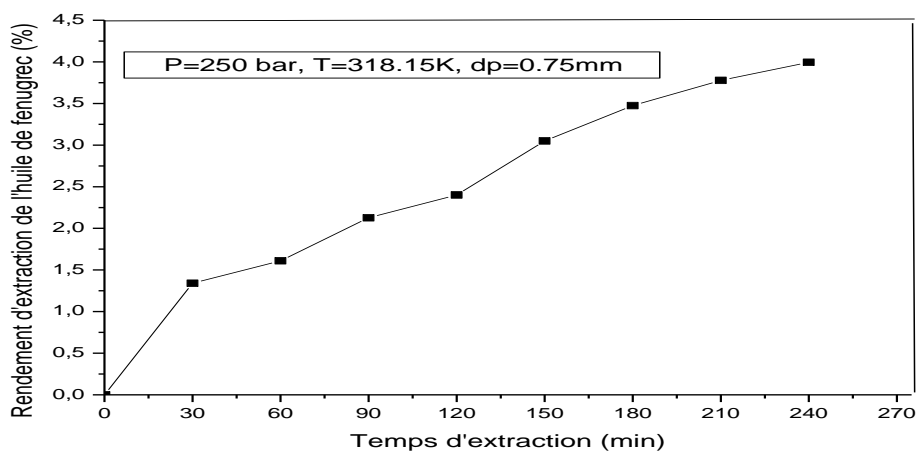
(l)



(m)



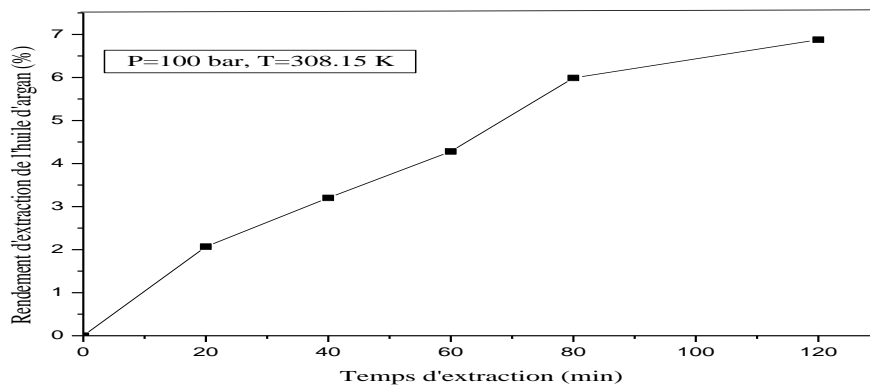
(n)



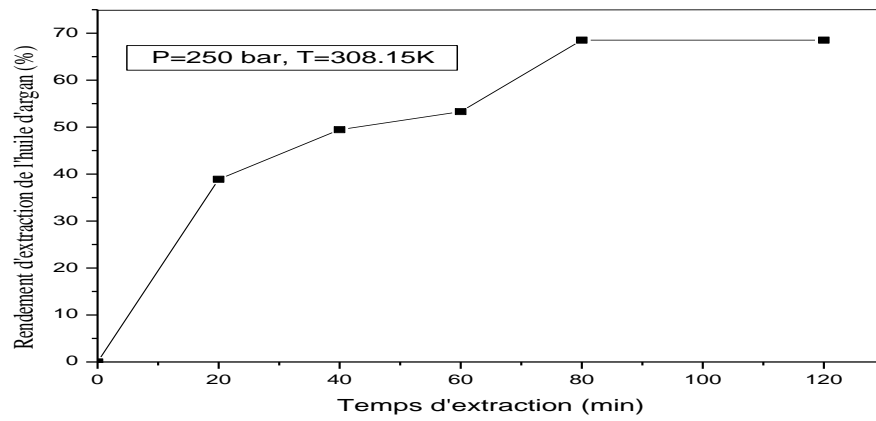
(o)

Figure. 2.3. Cinétique d'extraction de l'huile de fenugrec à différentes conditions opératoires

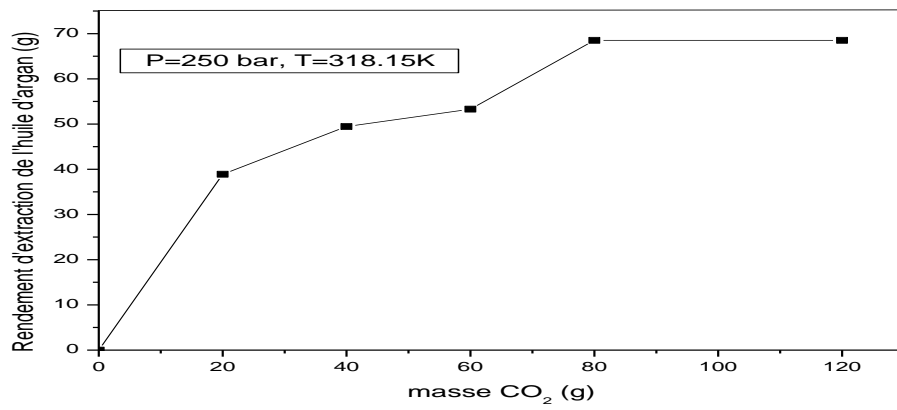
### 2.5.2b Cas de l'argon



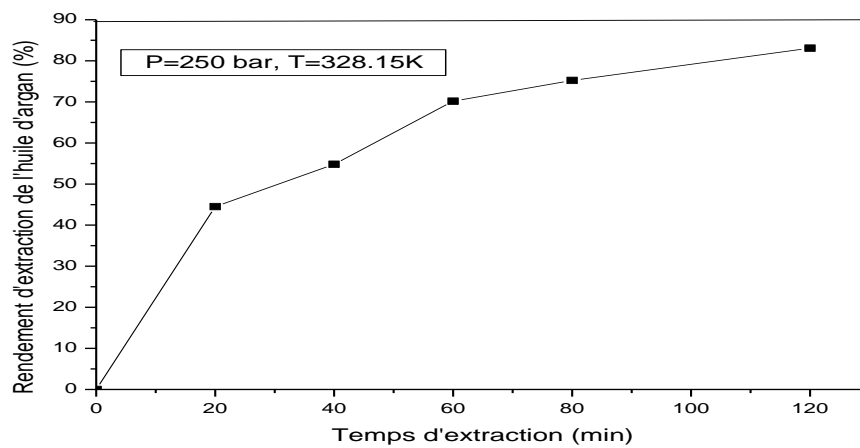
(a)



(b)

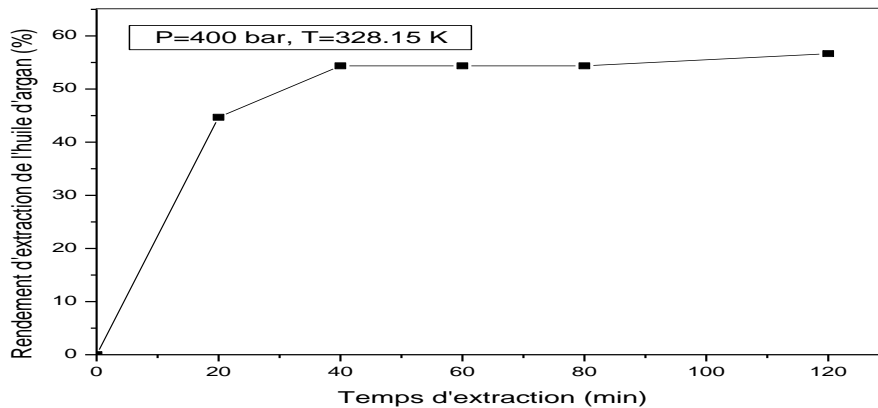


(c)





(d)



(e)

**Figure. 2.4.** Cinétique d'extraction de l'huile d'argan différentes à conditions opératoires

Les Figures 2.3 et 2.4 montrent que l'extraction d'huile à partir des matières végétales étudiées est pratiquement complète après 210min dans le cas de la fenugrec et 80 min dans le cas de l'argan. Près de 95% de l'huile totale de fenugrec ont été obtenus après 210 min, et plus de 95% en 80 min pour l'huile d'argan.

Les figures montrent la variation du rendement d'extraction avec le temps d'extraction mis en œuvre pour la fenugrec et l'argan, les cinétiques d'extraction des différentes courbes étudiées sont assez similaires et montrent nettement l'existence de trois phases :

- La courbe montre une première augmentation rapide, suivie d'une autre beaucoup plus lente, tendant vers une limite constante. Deux mécanismes se présentent.
- la première partie correspond à une droite croissante représentant une augmentation rapide du rendement d'extraction de l'huile et le produit est facilement accessible à la surface du solide et est donc facilement extrait. Dans cette étape, le processus d'extraction est contrôlé par la solubilité du soluté considérée comme résistance externe au transfert de matière.
- Par la suite, la deuxième partie de la courbe montre un développement beaucoup plus lent car l'extraction de l'huile a lieu au cœur de la plante, conduisant à une pente inférieure à la première. Cette deuxième partie de la courbe s'explique par le fait que l'huile s'épuise, et qu'elle est extraite à partir d'une région plus profonde, par le

solvant. Dans cette partie, le transfert de masse par diffusion domine et constitue une résistance interne dans le processus d'extraction.

- Pour la troisième partie, l'extraction de l'huile est très lente et le rendement tend à une valeur pratiquement constante, donnée par la quantité maximale d'huile extractible. Au delà de ce palier, la poursuite de l'extraction n'aura aucun intérêt. Généralement, l'extraction est menée jusqu'à ce que les résultats obtenus ne justifient plus les coûts de poursuite de l'opération.

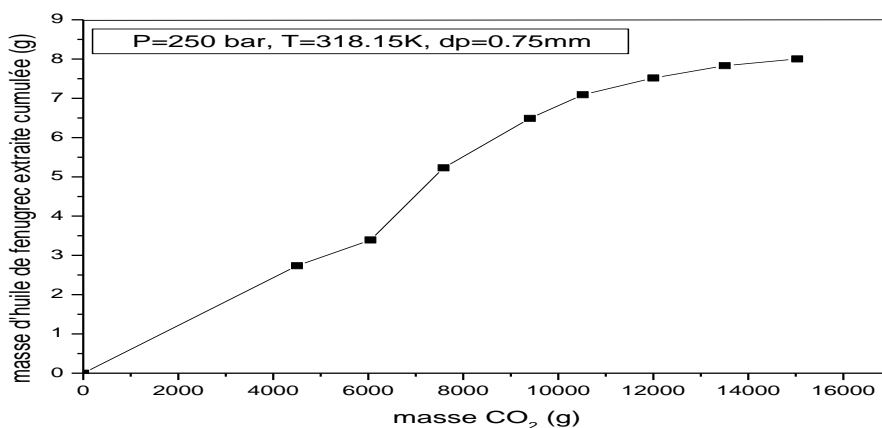
Cette dernière forme de représentation de la cinétique d'extraction semble être générale à toutes les courbes d'extraction obtenues qui semblent avoir la même allure. Les courbes de la cinétique d'extraction obtenues permettent de fixer, avec une bonne précision, la durée pratique de l'extraction, nécessaire pour récupérer, à titre d'exemple, 50%, 70% ou 80% de la totalité de l'huile extractible dans les conditions opératoires retenues.

Pour le cas du fenugrec par exemple, on obtient 30, 50, 80, 90 et 100% de l'huile totale après 30, 90, 150, 180 et 240 min, respectivement.

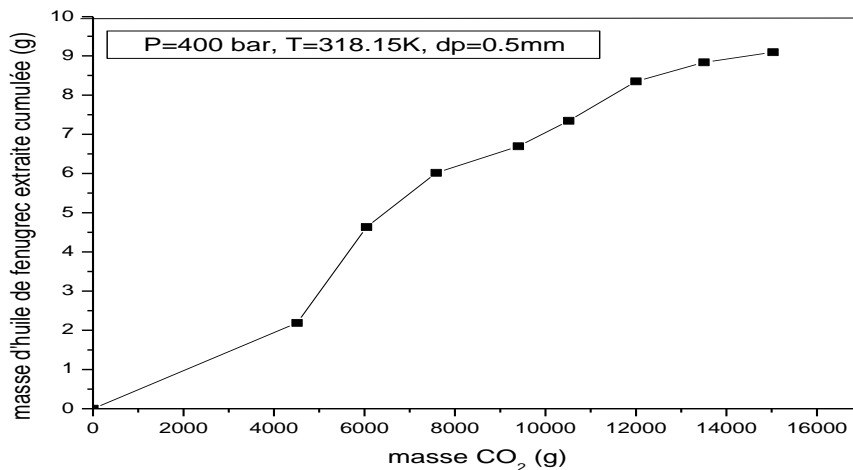
Au cours du processus d'extraction, la quantité d'huile extraite par unité de temps augmente très rapidement puis diminue au point où toute poursuite de l'opération n'est plus justifiée économiquement. Par conséquent une extraction de la totalité de l'huile présente dans la phase solide n'est pratiquement jamais envisagée.

Les figures qui suit (figure 2.5 , 2.6) illustre les masses d'huile extraite en fonction de la masse du CO<sub>2</sub> utilisé pour les condition opératoires adoptées.

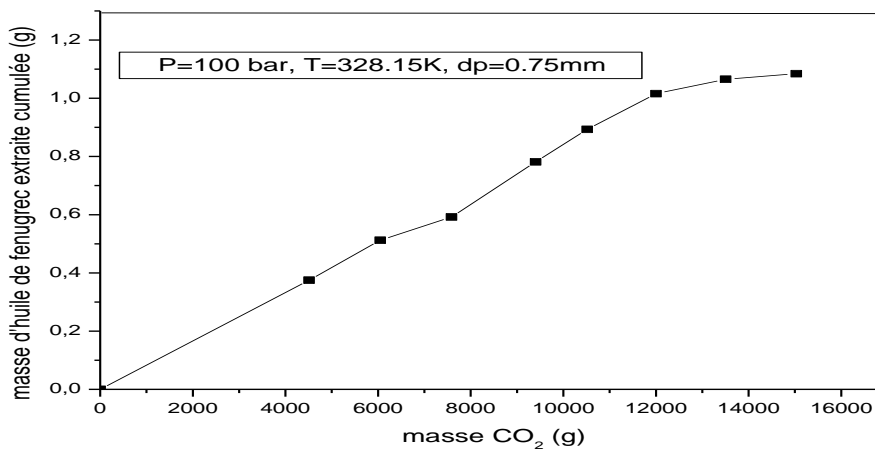
- **Cas du Fenugrec**



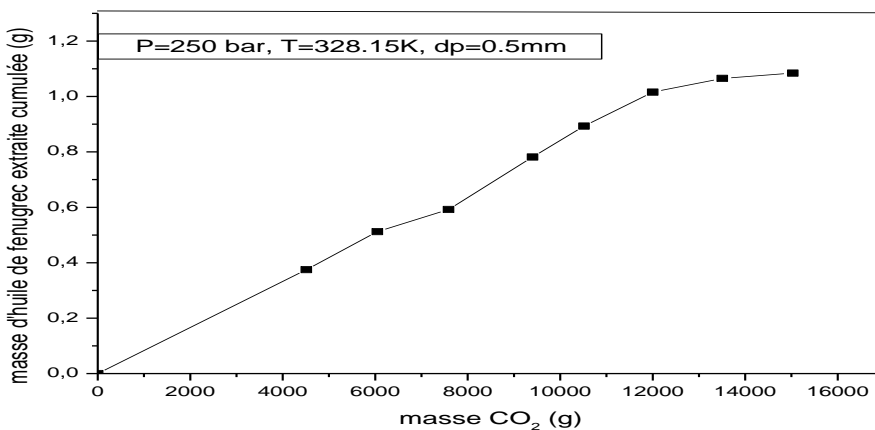
(a)



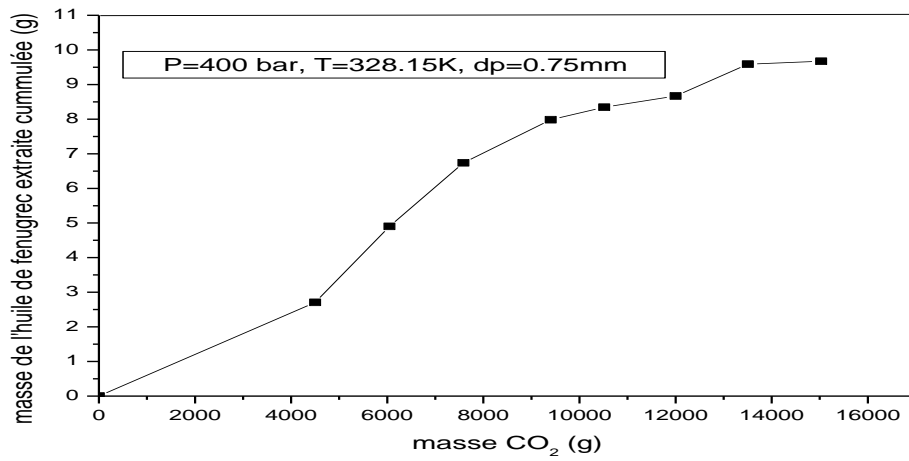
(b)



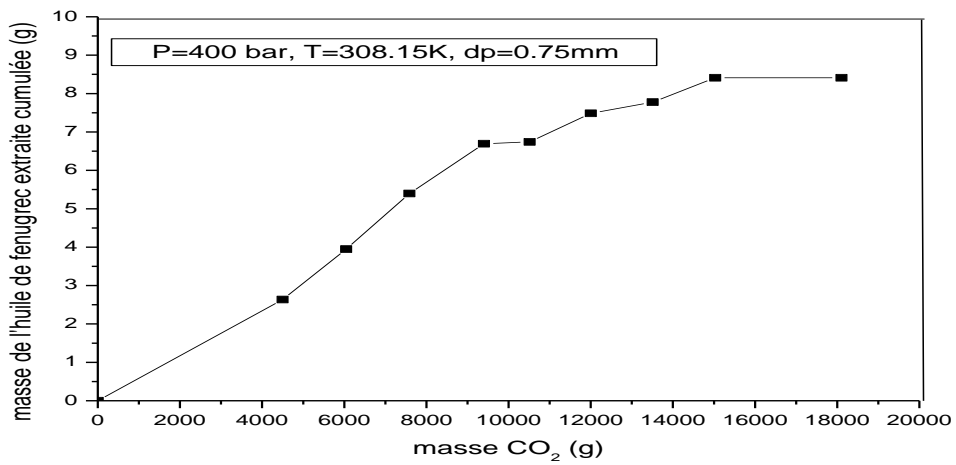
(c)



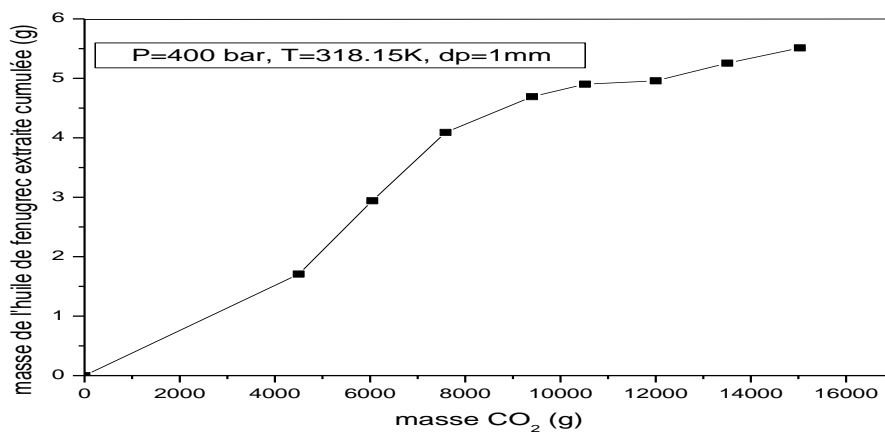
(d)



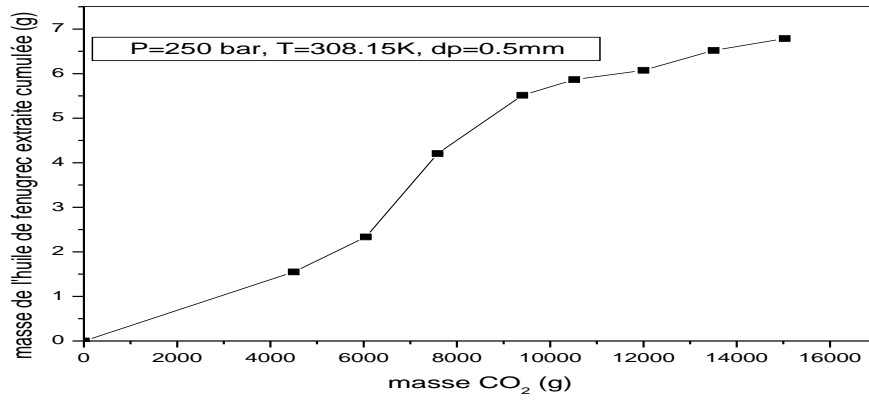
(e)



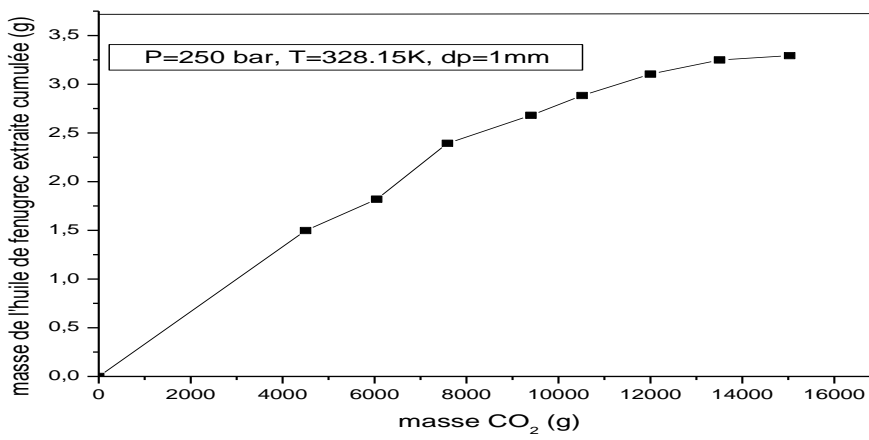
(f)



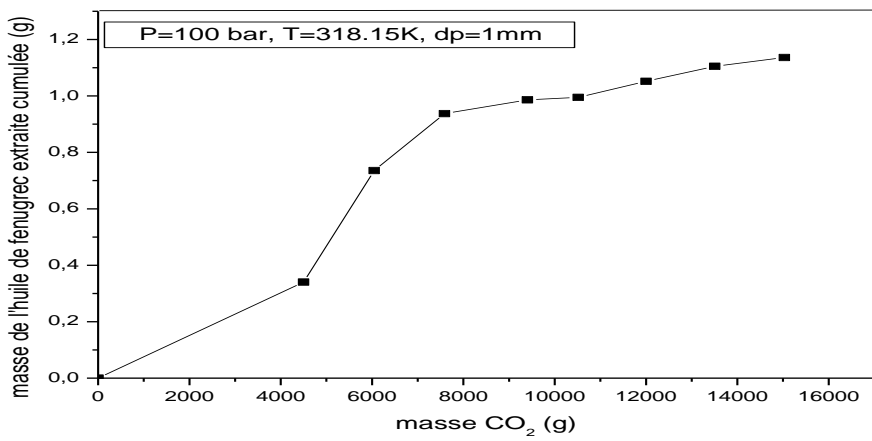
(g)



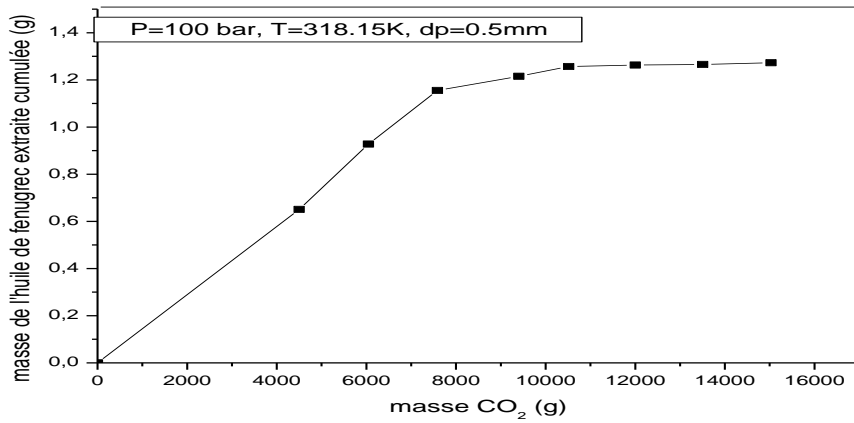
(h)



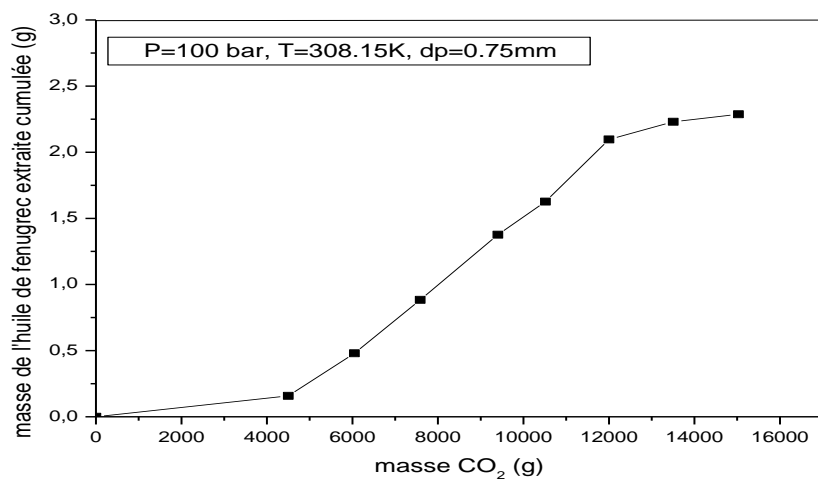
(i)



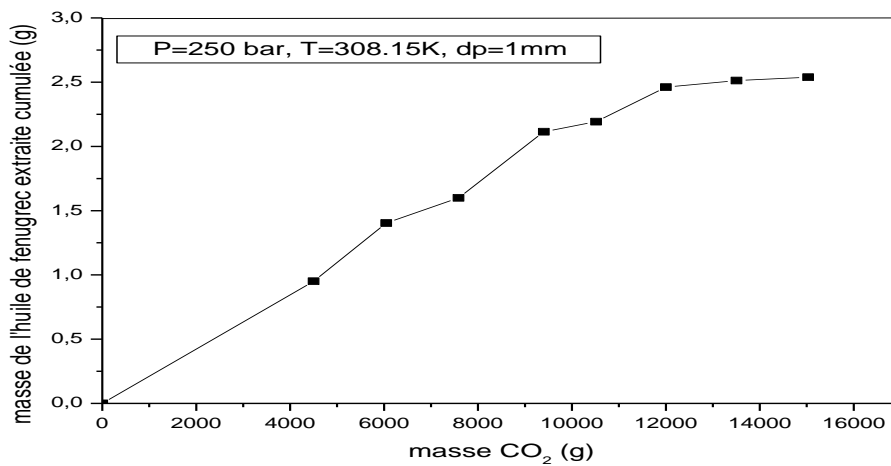
(j)



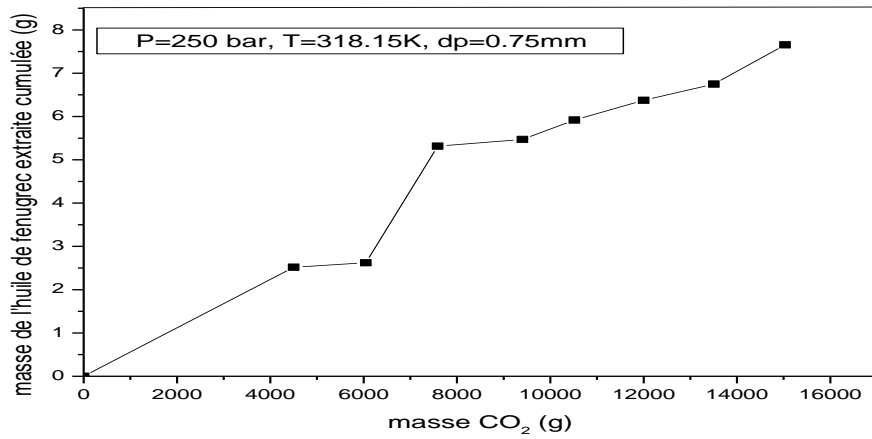
(k)



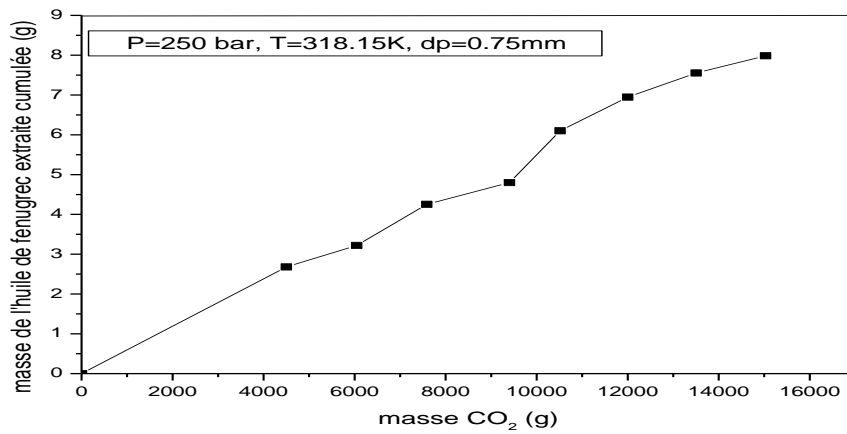
(l)



(m)



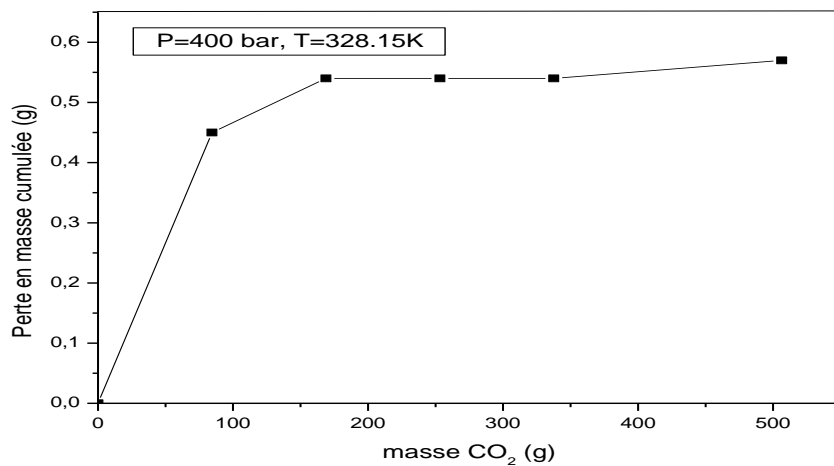
(n)



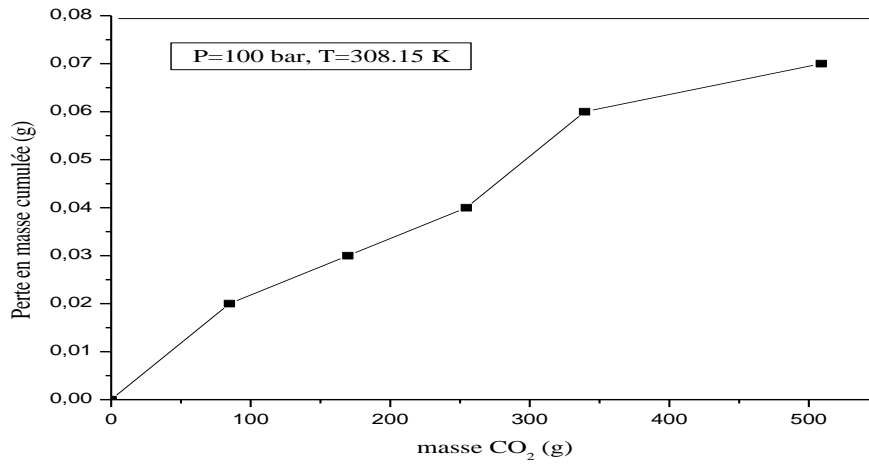
(o)

**Figure.2.5** Variation de la masse d'huile de fenugrec cumulée en fonction de la masse du CO<sub>2</sub> consommée.

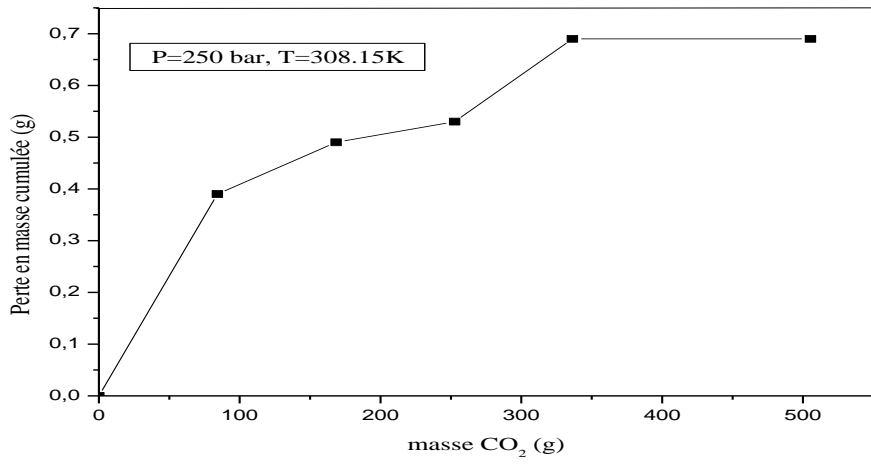
- Cas de l'argan



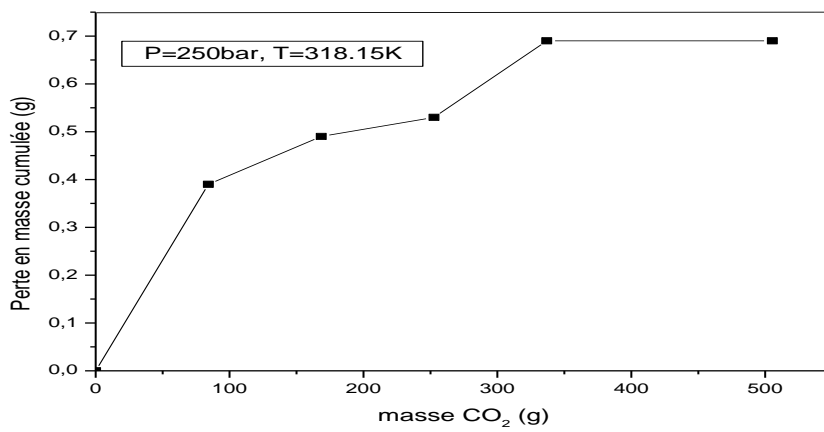
(a)



(b)

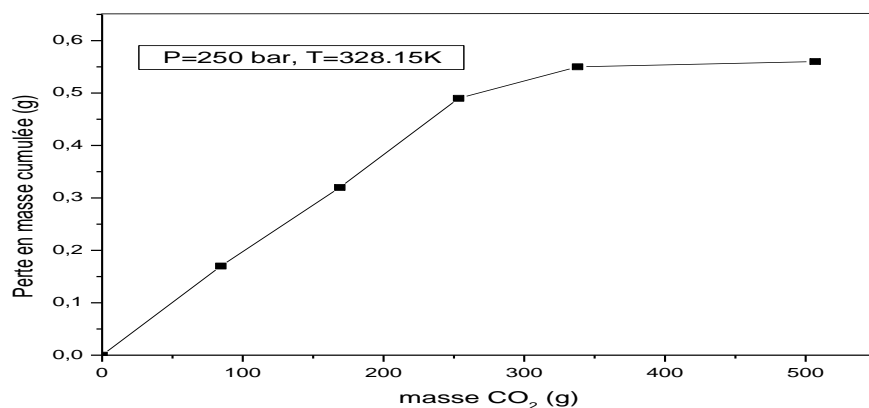


(c)



(d)





(e)

**Figure. 2.6.** Variation de la perte en masse d'argan cumulée dans l'extracteur en fonction de la masse du CO<sub>2</sub> consommée.

Les courbe de la cinétique d'extraction obtenue permet également d'estimé la solubilité de l'huile végétale dans le CO<sub>2</sub>-SC en utilisant la pente de la courbe représentant la variation de la masse de l'huile de fenugrec cumulée ou la perte en masse cumulée pour l'argan en fonction de la masse du CO<sub>2</sub> utilisée pour les conditions opératoires adoptées.

En effet, la partie linéaire de la courbe au début de l'extraction correspond à une période pendant la quelle la concentration de l'huile dans le CO<sub>2</sub> est constante et égale à la solubilité.

La pente de la droite correspond à la solubilité de l'huile et ne dépend que des conditions opératoires, la deuxième partie non linéaire de la courbe est contrôlée par la diffusion de l'huile à travers les particules du solide. Les solubilités obtenues sont présentées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau. 2.10.** Estimation de la solubilité de l'huile d'argan dans CO<sub>2</sub>-SC

Conditions opératoires	Solubilité (mg/g)
P=100bar, T=35C° , Q=252 g/h	0.2416
P=250bar, T=55C° , Q= 252 g/h	1.8640
P=250bar, T=45C° , Q= 252 g/h	5,1975
P=250bar, T=35C° , Q= 252 g/h	2.9278
P=400bar, T=55C° , Q= 252 g/h	5.2695

**Tableau. 2.11.** estimation de la solubilité de l'huile de fenugrec dans CO<sub>2</sub>-SC

Conditions opératoires	Solubilité (mg/g)
P=250bar, T=45C, Q=50 g/min,dp=0.75mm	0.608
P=400bar, T=45C, Q=50 g/min, dp=0.5mm	0.4850
P=100bar, T=55C, Q=50 g/min,dp=0.75mm	0.0846
P=250bar, T=55C, Q=50 g/min, dp=0.5mm	0.5207
P=400bar, T=55C, Q=50 g/min,dp=0.75mm	0.6002
P=400bar, T=35C, Q=50 g/min,dp=0.75mm	0.5841
P=400bar, T=45C, Q=50 g/min, dp=1mm	0.3786
P=250bar, T=35C, Q=50 g/min, dp=0.5mm	0.3435
P=250bar, T=55C° , Q=50 g/min, dp=1mm	0.3322
P=100bar, T=45C, Q=50 g/min, dp=1mm	0.0754
P=100bar, T=45C, Q=50 g/min, dp=0.5mm	0.1534
P=100bar, T=35C, Q=50 g/min,dp=0.75mm	0.035
P=250bar, T=35C° , Q=50 g/min, dp=1mm	0.2106
P=250bar, T=45C, Q=50 g/min,dp=0.75mm	0.5583
P=250bar, T=45C, Q=50 g/min,dp=0.75mm	0.5941

D'après les résultats obtenus et montrés dans les tableaux ci-dessus, la solubilité maximale de l'huile du fenugrec dans le CO<sub>2</sub>-SC est de l'ordre de 0.6 mg/g pour les conditions opératoires de pression élevée [250-400bar] et ce pour toutes les valeurs de température considérées et une taille moyenne de grains de 0.75mm. Cependant cette valeur maximale de solubilité s'atténue et est dix fois plus faible à des conditions de pression plus modérée de 100bar.

La même constatation est faite sur la solubilité de l'huile d'argan dans le CO<sub>2</sub>-SC, où une solubilité assez importante est constatée aux pressions élevées de 250 et 400 bar, atteignant une valeur maximale de 5.27 mg/g.

Ceci peut être expliqué par le fait que la masse volumique du fluide devient plus importante avec l'augmentation de la pression et par conséquent engendre un plus grand pouvoir solvant. De ces résultats il peut être conclu que les conditions opératoires adoptées ont eu un effet majeur tant sur la solubilité que sur le rendement d'extraction.

En conclusion, l'analyse des différentes courbes de la cinétique d'extraction des huiles par CO<sub>2</sub>-SC a montré que celle-ci est bien similaire à celle d'une réaction chimique de premier ordre, et a permis de fixer, avec une bonne précision, la durée pratique de l'extraction, nécessaire pour récupérer un taux d'extraction d'huile donné, d'estimer la solubilité de cette huile dans le fluide supercritique et enfin de suivre cette grandeur en fonction de l'évolution des conditions opératoires considéré, Indiquant l'existence possible d'un optimum.

### 2.5.3. Caractérisation des extraits

#### 2.5.3.a. Huile du fenugrec

L'huile extraite des grains de fenugrec a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectrophotomètre de masse Les résultats d'analyse sont montrés dans le tableau et les chromatogrammes ci-dessous.

**Tableau. 2.12.** Résultats d'analyse des extraits de l'huile de fenugrec par GCMS

$t_R$	Cconstituants	E1* (%)	E2 (%)	E3 (%)	E4 (%)	E5 (%)	E6 (%)	E7 (%)	E8 (%)
3.6	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl	6	2.67	1.9	8.05	9.31	12.41	6.58	11.86
4.1	pentanoic acid	0.3	0.12	-	0.6	0,32	-	-	1,5
10.6	Hexenal-diethyl 3 acetate	1.72	0.12	-	-	4,81	0,16	0,13	1,56
19.6	Decadienal	1.81	0.99	0,64	1,83	0,8	6,46	4,09	1,11
20.6	Decadienal	3.78	2.07	1,02	3,5	1,85	13,29	8,62	2,51
22.0	Eugenol	2.88	0.08	-	-	-	0.36	-	4,04
28.9	Eugenol acetate	0.47	-	0,11	-	0.2	2,19	-	0,95
32.8	Cubenol	-	0.16	2,27	-	0.35	1,87	0,37	0,33
43.4	Nonadecane (C19)	0.43	0.12	1,18	-	-	0,73	0,1	0,31
45.5	Acide palmitique	5.15	12.5	14,53	0,37	10,68	6,36	8,93	14,02
51.0	Acide Linoleique	27,3	41,4	36,46	0.55	23,47	15,86	30,9	6.63

51,2	Acide Oleique	12,8	28,9	23,92	1.08	21,16	13,71	25,2	2.59
------	---------------	------	------	-------	------	-------	-------	------	------

\*E : dénote Echantillon

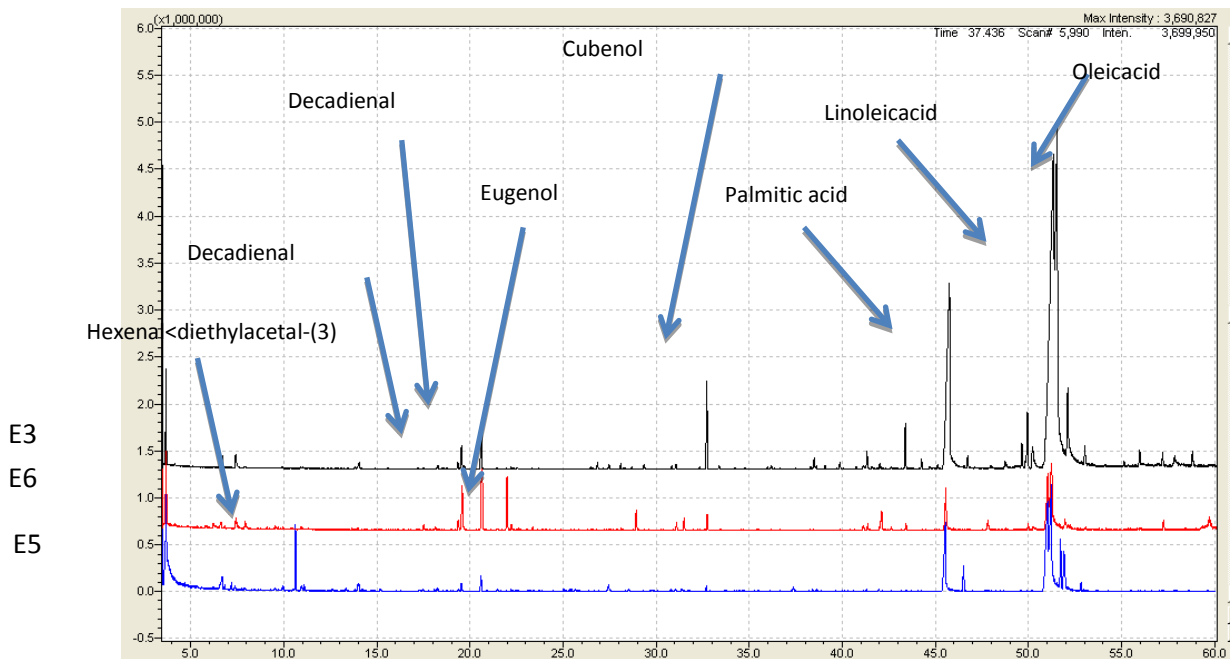


Figure. 2.7. Chromatogrammes obtenus pour l'analyse des échantillons 3, 6, 5.

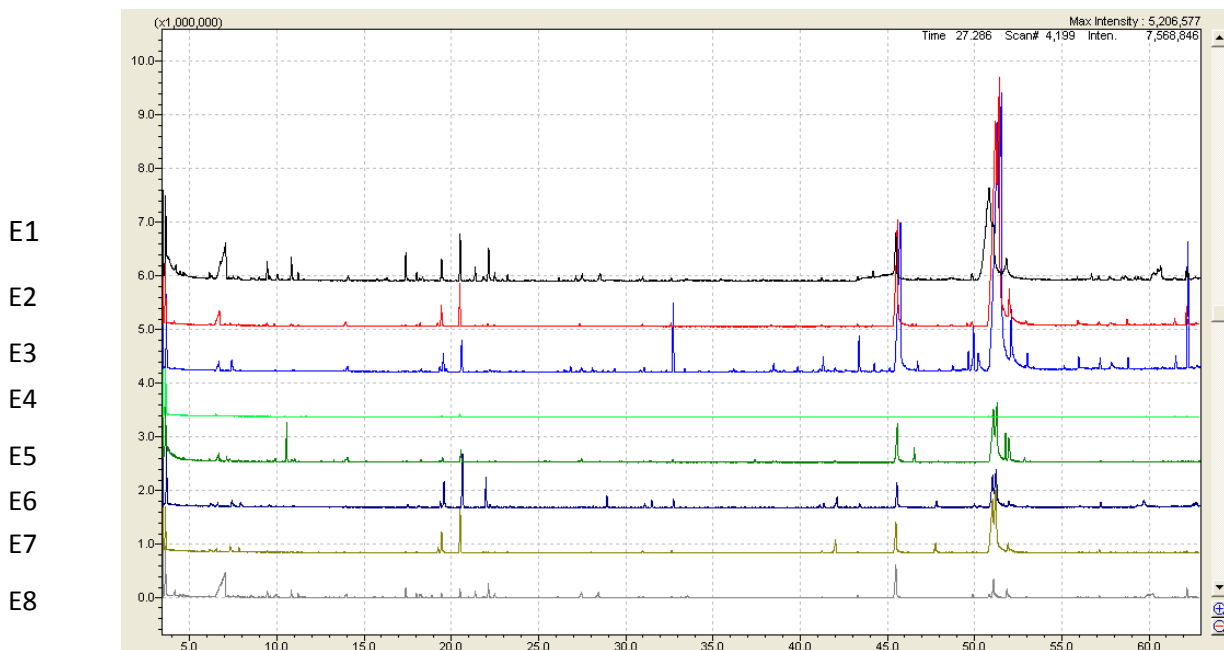


Figure. 2.8. Chromatogrammes obtenus à l'issue de l'analyse par GCMS.

D'après les résultats d'analyses obtenus, il s'avère que l'huile est composée de composés aromatiques (Eugenol, Cubenol, Eugenol Acétate) confèrent le goût si particulier de la

fenugrec, d'aldehydes (Hexanal et Decadienal), d'alcane (nanadecane), et de pentanone hydroxy appartenant à la famille des cétones, mais est surtout très riche en acides gras, ce qui a été très attendu et prévisible, de par la richesse nutritionnelle conférée au fenugrec.

Néanmoins, des composés volatils de concentration très faible de l'ordre du ppm, comme l'anéthol qui est le constituant principal de l'huile essentielle de fenugrec, n'ont pas été détectés par l'analyse. Cela peut être lié au procédé en lui-même, au moyen d'analyse, ou dû au fait que l'échantillon n'a pas été analysé juste après extraction, mais plutôt après quelques mois, ce qui suppose une possibilité de nature volatile de ce composé très faible en teneur et ce malgré une conservation au frais à 0°C.

Rappelons que les acides gras sont des composés très importants il se divisent en deux catégories: les acides gras polyinsaturés tels que l'acide alpha-linoléique (oméga-3) et l'acide linoléique (oméga- 6) qui sont classés acides gras essentiels, car l'organisme humain en a absolument besoin mais ne peut les produire lui-même, devant donc les retrouver tels quels dans son alimentation. ainsi que les acides gras mono insaturés tels que l'acide oléique (oméga- 9). L'issue des analyses a montré une concentration maximale de 41.47% en acides gras linoléique polyinsaturé et 28.95% en acide gras oléique mono insaturé, acide palmitique saturé de 12.5%, obtenu dans l'échantillon 2 à 400bar et 328.15K.

### 2.5.3b Huile d'argan

L'huile extraite du fruit de l'arganier a été analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectrophotomètre de masse. Et où les résultats d'analyse sont montrés dans le tableau et les chromatogrammes ci dessous :

**Tableau. 2.13.** Résultats d'analyse des extraits de l'huile d'argan par GCMS

t <sub>R</sub>	constituant	E1 (%)	E2 (%)	E3 (%)	Norme marocaine (NM08.5.090). (%) [99]
49.02	Acide palmitique (C16 :0)	11.705	15.440	4.796	11.5 - 15
55.10	Acide stéarique (C18 :0)	6.303	10.958	2.455	4.3 - 7.2
56.41	Acide oléique (C18 :1)	19.039	3.814	10.598	43.0 - 49.1

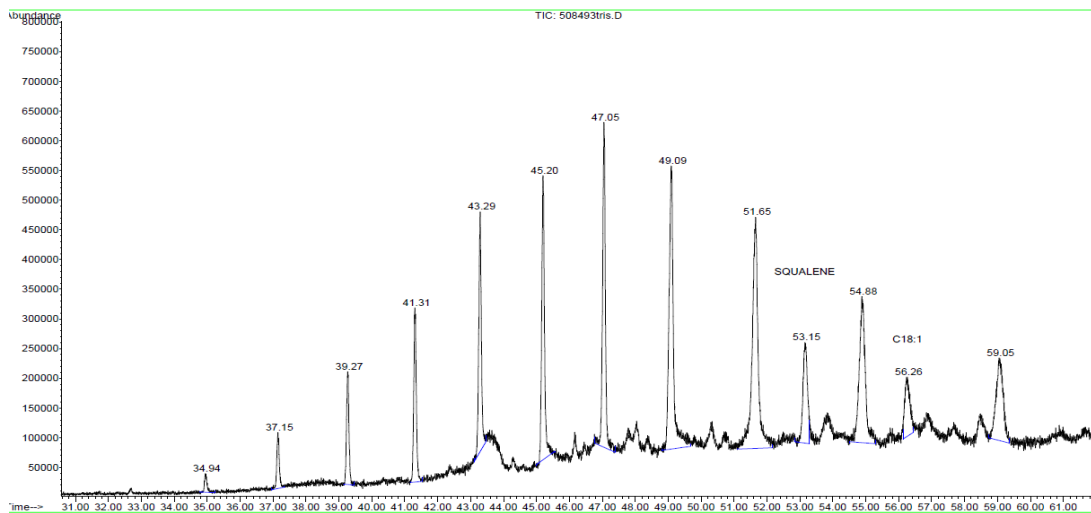
58.6	Acide linoléique (C18 :2)	10.072	7.287	5.766	29.3 -36
------	------------------------------	--------	-------	-------	----------

En c'est que l'huile extraite de l'amande représente plus de 50 % du poids du fruit d'argan, La composition chimique de l'huile d'argan, comme toutes les autres huiles, est représentée par une fraction saponifiable (99 %) qui comporte un pourcentage d'acide gras pouvant atteindre (96%), et une autre insaponifiable (1 %).

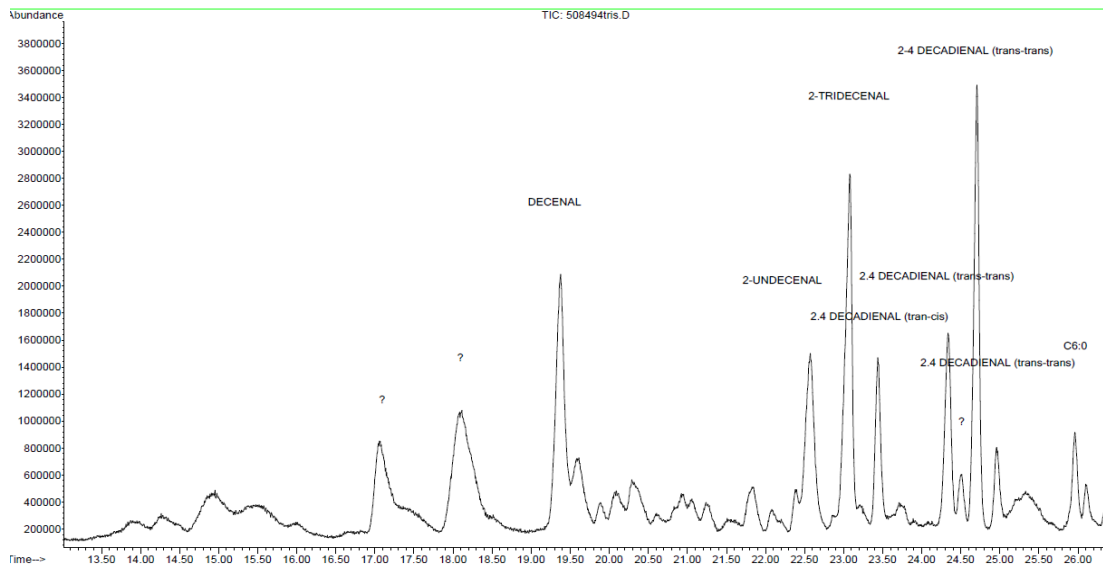
Rappelons aussi que les acides gras sont des composés majoritaires. Ces acides, représentent à eux seuls 90 à 96 % du poids de la fraction saponifiable, c'est pour cela que leur apparition dans l'analyse de l'huile d'argan est dominante et représente environ 40% ( $\pm 10$ ) du total d'acide gras détecté dans cette huile à une pression optimale de 250 bar.

Les variations de la composition en acides gras de l'huile d'argan sont tributaires de plusieurs facteurs comme le facteur géographique et les conditions climatiques dans lesquelles poussent les arbres qui fournissent l'huile. Les taux d'acide palmitique, d'acide linoléique et oléique s'accroissent avec l'altitude, et le taux d'acide oléique augmente avec la pluviométrie [46], expliquant les taux de pourcentages obtenus dans le tableau 2.13 d'une part, et d'autre part l'innovation du procédé par extraction supercritique appliqué à l'argan, qui jusqu'à présent reste très peu exploité dans la littérature. Comparativement à la norme déposée par le Maroc considéré comme un leader mondial dans la production et la commercialisation de l'huile d'argan par méthode conventionnelle.

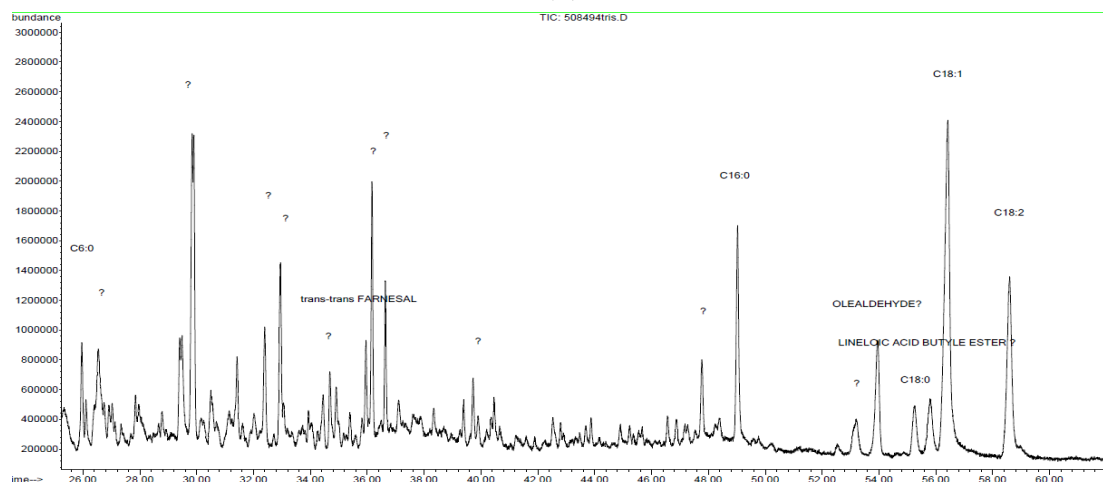
Dans les échantillons analysés un taux important de l'ordre de 30% d'hydrocarbures aliphatiques végétales et de composés aldéhydes ont été détectés. D'autres composants n'ont pas été identifiés à défaut d'être répertoriés dans la bibliothèque considérée ici (NIST). Les chromatogrammes obtenus sont présentés ci-dessous.



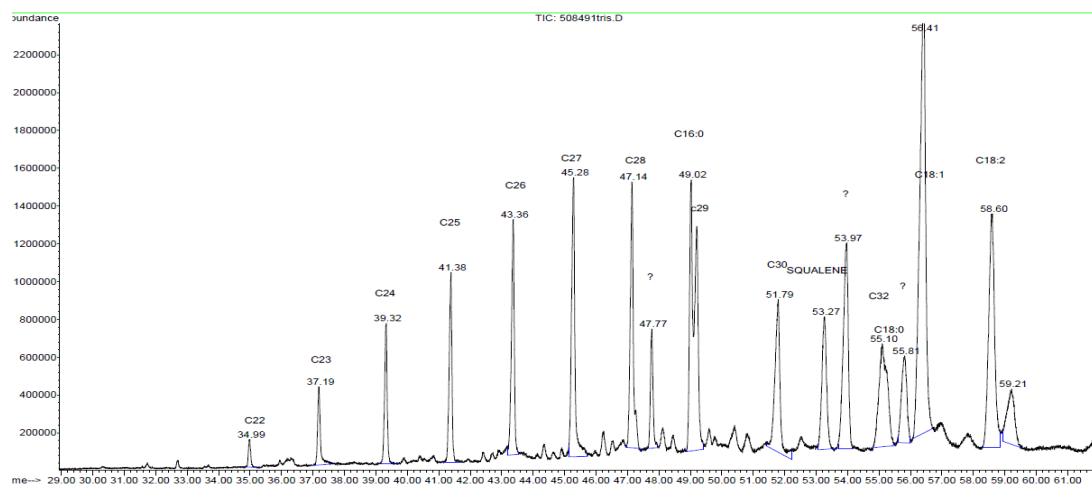
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figure. 2.9. a, b, c, d.** Chromatogramme des échantillons analysé par GC-MS, au condition opératoire respective : 250bar 55°C / 400bar 55°C/ 400bar 55°C/ 250bar 35°C.

Les chromatogrammes enregistrés ci dessus, permettent de visualiser une assez bonne séparation des pics a des fin d'identification.

## 2.6. Conclusion

L'étude expérimentale impliquant l'extraction d'huile végétale par CO<sub>2</sub> supercritique est une opération délicate compte tenu des pressions et des ajustements qu'il faut maîtriser, nécessitant beaucoup de rigueur et de soin par la mise en œuvre d'un mode opératoire de l'installation minutieusement établi.

L'identification des constituants des huiles est aussi autant délicate. Il faudrait toujours assurer l'adaptation et le perfectionnement des techniques d'analyse ainsi que la mise en œuvre d'une méthodologie d'analyse rigoureuse.

Les analyses effectuées dans ce travail ont fait ressortir des composés attendus, mais certains sont restés non identifiés.



*CHAPITRE III.*

*Optimisation Experimental*

## Chapitre III.

# Optimisation expérimentale

### 3.1 Introduction

Toute étude expérimentale où plusieurs paramètres et facteurs préalablement identifiés sont impliqués, nécessitent une optimisation de par l'influence de ces derniers, donnant lieu à différentes réponses du système considéré.

Dans le présent travail les résultats de la partie expérimentale présentés dans le chapitre précédent ont montré l'influence des paramètres opératoires tels que la pression, la température, le débit du CO<sub>2</sub>, la taille des particules, etc. sur le rendement du procédé d'extraction par le biais de fluides supercritiques d'huiles végétales à partir de plantes locales. Ce paramètre qui est le rendement représente donc la réponse du système dont l'optimisation est essentielle.

Par conséquent le présent chapitre concerne l'optimisation du procédé d'extraction par le biais de la conception d'un plan d'expérience. Il est scindé en trois parties où la première présente l'état de l'art et comporte une étude théorique sur les notions principales à connaître pour toute étude se basant sur l'élaboration de plan d'expérience. La seconde partie comportera l'aspect 'Matériel et Méthodes' pour la construction du domaine d'étude, tandis que la troisième et dernière partie elle concerne surtout l'aspect pratique : les résultats et discussions de l'optimisation du procédé d'extraction de l'huile végétale par l'application d'un plan expérimental à des fins de modélisation et d'Optimisation du rendement par le biais d'un calcul statistique approprié comme défini ci dessus.

### 3.2 Optimisation du procédé d'extraction de l'huile végétale de fenugrec et d'argan par fluide supercritique

#### 3.2.1 Etat de l'art

Avec le développement des moyens de calcul l'optimisation a connu un essor important dans tous les domaines en général et dans les sciences de l'ingénieur y compris le génie des procédés, en particulier. Globalement elle est basée sur la minimisation ou la

maximisation d'une fonction objective exprimée en termes d'un critère de performance qui est le rendement d'extraction par le biais de CO<sub>2</sub> supercritique pour le présent travail.

L'approche classique est de formuler cette fonction objective qui exprime le critère de performance (rendement d'extraction) en fonction des paramètres pouvant influencer sur le procédé d'extraction lui-même et de l'optimiser par l'une des méthodes connues. Cependant comme pour le présent travail l'évolution du procédé dépend de plusieurs facteurs à la fois.

Varié un seul facteur et garder tous les autres constants et ce pour tous les facteurs engendre un problème combinatoire en ce qui concerne le nombre d'essais à réaliser, dont la taille peut être non maîtrisable en plus du fait que les interactions entre ces facteurs ne sont pas prises en considération d'où des répercussions sur la fiabilité des résultats. Ceci démontre le besoin d'une autre stratégie de recherche expérimentale qui permettra de déterminer en quelque sorte une région de faisabilité qui aidera dans le choix de conditions opératoires adéquates, voire optimales avant toute expérience, générant ainsi des résultats assez fiables en plus de gains de temps et de coût. Tous ces éléments ont encouragé le développement de ce qui est connu comme 'les plans d'expérience' qui interviennent dans différents domaines industriels tels que les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, mécaniques, automobiles, etc. et dont les objectifs sont :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé ;
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure;
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé.

Par conséquent les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité. Leur succès réside dans la possibilité d'interprétation des résultats expérimentaux avec un nombre minimal d'expériences à réaliser, permettant un gain en temps et en coût.

### **3.2.2 Définition**

Un plan d'expériences (PEX) peut être défini comme étant une stratégie expérimentale qui met en œuvre un certain nombre d'essais, correctement choisis, dont les résultats sont analysés selon des lois statistiques. Les (PEX) servent à optimiser l'organisation des essais expérimentaux pour obtenir le maximum d'informations avec un nombre d'expériences minimal et une meilleure précision sur les réponses calculées à partir d'un modèle. La différence essentielle avec la méthode classique vient du fait que les niveaux de tous les

facteurs sont variés à la fois à chaque expérience, mais de manière programmée et organisée, permettant de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser, tout en préservant la précision des résultats, détectant les interactions entre les facteurs, déterminant les valeurs optimales par rapport à une réponse et permettant sa modélisation [53, 54].

### 3.2.3 Expression mathématique

L'étude d'un phénomène impose toujours à définir le critère de performance par rapport auquel le procédé impliquant ce phénomène sera optimisé. A titre d'exemple le rendement de production d'huile à partir de plantes considérées dans ce travail est le critère de performance du procédé d'extraction à fluide supercritique, lui-même basé sur un phénomène de transfert de matière. Ce critère de performance (le rendement pour cette étude) dépend d'un grand nombre de variables qui sont regroupées sous forme mathématique selon l'expression suivante:

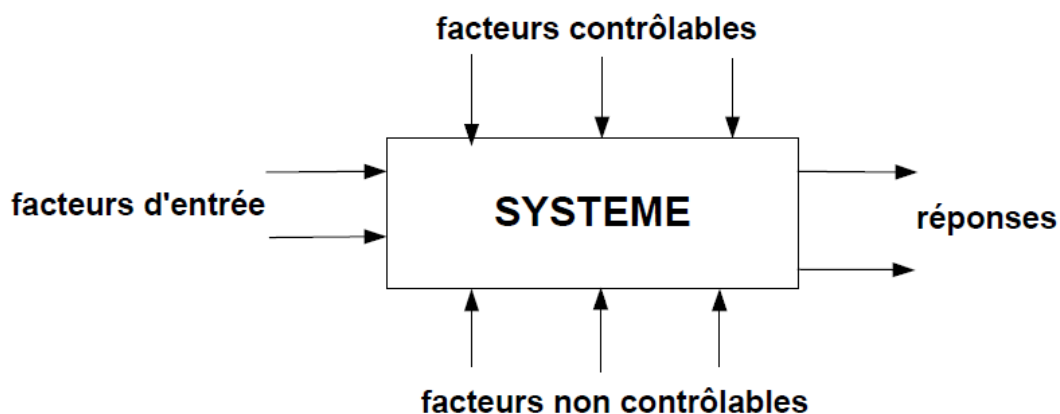
$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots \dots x_k) \quad (3.1)$$

avec  $x_1, x_2, x_3, \dots \dots x_k$  les variables ou facteurs et  $y$  la réponse (critère de performance).

### 3.2.4 Facteurs, Niveaux et Réponse

L'étude du phénomène se ramène donc à déterminer cette fonction qui lie la réponse  $y$  aux différents facteurs  $x_1, x_2, x_3, \dots \dots x_k$ . Certains de ces facteurs non contrôlés peuvent influencer sur la réponse  $y$  et d'autres peuvent volontairement être fixés et contrôlés. L'objectif est de pouvoir comprendre la réaction et l'évolution d'un système en fonction des niveaux pris par ces facteurs et à travers les valeurs données par les mesures des réponses résultantes.

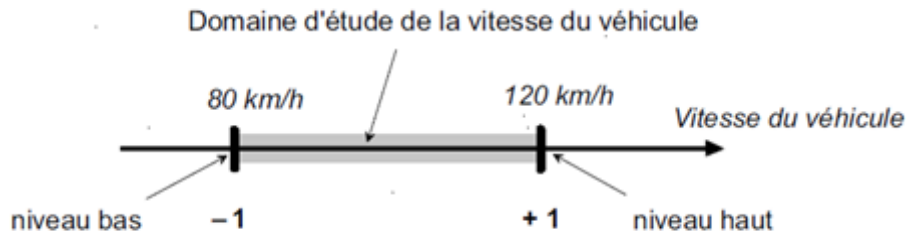
Le processus peut être schématisé comme suit:



**Figure.3.1** Différents types de facteurs d'un système et la réponse [55].

D'une autre manière un plan d'expérience permet, après la mesure de la réponse pour un nombre d'essais, d'identifier les facteurs influant et leur degré d'influence, dans des domaines de variation respectifs bien définis.

Il est d'usage de noter les niveaux bas et haut par  $-1$  et  $+1$ , respectivement. Pour illustrer toutes ces définitions, un exemple simple est montré par la figure suivante:



**Figure.3.2** Exemple de domaine de variation de vitesse entre  $-1$  (80 km/h) le niveau bas et  $+1$  (120km/h) le niveau haut [59].

### 3.2.5 Variables centrées réduites

Lorsqu'on attribue la valeur  $-1$  au niveau bas d'un facteur et la valeur  $+1$  au niveau haut, deux modifications importantes sont effectuées:

- Déplacement de l'origine des mesures: se référant à l'exemple choisi, le milieu de l'intervalle  $[-1 ; +1]$  qui est zéro correspond à une valeur de 100 km/h. Donc la valeur numérique de la nouvelle origine, zéro, diffère de l'origine exprimée en unité courante ;
- Changement de l'unité de mesure : toujours par rapport à l'exemple, si les niveaux bas et haut du facteur « vitesse du véhicule » est 80 et 120 km/h, respectivement, il y a 40 km/h entre ces deux valeurs, soit 40 fois l'unité de vitesse. Entre  $-1$  et  $+1$  il y a deux unités nouvelles et donc une nouvelle unité dénommée un pas, équivaut à 20 km/h.

Par conséquent ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables, appelées **variables centrées réduites (v.c.r)**: centrées pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. Les termes de 'variables codées' ou 'd'unités codées', peuvent également être utilisés pour 'variables centrées' et 'réduites', respectivement.

Le passage des variables d'origine  $A$  aux variables codées  $x$  et inversement, est donné par la formule suivante:

$$x = \frac{A - A_0}{\text{Pas}} \quad (3.2)$$

$x$  : variable centrée réduite (v.c.r);

$A$  : variable courante mesurée en unités habituelles,

$A_0$  : valeur centrale en unités habituelles que prend la variable courante au milieu du domaine (au point choisi comme origine pour la v.c.r).

L'intérêt des unités codées est de pouvoir présenter les plans d'expériences d'une manière uniforme quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs, d'où une grande généralité concernant la théorie des plans d'expériences.

Toujours par rapport à l'exemple ci-dessus de la variable de vitesse, une vitesse de 90 km/h équivaut à une variable codée  $x = -0.5$  obtenue à partir de la relation 1 avec le pas égal à 20 km/h et la valeur centrale  $A_0$  égale à 100 km/h.

### 3.2.6 Espace expérimental et domaine d'étude

L'espace expérimental est un espace euclidien à  $k$  dimensions,  $k$  étant le nombre de facteurs considérés. Un facteur (F1) continu est représenté par un axe gradué et orienté. S'il y a un second facteur (F2) continu, il est aussi représenté de la même manière par un axe gradué et orienté mais orthogonal au premier, engendrant un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions, appelé 'l'espace expérimental', comme montré par la figure I.4, et qui englobe tous les points du plan (F1, F2). Chaque point représente une expérience.

Similairement aux deux premiers facteurs, le troisième (F3) sera aussi représenté par un axe orienté et gradué, mais orthogonal au plan des deux premiers engendrant un trièdre. À partir de quatre facteurs, toute représentation géométrique n'est pas possible seule des manipulations mathématiques de l'hyperespace à quatre dimensions peuvent avoir lieu.

Aussi pour deux facteurs, le domaine d'étude est une surface plane et l'espace expérimental est  $R^2$ . A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse et à l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses formant une surface appelée la "surface de réponse". Le domaine d'étude pour un problème bidimensionnel peut être représenté dans le plan comme suit:

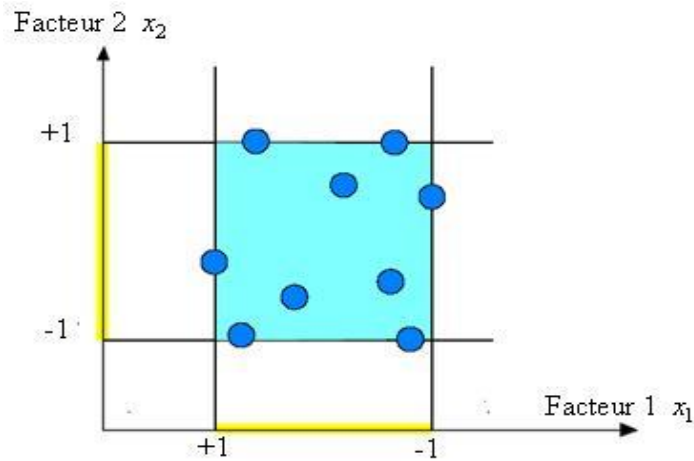


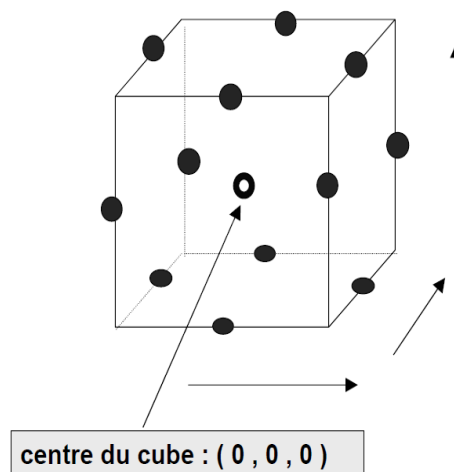
Figure.3.3 Domaine d'étude de deux facteurs [54]

**3.2.7 Plans box-behnken**

Utilisé surtout pour les modèles du second degré, le plan box-behnken est construit en combinant des plans factoriels à deux niveaux  $2^k$  avec des plans incomplets de blocs. Toutefois ce plan a l'avantage d'être économique et donc particulièrement utile lorsque les essais expérimentaux à réaliser sont coûteux. [55]

Dans ce cas il est possible de tester l'effet linéaire et quadratique (effet non-linéaire). Par exemple, si le rendement d'un processus chimique est considéré, la température peut y être

Essai	A	B	C
1	-	-	0
2	-	+	0
3	+	-	0
4	+	+	0
5	-	0	-
6	-	0	+
7	+	0	-
8	+	0	+
9	0	-	-
10	0	-	+
11	0	+	-
12	0	+	+
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0



} Point au centre du cube

Figure.3.4 Représentation Plans box-behnken[56]

liée de façon non-linéaire, c'est-à-dire que le rendement maximum peut être obtenu alors bien que la température soit à un niveau intermédiaire. Par conséquent, la non-linéarité se produit souvent lorsqu'un processus est réalisé au voisinage de son optimum [55].

Ce plan est surtout utilisé pour vérifier d'éventuelles courbures de la solution [56] avec des points centraux pour chaque facteurs (4 essais au centre pour les 3 facteurs ce qui fait un total de 12 essais) et des points aux centres pour tout le domaine (3 essais au centre), d'où des facteurs à 3 modalités codées (-1 0 1). Ce plan permet de tester les effets principaux linéaires et quadratiques de 3 facteurs sur 15 observations.

Les résultats obtenus grâce à ces plans peuvent être toujours complétés par de nouvelles expériences permettant d'atteindre le degré de précision et d'information recherchés.

### 3.2.8 Modélisation

Les facteurs influents  $X_1, X_2, \dots, X_k$  étant connus, nous cherchons à représenter par une équation les variations d'une réponse  $y$  en fonction de ces facteurs. L'intérêt d'une telle équation est de permettre de prévoir toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences ainsi que de servir de point de départ à une étude d'optimisation.

Le modèle mathématique adopté à priori dans le présent cas est un polynôme du deuxième degré prenant en compte la moyenne, les effets de chaque facteur et toutes les interactions entre les facteurs pris deux à deux, trois à trois,...et  $k$  à  $k$  pour être exprimé comme suit:

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots \quad (3.3)$$

$y$  : réponse ou grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et est obtenue avec une précision donnée ;

$x_i$  : v.c.r du facteur  $i$ ;

$a_0, a_i, a_{ii}$  : Coefficients du modèle mathématique adopté à priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats d'expériences.

Ce modèle est appelé le modèle '**à priori**' ou le modèle '**postulé**'. Les modèles établis sont des modèles de prévision valables dans le domaine d'étude qui doit toujours être précisé et un complément doit être apporté au modèle purement mathématique précédemment décrit, qui est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse [55, 57].

En effet, dans le cas général, si une réponse est mesurée plusieurs fois en un même point expérimental, le même résultat ne sera pas exactement obtenu, donnant lieu à des



dispersions de résultats qui sont appelées erreurs aléatoires ou erreurs expérimentales dénotées par  $\varepsilon$  donnant une expression modifiée de la relation générale comme suit:

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots \dots x_k) + \varepsilon \quad (3.4)$$

### 3.2.9 Estimation des coefficients de régression du modèle

Les différents coefficients du modèle sont déterminés grâce aux essais réalisés, par un calcul **matricielle de Régression multilinéaire**. les coefficients sont calculés comme suit [54]:

$$a = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (3.5)$$

X : Matrice de calcul des effets

$X^t$ : Matrice transposée

y: Vecteur des réponses

On appelle  $X^t X$  : matrice d'information et  $(X^t X)^{-1}$  : matrice de dispersion.

### 3.2.10 Estimation des erreurs expérimentales

Il s'agit d'effectuer plusieurs mesures au même point du domaine expérimental (souvent le centre) ce qui permet de calculer une estimation de l'écart-type  $\varepsilon$  comme suit:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{1}{N_0 - 1} \sum_{i=1}^{N_0} (y_i - y)^2} \quad (3.6a)$$

$$y = \frac{1}{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} y_i \quad (3.6b)$$

$N_0$  : Nombre des mesures effectuées au centre du domaine d'étude,

$y_i$  : Réponse de l'essai i,

y : moyenne des réponses  $y_i$ .

### 3.2.11 Analyse statistique, et interprétation des résultats- Validation

Une série de tests statistiques doit ensuite être menée pour juger de la qualité du modèle. Cette étude peut être décomposée en trois étapes: étude des coefficients du modèle, analyse des résidus et analyse globale du système.

### 3.2.11a Etude de signification des effets

Une fois les différents coefficients du polynôme sont calculés, ils seront comparés au critère de Student [55], associant pour chaque effet une valeur  $t_i = \text{abs}(a_i) / \text{ES}$  où ES dénote l'erreur standard ou variance commune des effets et peut être calculée selon l'expression suivante :

$$\text{ES} = \sqrt{\left(\frac{1}{N} \left(\sum_1^N \frac{(y_i - y_{\text{pred}})^2}{N-p}\right)\right)} \quad (3.7)$$

$y_i$  : Réponse mesurée,

$y_{\text{pred}}$  : Réponse estimée,

N : nombre d'expériences.

p : nombre de coefficients de régression du modèle

Ceci permet de déterminer la signification des effets centrés réduits et par conséquent des coefficients de régression des différents facteurs étudiés. Une table de Student (annexe.4.)

à  $v = n - p$  degrés de liberté (n est le nombre d'expériences réalisées et p le nombre d'effets y compris la constante) est utilisée, un risque de première espèce  $\alpha$  est choisi, le plus souvent 5% ou 1% [54] et la valeur de  $t_{\text{crit}}$  est lue à partir de cette table de Student pour appliquer la règle du test suivante:

- Si  $t_i > t_{\text{crit}}(\alpha, v)$ , l'effet est significatif.
- Si  $t_i < t_{\text{crit}}(\alpha, v)$ , l'effet n'est pas significatif

### 3.2.11b Analyse des résidus

L'objectif de cette analyse est de fournir des informations à l'utilisateur afin d'estimer la qualité du modèle mathématique représentant le système. Ces informations peuvent se présenter sous la forme d'une analyse graphique (information qualitative) ou sous la forme de tests statistiques (information quantitative).

#### a. Analyse des résidus par une méthode graphique

Il suffit de tracer les valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs mesurées expérimentalement.

#### b. Evaluation du manque d'ajustement par des tests statistiques

##### *Test du $R^2$*

Ce test permet de savoir si le modèle mathématique explique bien l'ensemble des résultats. Pour évaluer la qualité d'ajustement, le rapport  $R^2 = \text{SCEL} / \text{STCE}$  (Faucher, 2006) [57] est établi, avec  $R^2 \text{SCEL}$  la somme des carrés des écarts dus à la liaison linéaire.

- $SCEL = \sum (y_i^{est} - y_{moy})^2$
- SCER : somme des carrés des écarts des résidus,  $SCER = \sum (y_i - y_i^{est})^2$ .
- STCE: somme totale des carrés des écarts,  $STCE = SCEL + SCER$ .

Avec  $y_i$  et  $y_i^{est}$  les réponses observées lors de la réalisation des expériences et estimées à l'aide du modèle linéaire,  $y_{moy}$  est la moyenne des réponses.

Par définition, le coefficient de détermination appartient à l'intervalle  $[0 \ 1]$ . Quand  $R^2 = 1$ , les estimations  $y_i^{est}$  coïncident avec les mesures, alors que pour  $R^2 = 0$ , les données ne sont pas alignées. Le coefficient de corrélation indique donc le degré d'alignement des données sur le modèle de régression. Si le coefficient tend vers 1, le modèle explique le phénomène, contrairement s'il tend vers 0.

### **Test du $R^2$ ajusté**

Il est important de souligner que le rapport  $R^2$  n'est pas une garantie absolue de la qualité du modèle. En effet, si le nombre de points qui composent la régression diminue,  $R^2$  augmente forcément, un coefficient  $R^2_{ajusté}$  est donné par le ratio suivant :

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{\frac{SCER}{n-p}}{\frac{STCE}{n-1}} = 1 - CMR/CMT \quad (3.8)$$

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que  $R^2_{ajusté}$  sera proche de 1, et plus la valeur du coefficient de détermination est proche de 1 et plus les réponses calculées par le modèle sont proches de celles mesurées lors de l'expérimentation.

### **3.2.11c Validation du modèle par l'analyse de la variance**

Il est nécessaire de vérifier la capacité du modèle à prédire en n'importe quel point du domaine expérimental la valeur de la réponse étudiée. Il s'agit ici de comparer les prévisions du modèle en des points différents de ceux du PEX.

Pour vérifier que le modèle représente bien le phénomène étudié dans le domaine expérimental, l'intérêt de l'analyse de la variance est de pouvoir tester de manière absolue l'influence des facteurs sur les variations d'une réponse donnée.

En définitif le passage par l'étape de l'analyse de la variance (ANOVA) consiste à définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance « Table ANOVA » qui se présente ci dessous [56].

**Tableau.3.1** Table de calcul ANOVA [56]

Variation due à	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F
Liaison	SCEL	p - 1	$\frac{SCEL}{p - 1} = CML$	$F_{obs} = \frac{CML}{CMR}$
Résidus	SCER	n - p	$\frac{SCER}{n - p} = CMR$	
Totale	SCET	n - 1	$\frac{SCET}{n - 1} = CMT$	

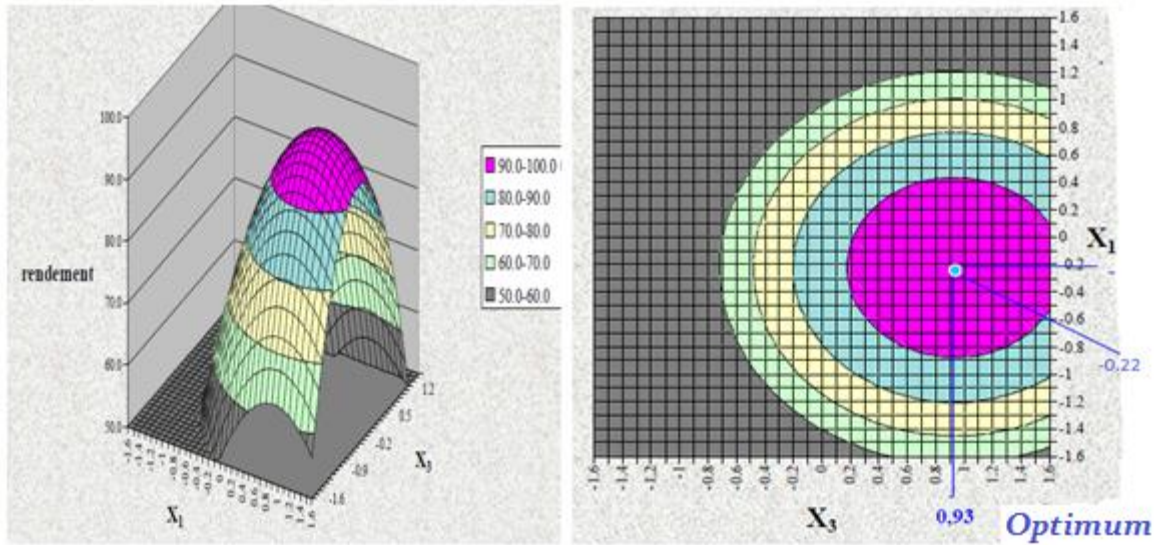
En plus des autres paramètres, on définit un "carré moyen" : CM, qui est le quotient d'une somme de carrés par son degré de liberté. SCEL aura (p - 1) degrés de liberté, SCER aura (n - p) degrés de libertés et SCET aura (n - 1) degrés de liberté.

La comparaison du rapport  $F_{obs}$  (CML/CMR) calculé dans le tableau ci-dessus avec la valeur F lue dans la table de Fisher (annexe.5.) avec (p-1) et (n - p) degrés de liberté permet de dire s'il y a, ou pas de biais. Deux cas peuvent se présenter :

- Si  $F_{obs} < F$  tabulée, l'hypothèse de linéarité du modèle est rejetée, (test de F non Significatif), d'où un modèle sans biais.
- Si  $F_{obs} > F$  tabulée, l'hypothèse de linéarité du modèle est acceptée avec la confiance  $1 - \alpha$ . (Test de F significatif), d'où un modèle à un biais.

### 3.2.11d Surfaces de réponses et optimisation

Après l'étape d'ajustement du modèle, ce dernier est représenté graphiquement à l'aide de graphiques de type « surface de réponse » et courbes iso réponses, qui permettent de visualiser le comportement de la réponse en fonction des facteurs [53].



**Figure.3.5** Exemples de surfaces de réponses et courbes iso réponses (projection des surfaces sur un plan)[53]

Le choix du modèle à retenir dans cette étude est très important et une étape de validation expérimentale du modèle adopté est souhaitable, en déterminant entre autres l'optimum du procédé. Le maximum est obtenu par le calcul des valeurs qui annulent le vecteur Jacobien.

$$\nabla y = \begin{pmatrix} \frac{\partial y}{\partial x_1} \\ \frac{\partial y}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial y}{\partial x_n} \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

### 3.3 Matériel et méthodes

#### 3.3.1 Matières végétales

Les graines de fenugrec acquises auprès d'un fournisseur local ont été préalablement séchées par contre le fruit d'arganier fourni par un autre fournisseur de Tindouf a été épluché pour ne garder que l'amande se trouvant dans la coquille. Les graines de fenugrec et l'amande d'argan ont été soumises à un broyage dans un moulin à café durant 20 sec suivi d'un passage dans un tamiseur vibratoire constitué de plusieurs tamis de diamètres de mailles décroissantes pour ne sélectionner que la granulométrie souhaitée et aboutir à trois classes de diamètres de particules de 0.5, 0.75 et 1 mm pour le fenugrec et 1mm pour l'argan.

Une mesure de la teneur en eau par séchage dans une étuve sous vide à 105°C durant 24 heures a donné une différence de poids presque nulle, entre deux prélèvements successifs, pour des pourcentages en teneur en eau de 7.32 et 5.01% pour le fenugrec et l'argan, respectivement.

### **3.3.2 Extraction de l'huile végétale**

L'extraction de l'huile a été élaborée par le procédé d'extraction par fluide supercritique à l'aide des pilotes spécifiques décrits dans le chapitre II. Au cours de chaque essai, environ 200 g et 1 g de fenugrec et d'argan (matière végétale) respectivement ont été utilisés. Le rendement a été exprimé par rapport à la matière sèche.

### **3.3.3 Etude par plan d'expérience (PEX)**

#### **3.3.3a Choix des paramètres étudiés**

Le rendement d'extraction d'huile végétale par fluide supercritique dépend de plusieurs paramètres tels que le temps d'extraction, la pression, la température, le débit du CO<sub>2</sub>, la taille des particules (granulométrie), la présence ou pas de cosolvant, la porosité du lit, etc. Une optimisation avec un plan d'expérience PE prenant en considération les 7 paramètres cités ci-dessus nécessitera même dans le cas d'un modèle du premier degré, 2<sup>7</sup> soit 128 expériences, ce qui est évidemment énorme. Par conséquent afin de réduire le problème à une taille maîtrisable, il n'a été considéré que trois et deux paramètres pour l'extraction des huiles du fenugrec et d'argan, respectivement, fixant les autres paramètres restants à des valeurs pratiques et justifiables. Les trois facteurs sont la pression, la température et la taille des particules (granulométrie), tandis que la réponse dans tous les cas est le rendement.

#### **3.3.3b Domaine d'étude**

Les niveaux de chaque facteur ont été choisis en considérant les limites du fonctionnement de l'appareil expérimental utilisé et en considérant les données de la littérature concernant les conditions opératoires de traitement de la matière végétale.

Les valeurs physiques des paramètres ainsi que leurs valeurs normalisées équivalentes sont présentées dans les tableaux 3.2 et 3.3 pour le fenugrec et l'argan, respectivement.

**Tableau.3.2** Valeurs physiques et normalisées des paramètres opératoires du fenugrec

Facteur	code	-1	0	1
Température (°C)	X <sub>1</sub>	35	45	55
Pression (bar)	X <sub>2</sub>	100	250	400
Granulométrie (mm)	X <sub>3</sub>	0,5	0,75	1

**Tableau .3.3** Valeurs physiques et normalisées des paramètres opératoires de l'argan

Facteur	code	-1	0	1
Pression (bar)	X <sub>1</sub>	100	250	400
Température (°C)	X <sub>2</sub>	35	45	55

Il faut noter que pour le cas de l'argan lors du broyage des fruits (amande), une pâte très grasse et collante a été obtenue, ce qui n'a pas permis de faire un contrôle de la granulométrie, mais d'harmoniser la taille des grains a 1mm, d'où la non considération de ce paramètre pour le cas de cette plante.

### 3.3.3c Construction de la matrice d'expérience

Pour optimiser le procédé d'extraction, un plan box de type 3<sup>2</sup> avec deux facteurs et trois niveaux fût utilisé pour l'argan, et un plan box behnken a été utilisé avec 3 facteurs pour le fenugrec. La réalisation d'un tel plan nécessiterait 9 expériences pour l'argan (Tableau 3.4) et pas moins de 15 expériences pour le fenugrec (Tableau 3.5). La répétition des points au centre (code 0) est utilisée pour déterminer l'erreur expérimentale.

**Tableau.3.4** Matrice d'expériences de l'argan

N°	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>
1	-1.00000	-1.00000
2	-1.00000	0.00000
3	-1.00000	1.00000
4	0.00000	-1.00000
5	0.00000	0.00000
6	0.00000	1.00000
7	1.00000	-1.00000
8	1.00000	0.00000
9	1.00000	1.00000

**Tableau.3.5** Matrice d'expériences du fenugrec.

N°	facteur		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	+1	-1
11	0	-1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

### 3.3.3d Analyse statistique

Pour pouvoir juger de l'homogénéité des variances, de la signification des paramètres des modèles et de leur validité il a été procédé aux tests suivants: test de Student et le test de Fisher. Les paramètres des modèles sont déterminés par une régression linéaire multiple (RLM) en utilisant le logiciel Minitab *version 16.0.01* pour le fenugrec, et le logiciel Nemrodw (LPRAI, Aix-Marseille, France) pour l'argan. Ils permettent de générer un bon nombre de plans d'expériences et de réaliser les traitements statistiques classiques nécessaires à cette étude.

### 3.4 Résultats et discussion

Les résultats complets du PEX sont donnés dans les tableaux de matrice des effets (Tableaux 3.6 et 3.7) qui regroupent, pour chaque plante, les différentes expériences réalisées lors de la présente étude ainsi que les niveaux des différents facteurs influant sur le procédé et les valeurs correspondantes de la réponse (rendement d'extraction d'huile en %).



**Tableau.3.6** Matrice des effets pour l'optimisation expérimentale de l'extraction d'huile de fenugrec

essai	facteur			Réponse (%)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	y <sub>exp</sub>	y <sub>cal</sub>
1	-1	-1	0	1.1439	1.11916
2	+1	-1	0	0.5422	0.88129
3	-1	+1	0	4.2067	3.86761
4	+1	+1	0	4.8375	4.86224
5	-1	0	-1	3.3946	3.18657
6	+1	0	-1	4.5015	3.92965
7	-1	0	+1	1.2696	1.84145
8	+1	0	+1	1.6471	1.85513
9	0	-1	-1	0.6366	0.86936
10	0	+1	-1	4.5486	5.09571
11	0	-1	+1	0.5683	0.02119
12	0	+1	+1	2.7570	2.52424
13	0	0	0	3.8285	3.94193
14	0	0	0	3.9942	3.94193
15	0	0	0	4.0031	3.94193

**Tableau.3.7** Matrice des effets pour l'optimisation expérimentale de l'extraction de l'huile d'argan.

N°	Facteur		Réponse (%)	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	y <sub>exp.</sub>	y <sub>calc.</sub>
1	-1.0000	-1.00000	7.000	5.528
2	-1.00000	0.00000	3.110	8.534
3	-1.00000	1.00000	2.690	-1.262
4	0.00000	-1.00000	63.530	66.654
5	0.00000	0.00000	83.090	71.881
6	0.00000	1.00000	56.220	64.304
7	1.00000	-1.00000	52.100	50.448
8	1.000	0.00000	52.110	57.894
9	1.00000	1.00000	56.670	52.538

L'analyse de ces matrices d'expériences montre que les rendements expérimentaux en huile varient entre 0.54 et 4.83 % pour le fenugrec et entre 2.62 et 83.09 % pour l'argan. Les facteurs étudiés ont donc une influence sur le rendement en huile et leur signification va être donnée dans ce que suit.

### 3.4.1 Etude des effets des facteurs et de leurs interactions

#### 3.4.1a Modélisation de la réponse

Un plan d'expérience basé sur la méthode de surface de réponse a été proposé afin d'optimiser le rendement d'extraction (exprimée en mg d'huile / g plante sec)×100.

Un plan d'expérience box  $3^2$  à deux facteurs à trois niveaux et une Conception Box-Behnken (1960), à trois niveaux, furent utilisés pour l'argan et le fenugrec, respectivement.

Afin d'estimer les coefficients des variables dans la corrélation mathématique reliant la réponse expérimentale aux variables étudiées, un polynôme du second degré a été adopté et s'exprimant selon la forme générale suivante :

$$y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 \quad (3.10.)$$

Appliquant cette expression pour chaque plante, donne :

- Pour l'argan:

$$y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 \quad (3.10.a)$$

- Pour le fenugrec

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 \quad (3.10.b)$$

Le terme  $a_0$  représente la constante du modèle qui est la valeur théorique de la réponse au centre du domaine expérimental et qui ne dépend d'aucun facteur et interaction. Les coefficients  $a_1, a_2, a_3$  représentent respectivement les effets moyens des facteurs  $X_1, X_2, X_3$  tandis que les  $a_{12}, a_{13}, a_{23}$  et  $a_{123}$  représentent respectivement les effets des interactions  $X_1 X_2, X_1 X_3, X_2 X_3, X_1 X_2 X_3$ . Les  $a_{11}, a_{22}$  et  $a_{33}$  représentent respectivement les effets des coefficients du second degré  $X_1^2, X_2^2$  et  $X_3^2$ . Les valeurs des coefficients du modèle sont déterminées grâce aux essais réalisés, par un calcul de régression multilinéaire en utilisant le critère des moindres carrés. Avant d'accepter un modèle, il est impératif de vérifier

sa validité au moyen des tests statistiques dont le but est d'éliminer de celui-ci les effets peu ou non influents pour ne conserver que les effets les plus significatifs.

### 3.4.1b Calcul des coefficients du modèle et signification des effets des facteurs

Les valeurs des différents coefficients du modèle, calculées en utilisant les logiciels sont données par les Tableaux 3.8 et 3.9. Le terme  $a_0$  représente la moyenne des réponses de toutes les expériences du plan. Les coefficients de régression  $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  correspondent respectivement aux paramètres de la pression ( $X_1$ ), température ( $X_2$ ) et de la granulométrie ( $X_3$ ).

Un signe positif du coefficient représente un effet positif ce qui conduit à l'augmentation de la réponse  $y(\%)$ , alors qu'un signe négatif indique un effet négatif et conduit à la diminution de cette dernière.

L'effet est négatif quand la réponse diminue lorsque le facteur correspondant passe du niveau -1 au niveau +1. Et il est dit positif quand la réponse augmente lorsque le facteur correspondant passe du niveau -1 au niveau +1.

**Tableau.3.8** Estimation des coefficients de régression du modèle et leur signification dans le cas de l'argan

	Coefficient	t-value	Degré de liberté	T-table
$a_0$	71.881	<b>21.52</b>	3	3.18*
$a_1$	24.680	<b>7.389</b>		
$a_2$	-1.175	0.352		
$a_{11}$	-38.667	<b>11.576</b>		
$a_{22}$	-6.402	1.917		
$a_{12}$	2.220	0.665		

\*  $\alpha = 5\%$

**Tableau.3.9** Estimation des coefficients de régression du modèle et leur signification dans le cas du fenugrec.

terme	coefficient	t-value	Degré de liberté	t-table
$a_0$	3,9419	<b>26.1970</b>	5	2.57*
$a_1$	0,1892	1.2573		
$a_2$	1,6824	<b>11.1808</b>		
$a_3$	-0,8549	<b>5.6814</b>		
$a_1*a_1$	-0,3419	2.2721		

$a_2*a_2$	-0,9175	<b>6.0975</b>		
$a_3*a_3$	-0,8968	<b>5.9599</b>		
$a_1*a_2$	0,3081	2.0475		
$a_1*a_3$	-0,1824	1.2121		
$a_2*a_3$	-0,4308	<b>2.8630</b>		

\*  $\alpha = 5\%$

Plus la valeur de t-value du test de Student est élevée et est supérieure à t-table (annexe-4), plus le coefficient correspondant est significatif.

Les valeurs des différents coefficients du modèle de l'argan et du fenugrec sont données dans les tableaux 3.8 et 3.9.

Un signe positif du coefficient est un effet positif qui conduit à une augmentation du rendement en huile (%), alors qu'un signe négatif indique un effet négatif et entraîne sa diminution.

Afin d'évaluer, l'importance des paramètres du modèle et leur validité, le test de Student a été réalisé. Plus la valeur de t-value est grande, plus le coefficient correspondant est significatif. La comparaison de la valeur t-value et de la valeur de t-table avec  $v = n - p$  degrés de liberté (n est le nombre d'expériences et p le nombre d'effets y compris la constante), permet de déterminer la signification des effets et par conséquent des coefficients de régression des différents facteurs étudiés. Selon la table de Student (annexe.4), la valeur de t-table est égale à 2.57 dans le cas du fenugrec et de 3.18 dans le cas de l'argan, ce qui est inférieur aux valeurs des facteurs significatifs, pour une erreur de 5%.

A partir des tableaux 3.8 et 3.9, il peut être remarqué que les effets de différents facteurs étudiés varient bien d'une plante à une autre ce qui induit qu'une étude préliminaire est indispensable pour avant d'entamer le procédé d'extraction.

Le seul facteur qui a présenté un effet significatif ( $t\text{-value} > t\text{-table}$  ;  $\alpha < 0,05$ ) pour les deux plantes est la pression. Le temps d'extraction fût étudié et validé par l'étude de la cinétique d'extraction.

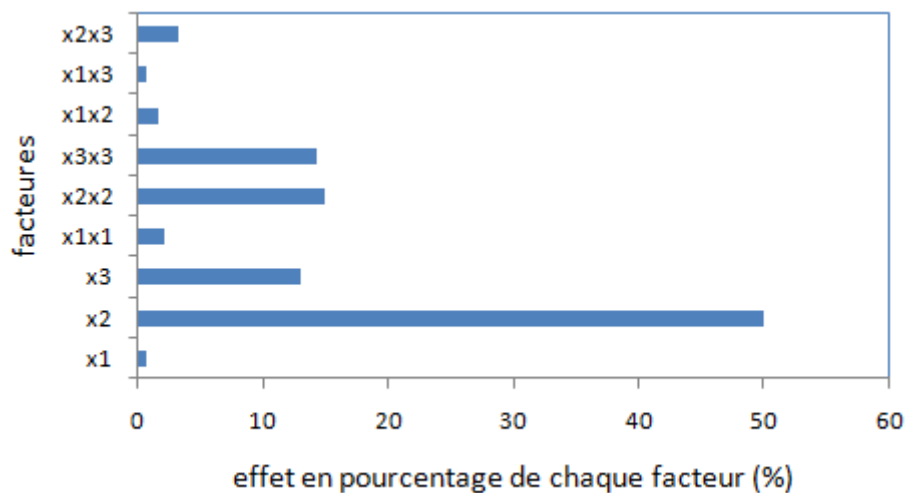
La pression a présenté un effet significatif pour le fenugrec et l'argan alors que la température semble ne pas trop avoir d'effet significatif sur l'issue du rendement dans cette étude, probablement en raison de la variation limitée dans les plages de température considérés 308.15-328.15 K. Cependant, la granulométrie présente un effet significatif que dans le cas du fenugrec étant donné que le contrôle de la granulométrie de l'argan fût fixé à 1mm. Enfin, les interactions entre paramètres opératoires ne semblent avoir d'effet que dans le cas du

fenugrec, précisément l'interaction (pression/granulométrie) avec un t-Student égal à 2.8630 supérieur à t-table égale à 2.57 présentant un effet significatif, les autres interactions semblent négligeable.

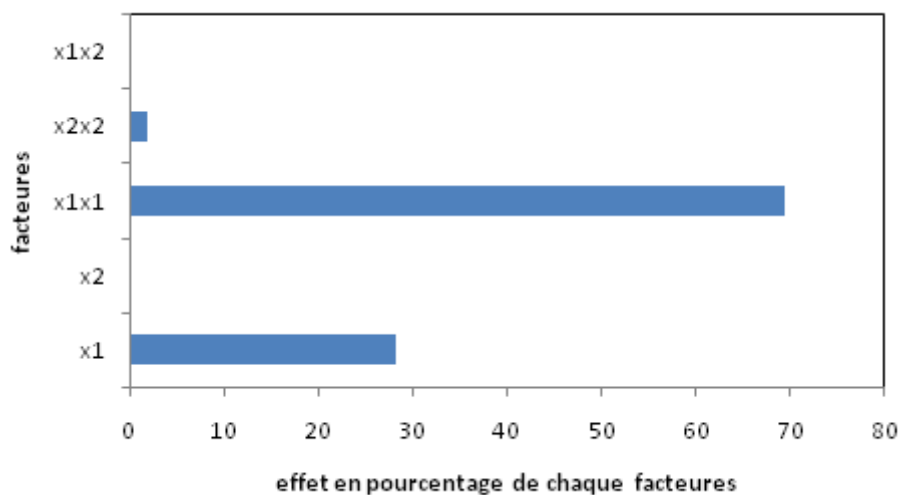
Pour mieux illustrer ces résultats, une représentation graphique symbolisant tous les effets étudiés sur un diagramme en bâton appelé diagramme de Pareto (Figure 3.6) a été utilisée et a montré la signification des facteurs en se basant sur le test de Student pour un risque d'erreur de 5%. La longueur des barres est proportionnelle à l'importance de l'effet sur la réponse étudiée. L'équation exprimant le Pareto est présenté comme suit:

$$P_i = \frac{a_i^2}{\sum a_i^2} \times 100 \quad i \neq 0 \quad (3.11.)$$

a. fenugrec



b. argan



**Figure.3.6** Diagramme de Pareto, (Représentation des effets des paramètres sur la réponse.

### - Cas du fenugrec

Le tableau 3.9 et la figure 3.6 montrent qu'une augmentation de la pression a abouti à une augmentation du rendement en huile alors qu'une augmentation de la taille des particules, a abouti à une diminution du rendement. L'effet de la pression et de la granulométrie sont les plus importants, de l'ordre de 1.6824 et 0.8549 (en valeur absolue) respectivement. L'effet de la granulométrie est pratiquement de moitié celui de la pression, la température est l'effet le plus faible, de l'ordre de 0.1892.

Les effets significatifs pour un intervalle de confiance de 95%, sur le rendement en huile sont la pression et la taille des particules. Ces facteurs linéaires ont été trouvés hautement significatifs.

Les résultats montrent donc qu'une augmentation de la pression à 400 bar et une diminution de la taille des particules donne un meilleur rendement pour une extraction plus complète. Ce résultat confirme bien les résultats généralement trouvés dans des études antérieures où une augmentation de la pression et une diminution de la granulométrie avaient des effets positifs sur le rendement en huile. D'autre part la température devait avoir une grande influence sur le rendement car à haute pression elle favoriserait la solubilité et par conséquent, facilitant l'extraction de huile. Cependant les résultats obtenus ont révélé que son effet est faible. Ceci est dû probablement à l'intervalle de température choisi.

L'étude des interactions entre les différents facteurs a révélé un effet positif de l'interaction (pression, température) de valeur 0.3081, et un effet négatif de l'interaction (température, granulométrie) de valeur -0.1824, et (pression, granulométrie) de valeur -0.4308. Cependant seul l'effet (pression, granulométrie) semble significatif et non négligeable. De plus, les effets du second degré de pression et de granulométrie, de valeurs de 0.9175 et 0.8967 (en valeur absolue), respectivement, ont eu un effet significatif sur l'extraction.

### - Cas de l'argan

L'observation de la Figure 3.6 montre que une augmentation de la pression conduit à une augmentation du rendement en huile, néanmoins l'expérience a montré un rendement maximale à 250 bar indiquant qu'il est inutile de chercher à augmenter plus la pression au delà de cette valeur, l'augmentation de la pression au delà de ce point provoque une compression de la matrice solide, ce qui rend le passage des molécules de soluté des pores de la matrice solide vers le solvant difficile, une augmentation de la pression contribue donc à condenser plus la matrice solide réduisant ainsi l'espace libre et donc à réduire le rendement d'extraction.

L'effet de la température est complexe et il semble agir négativement sur la réponse mais il est considéré comme non significatif, l'effet de l'interaction (pression, température) apparait comme positif sur l'issue de la réponse mais est considéré lui aussi comme non significatif.

### 3.4.2 Modèles mathématiques

Les différents modèles mathématiques qui représentent la fonction réponse en fonction des différents variables sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau.3.10** Modèles mathématiques obtenus.

plante	Modèle mathématique	écart-type $\varepsilon$
Fenugrec	$Y=3.9419+0.1892X_1+1.6824X_2-0.8549X_3-0.3419X_1^2 - 0.9175X_2^2 - 0.8968X_3^2 + 0.3081X_1X_2 - 0.1824X_1X_3 - 0.4308X_2X_3$	0.0983
argan	$Y=71.881+24.680X_1-1.175X_2-38.667X_1^2 - 6.402X_2^2 + 2.20X_1X_2$	0.0855

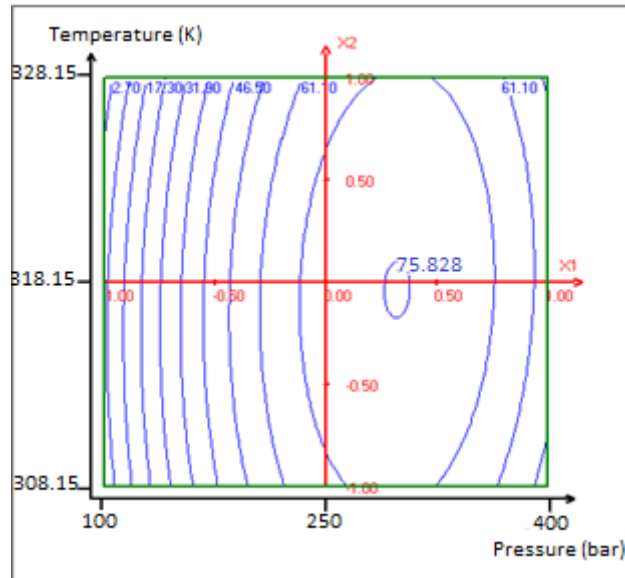
L'erreur expérimentale ( $\varepsilon$ ) pour le rendement en huile a été calculée a partir des trois points qui ont été réalisés au centre du domaine expérimental pour le fenugrec (P=250bar, T=318.15K,  $d_p = 0.75$ mm), et des points répétées pour l'argan. Les différentes relations obtenues montrent que l'optimum devrait être situé au sein du domaine expérimental sinon très proche, les valeurs des paramètres du modèle n'étant pas très élevées.

### 3.4.3 Conditions optimales

L'objectif principal de l'utilisation PE dans le présent travail est d'obtenir les valeurs optimales des variables opératoires pour donner une raiponce maximale. l'analyse du modèle du fenugrec et la résolution statistique technique dans le logiciel Minitab 16, a permis d'obtenir les valeurs optimales des variables pour obtenir un rendement en huile de fenugrec maximale à : 400 bar, 328.15 K, et 0.5mm, pour la pression ( $X_1$ ), la température ( $X_2$ ), la taille des particules ( $X_3$ ) , respectivement. A ces valeurs optimales, la réponse Y prédite (%) par le logiciel est de 5.4640%.

De même pour l'argan, la résolution du modèle dans le programme Nemrodw a permis d'obtenir les valeurs optimales des variables pour un rendement en huile d'argan maximal à : 297.71bar , 317.78K , pour la pression ( $X_1$ ) et la température ( $X_2$ ) respectivement. A ces valeurs optimales la réponse 'y' prédite (%) par Nemrodw est de 75.828% (voir Figure 3.7),

Après vérification par un essai expérimental avec les valeurs des conditions opératoires optimales, les résultats obtenus dans les deux cas, soit pour le fenugrec et l'argan, sont en bon accord avec la valeur prédite à partir du modèle. Cela implique que la stratégie élaborée pour optimiser les conditions opératoires est appropriée et permet d'obtenir un rendement en huile maximale par extraction FSC.



**Figure.3.7** Représentation graphique des conditions optimales dans l'extraction de l'huile d'argan sur Nemrod-w.

### 3.4.4 Validation des modèles

#### 3.4.4a Analyse des résidus

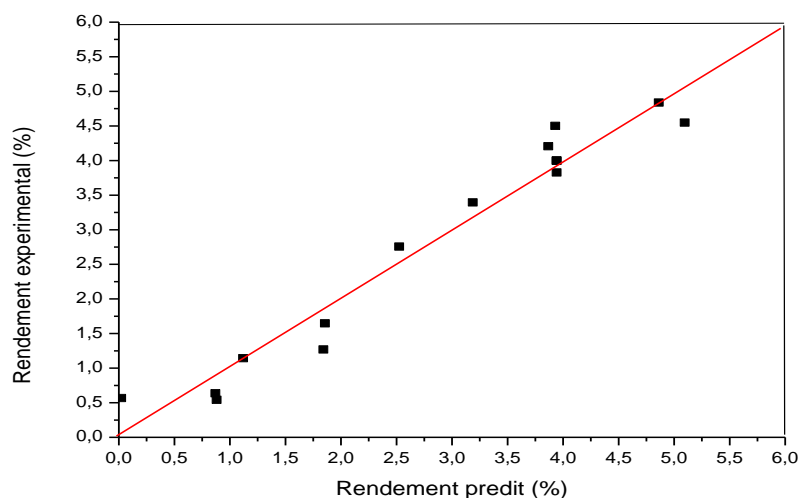
L'analyse des résidus consiste à comparer les valeurs observées et calculées de la réponse, en l'occurrence du rendement en Huile.

Les Figures 3.8 à 3.9 montrent des points qui sont quasi-adjacents à la première bissectrice, ce qui indique que les valeurs observées et calculées sont assez proches. Le coefficient de corrélation linéaire multiple quantifie de manière claire la qualité de l'ajustement avec  $R^2$  proche de l'unité et est égale à 0.957 pour l'argan, et à 0.954 pour le fenugrec.

De plus, les modèles ont enregistré une valeur de  $R^2$  ajusté de 0.886 et 0.873 pour l'argan et le fenugrec respectivement, d'où des résultats satisfaisants, permettant de conclure qu'ils reproduisent d'une manière satisfaisante les valeurs observées. Ces résultats peuvent être confirmés par une analyse complémentaire plus fine qui est l'analyse de la variance (ANOVA).

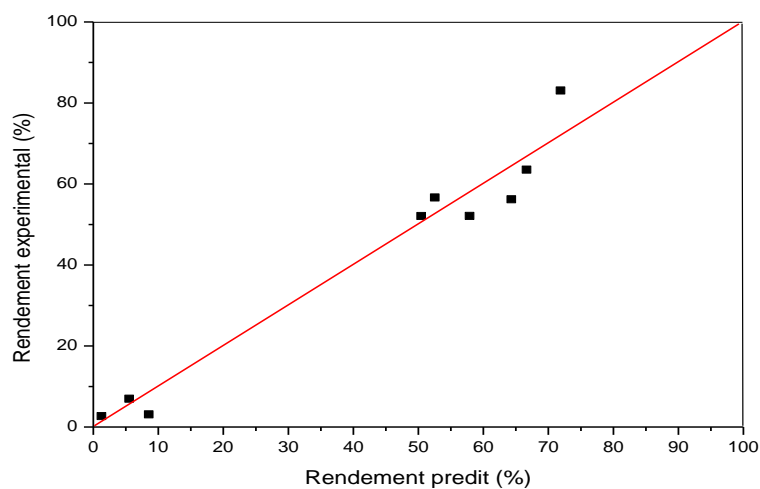


### - Cas de la Fenugrec



**Figure.3.8** Distribution des valeurs mesurées en fonction des valeurs prédites  
Dans le cas du fenugrec.

### - Cas de l'argan



**Figure.3.9** Distribution des valeurs calculées en fonction des valeurs mesurées pour l'argan

#### 3.4.4b Analyse de la variance

L'objectif de l'analyse de la variance est d'une part, d'estimer dans quelle mesure le modèle global et ses paramètres individuels contribuent à la compréhension du processus étudié et d'autre part, de juger de la qualité des modèles obtenus.

La forme générale de l'analyse de la variance repose sur le test de Fisher (F-test).  $F\text{-ratio} = CML/CMR$ . Si la valeur F est supérieure au seuil de rejet, lequel peut être consulté à partir des tables de distribution de Fisher, alors le modèle est statistiquement significatif.

Le Tableau 3.11 présente les résultats de l'analyse de la variance du modèle et de ses effets pour un intervalle de confiance de 95%, c'est-à-dire un risque d'erreur de 5%.

**Tableau.3.11** Table ANOVA

plante	Source de variation	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F-ratio	F-tabulé
Fenugrec	Liaison	35.8429	9	3.9825	11.7263	4.77
	Résidus	1.6981	5	0.3396		
	total	37.5411	14	2.6815		
Argan	Liaison	6754.80	5	1350.96	13.4541	9.01
	Résidus	301.237	3	100.412		
	total	7056.03	8	881.9938		

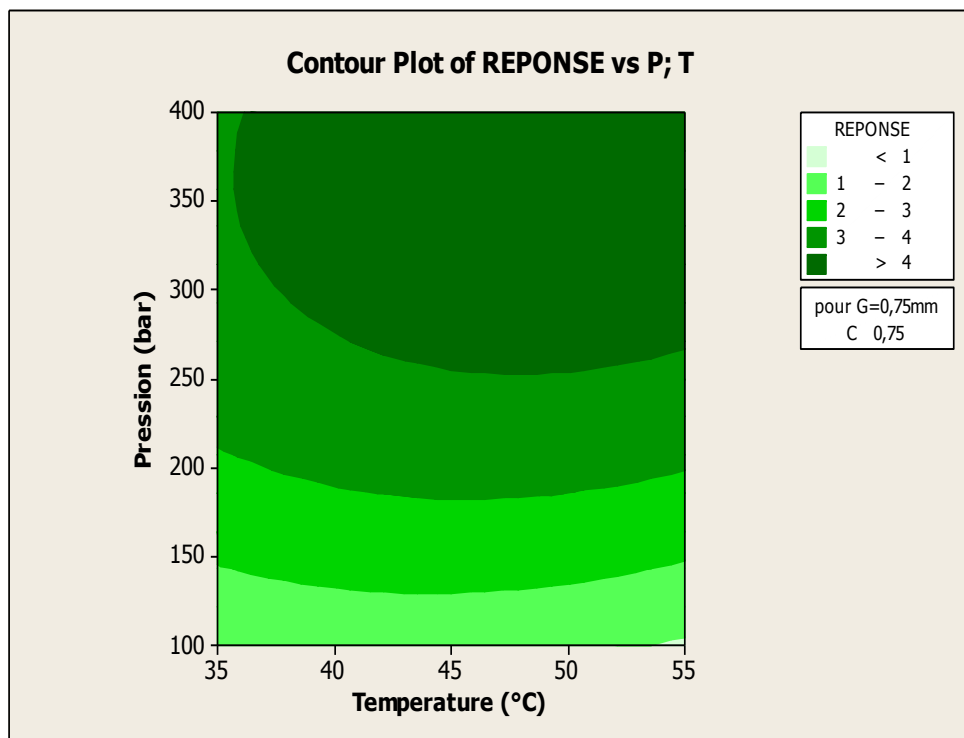
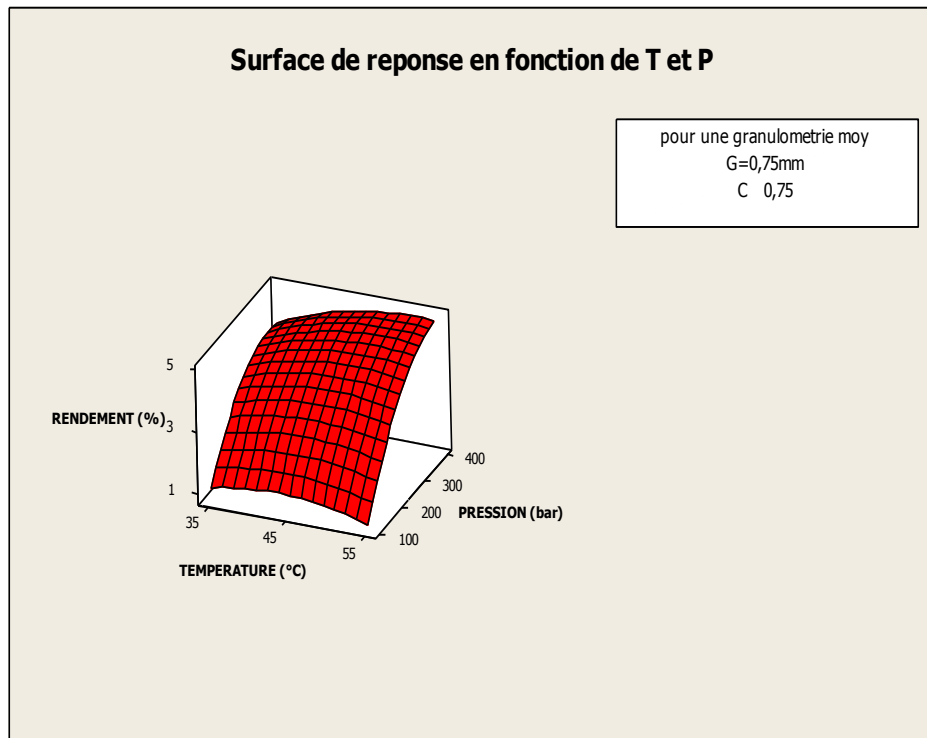
La Table d'ANOVA montre que, pour les deux modèles obtenus, le rapport entre le carré moyen de la liaison et le carré moyen de résidu qui est égal à 11.7263 pour le fenugrec, et de 13.4541 pour l'argan, et est supérieur à F-tabulé (F-tabulé 4.77 pour le fenugrec et F-tabulé = 9.01 pour l'argan) (annexe: Table Fisher), ce qui induit la linéarité du système étudié.

#### 3.4.4c Surfaces de réponses

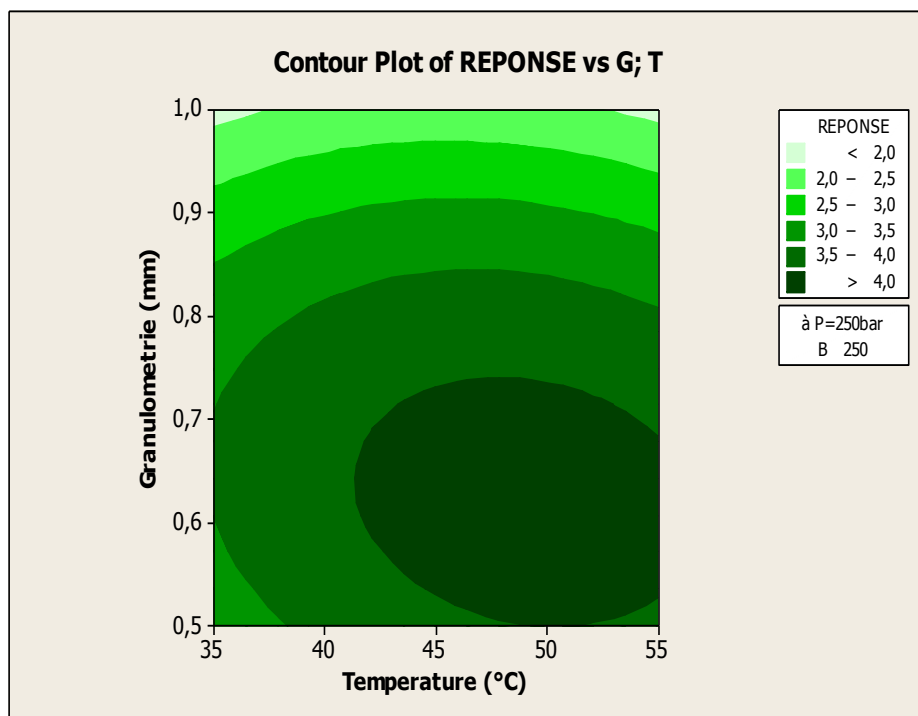
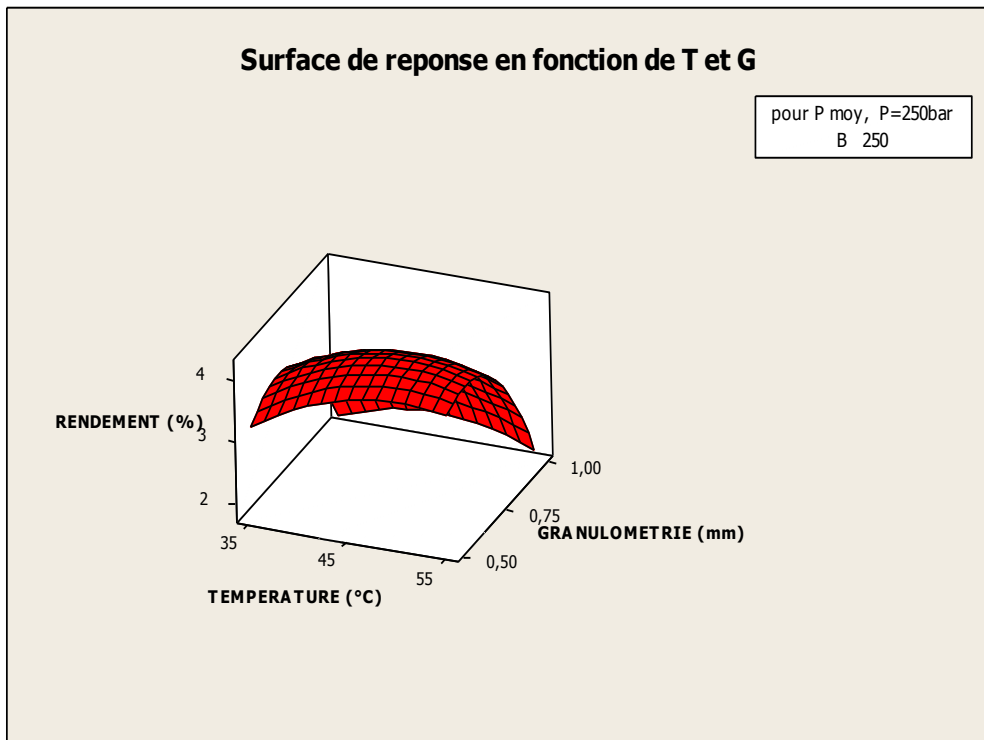
La méthode des surfaces de réponses (MSR) a pour but d'explorer les relations entre les variables dépendantes et indépendantes impliquées dans une expérience. Les surfaces de réponse et les tracés des contours obtenus à l'issue de cette modélisation sont présentés dans les figures 3.10 a, b et c pour le fenugrec obtenu par Minitab 16.1, et la figure 3.11a et b pour l'argan obtenu par Nemrowd.

Les surfaces de réponses fournissent une illustration de plus sur le comportement du système et des interactions entre les différents facteurs influents.

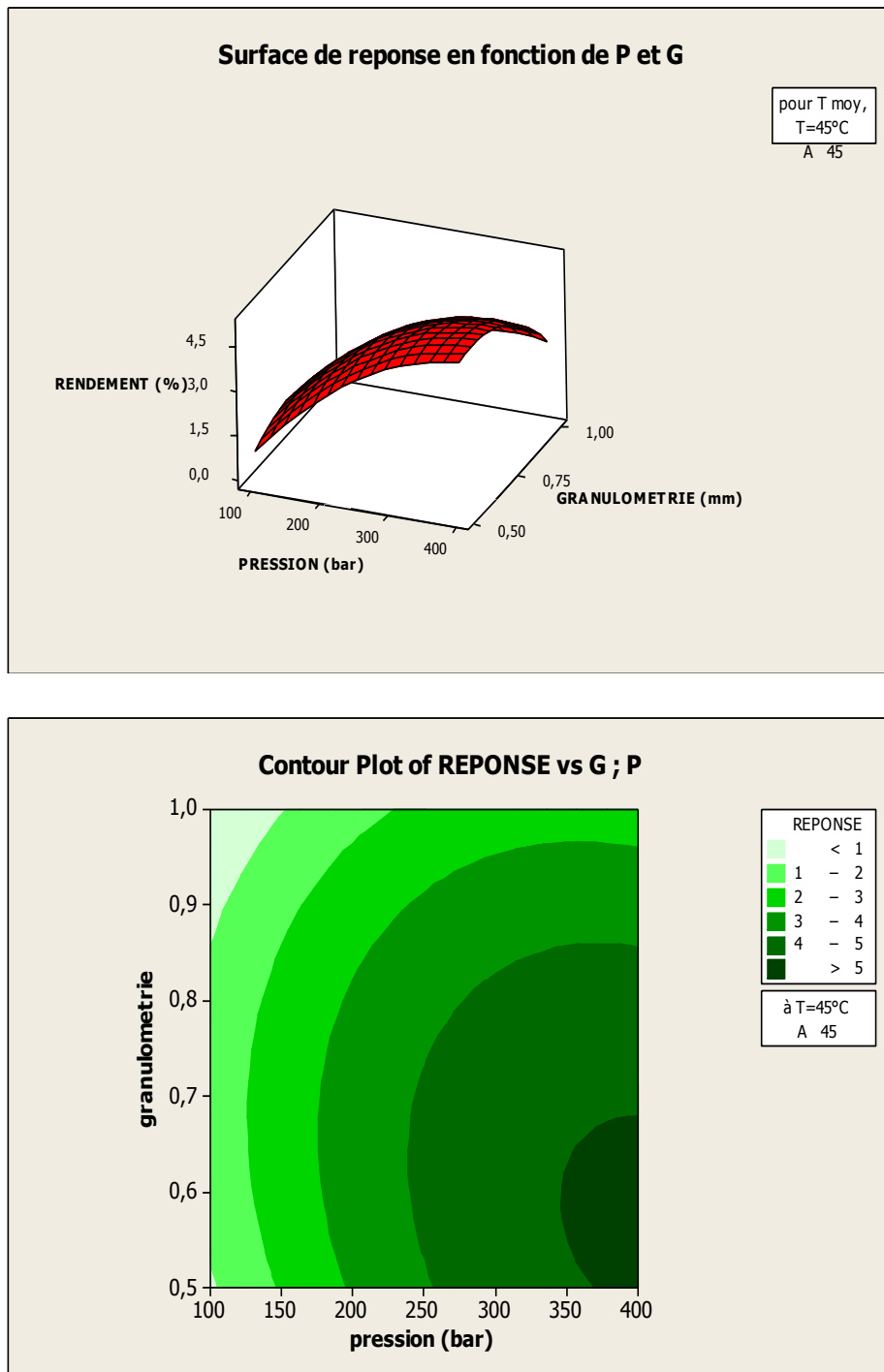
a)



b)



c)



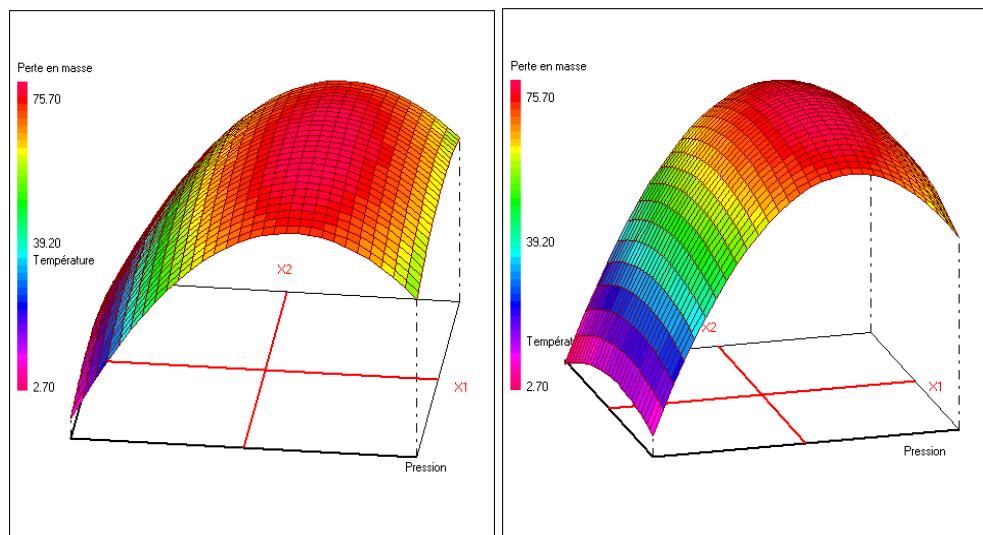
**Figure.3.10** Surfaces et contours de réponses illustrant le rendement d'extraction de l'huile de fenugrec (Y%) au centre du domaine : (a) variation pression / température à 0.75mm, (b) variation granulométrie/ température à 250 bar, et (c) variation granulométrie /pression à 45°C.

La Figure 3.10a illustre les effets de la pression et de la température sur l'efficacité de l'extraction de l'huile de fenugrec (y%) avec une taille de particules moyenne égale à 0.75 mm après 4hrs d'expérience avec un débit fixe du flux en CO<sub>2</sub> supercritique.

Comme montré sur la figure, la pression a un effet positif sur la réponse, confirmant ce qui a été indiqué précédemment où une augmentation de pression conduit à une augmentation du rendement en huile. Ceci est mieux montré par le tracé du contour où il peut être constaté que pour la région correspondant à des valeurs élevées de pression de plus de 250 bar et à une température de plus de 36C°, la réponse est à son point le plus élevé, et que l'interaction pression température a un effet positif sur le rendement.

La figure 3.10b montre clairement qu'une augmentation de la taille des particules a un effet négatif sur la réponse. La région appartenant à l'intervalle de température entre 45 à 55C° et une granulométrie entre 0.5 et 0.7 mm est appropriée pour un rendement maximal.

De même, la figure 3.10c montre encore une fois l'effet positif de la pression et de l'interaction non négligeable entre la pression et la granulométrie pour une température moyenne de 45C°, pour obtenir un rendement maximal dans la région délimitée par le contour de 350 à 400bar pour la pression et de 0.5 à 0.6mm pour la taille des grains.



**Figure.3.11** vue de haut et de face des surfaces de réponses illustrant le rendement d'extraction de l'huile d'argan (Y%) avec la variation de la température et de la pression.

La figure 3.11 illustre les effets de la pression et de la température sur l'efficacité de l'extraction de l'huile d'argan (y%) après 2 heures d'expérience avec un débit constant de CO<sub>2</sub> supercritique. Comme montré par la figure, un optimum a été obtenu à 250 bar et une augmentation supplémentaire de la pression a conduit à une diminution de la réponse, probablement à cause d'un phénomène de condensation de la matrice solide réduisant ainsi l'espace libre et donc réduisant ainsi le rendement d'extraction.

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, le plan d'expérience a été présenté en général, abordant un plan box de type  $3^2$  et un plan Box-Behnken qui ont fait l'objet de cette étude. Il a été noté d'une part, que la méthodologie des plans d'expériences est donc un ensemble homogène d'outils et de méthodes alébro-statistiques visant à établir et à analyser la relation existant entre la grandeur étudiée (réponse) et les sources de variation supposées (facteurs).

D'autre part, l'optimisation du procédé d'extraction qui est en principe assez complexe peut être simplifiée en choisissant judicieusement les facteurs à étudier pour chaque plante. Le plan associé a un modèle mathématique sous forme de polynôme du second degré a permis de calculer la réponse moyenne.

Après analyse des effets, ce modèle a permis de constater que le facteur le plus influent pour les deux plantes, est la pression opératoire où une pression élevée jusqu'à 400bar était un atout dans l'extraction de huile de fenugrec et où une pression moyenne de 250bar sera préférable dans le cas de l'argan. Cependant la recherche de l'optimum du procédé est une étape primordiale pour déterminer les conditions opératoires les plus appropriées.

Cette étude est aussi très intéressante sur le plan économie d'énergie où en appliquant un chauffage doux, l'extraction est favorisée, augmentant la solubilité du soluté et diminuant certains phénomènes de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile.

D'autre part, il a été démontré que le broyage de la matière première est une phase indispensable pour un plus grand rendement. Par ailleurs, le temps d'extraction et le débit du fluide ont été fixés selon le besoin et la nécessité d'extraction de l'huile de la matière végétale considérée.

*Modélisation*



## Chapitre IV.

# Modélisation

### 4.1 Introduction

Le travail expérimental mené dans le cadre de cette étude a bien montré la complexité du procédé d'extraction par fluide supercritique de certaines substances à partir de plantes naturelles. La dépendance de la performance de ce procédé de plusieurs facteurs particulièrement la nature de la plante considéré, ses propriétés physicochimiques et aussi des conditions opératoires notamment la pression et la température, a encouragé la considération d'un grand nombre de travaux basés sur la modélisation de ce procédé afin de pouvoir mener des expériences numériques qui permettent d'explorer plusieurs combinaisons de température, de pression, de débit du gaz supercritique, de la taille des particules, etc. et surtout examiner leur impact sur le rendement d'extraction et aussi la qualité de la substance extraite.

Par conséquent tous ces facteurs cités ci-dessus ont motivé la considération de ce travail de modélisation se basant sur les résultats obtenus expérimentalement lors de cette étude pour les deux plantes qui sont l'argan et le fenugrec. Cependant dans le présent travail, l'approche adoptée est toujours basée sur le shrinking core modèle comme la grande majorité des travaux mais en apportant une certaine originalité qui consiste à coupler ce modèle avec un modèle thermodynamique pour le calcul de la concentration de saturation du soluté dans le fluide supercritique et donc à très haute pression. Ceci permettra de prendre en charge la grande dépendance de cette concentration de saturation des conditions opératoires particulièrement la température et la pression, et ainsi donnera l'opportunité de réaliser numériquement des expériences d'extraction avec fluides supercritiques.

A priori le travail a démarré en se basant sur le modèle de ‘shrinking core’ (‘cœur rétrécissant’) qui est assez connu et discuté dans la littérature et qui a montré sa fiabilité lors de l’étude d’un grand nombre de systèmes [90, 91, 92, 93, 94, 95]. Par conséquent il est peut être assez utile de présenter dans la section suivante certains travaux concernant la modélisation du processus d’extraction avec fluide supercritique.

#### **4.2 Revue de modèles de l’extraction avec fluide supercritique**

Plusieurs travaux concernant l’extraction d’huile à partir de plantes naturelles par le biais de l’extraction par fluide supercritique, notamment le dioxyde de carbone sont rapportés dans la littérature. A priori et d’une manière générale il faut noter que l’extraction par fluide supercritique se fait à partir de différentes structures de la matière telles que des herbes, des graines, des feuilles ou des écorces. Par conséquent le matériau est broyé dans le but d’augmenter la surface de contact avec le solvant supercritique et ainsi augmenter l’accessibilité du soluté à l’intérieur des structures cellulaires et donc augmenter le transfert de matière. Afin de minimiser la complexité des modèles, des géométries à base de plaques, de cylindres ou de sphères sont le plus souvent adoptées, avec aussi des hypothèses simplificatrices concernant la distribution du soluté à l’intérieur du solide, la diffusion dans le réseau de pores, et les mécanismes impliqués dans la cinétique de transfert de matière déterminant les résistances interne, externe ou combinaison d’autres résistances différentes. Les hypothèses simplificatrices adoptées dans la majorité des travaux sont les suivantes : une opération isotherme, une chute de pression à travers l’extracteur négligeable, une densité et porosité du lit le long de l’extracteur constantes, une faible solubilité des espèces autres que soluté dans le fluide supercritique, d’où une masse volumique, une dispersion axiale et une vitesse du fluide restant constantes. Cependant plusieurs auteurs ont considéré la dispersion axiale comme négligeable [91]. L’introduction de ces hypothèses a pour avantage de réduire le nombre d’équations nécessaires pour décrire le processus d’extraction par le biais de bilans de matière, de relations d’équilibre et de lois cinétiques, tout en préservant la spécificité du système.

Une revue regroupant les modèles les plus pertinents et significatifs décrits dans la littérature par différents chercheurs et traitant de l’extraction par fluide supercritique de matières solides a été rapportée par Oliveira et al [91]. Quelques un de ces modèles sont ceux de Linear driving force (LDF), de Broken plus Intact Cells BIC (en série ou en parallèle), de Shrinking core et BIC couplé au Shrinking core.

Le modèle Linear driving Force (LDF) est une simplification de l'équilibre de matière dans la particule solide en supposant que le flux de transfert de matière est proportionnel à la différence entre la concentration moyenne du soluté dans la particule et la concentration du soluté en équilibre avec la phase liquide. Ce modèle s'est montré fiable dans les cas où la concentration du soluté dans la particule suit un profil parabolique [100-101].

Le modèle Broken plus Intact Cells (BIC) de Sovova [102-103], a montré que les parois cellulaires des matières végétales se comportent comme une barrière au soluté extrait et donc elles sont broyées pour réduire les tailles des particules, améliorant ainsi le taux d'extraction. Selon ce modèle l'étape de prétraitement des particules permet d'avoir des particules avec des cellules intactes et brisées. Cependant il est admis que la cinétique d'extraction des cellules brisées est plus rapide que celles intactes, du fait que les premières (cellulaires) forment une résistance en plus au transfert de matière. Par conséquent le mode de transfert de matière à partir des cellules brisées est convectif à la surface des particules, alors qu'au niveau du noyau interne de la particule qui contient des cellules intactes, il est plutôt diffusif. Ceci explique l'introduction dans le modèle d'un terme de transfert de matière destiné à faire diminuer la résistance jusqu'à atteinte d'un nombre maximal de cellules brisées. Cependant la résistance au transfert de matière augmente par la suite afin de prendre en considération l'extraction à partir des cellules intactes. Certaines hypothèses admettent que le soluté dans les cellules brisées diffuse directement à la phase liquide, contrairement à celui des cellules intactes dans le noyau qui diffuse seulement dans les cellules brisées (système en série), d'où la nécessité de considérer deux bilans de matières, l'un pour les cellules brisées et l'autre pour les cellules intactes. Reverchon et Marrone ont proposé un mécanisme de résistance en parallèle par lequel les cellules à la fois brisées et intactes transfèrent le soluté au fluide avec une cinétique différente, et ainsi le flux total transféré est la somme des deux flux [104]. Dans ce sillage, Sovova [105] a proposé comme paramètres ajustables les coefficients de transfert de matière dans les phases fluide et solide où une partie de la quantité de soluté est considérée comme accessible et le restant comme inaccessible.

Le modèle de Shrinking core [106] suppose qu'il existe une frontière solide une sorte de limite caractérisée par un rayon critique  $r_c$  dans la particule sphérique, entre les parties extraites et non extraites de la particule. Au fur et à mesure de l'extraction, cette frontière se dissipe jusqu'à atteindre le centre de la particule avec l'épuisement du soluté. Le travail de Goto et al peut être considéré comme étant le premier à avoir introduit ce modèle se basant sur le suivi de l'évolution de la concentration du soluté à extraire par le biais de l'écriture de

bilans de matière appropriés afin d'aboutir à la détermination du rendement du procédé [106]. La majorité des modèles proposés concernant ces systèmes dépendent de la nature et du nombre de paramètres ajustables. A titre d'exemple, Goto et al ont considéré un seul paramètre ajustable qui est le coefficient de transfert de matière lors de l'utilisation du modèle de shrinking core pour la modélisation de l'extraction de substances à partir de plantes naturelles. De par son importance pour le présent travail, ce modèle est repris plus en détail dans une section suivante.

Une combinaison des modèles BIC et Shrinking core a été proposée par Fiori et al [107], supposant que la particule est constituée de N couches concentriques où les cellules brisées sont situées dans la couche externe de la particule et celles intactes au noyau. Pendant le processus d'extraction chaque couche s'appauvrit en ordre ou en séquence, de la couche extérieure au centre de la particule, suivant le modèle de shrinking core et plus le noyau est proche plus la résistance au transfert de matière vers la phase fluide augmente car le soluté doit diffuser à travers chaque couche épuisée en soluté.

Finalement d'autres modèles se basent carrément sur les bilans de matière à travers la hauteur de l'empilement des particules de la phase solide ou sur des modèles cinétiques généralement empiriques où l'extraction d'un soluté à partir d'un support solide peut être considérée comme étant une suite des trois étapes commençant par une diffusion du fluide aux pores de particules, suivie d'une dissolution du soluté dans le fluide et enfin un transport du soluté avec le fluide.

### **4.3 Modélisation du procédé d'extraction supercritique**

Le modèle proposé dans le présent travail comporte deux grandes parties: a) Le calcul de la solubilité du soluté considéré dans le CO<sub>2</sub> supercritiques aux conditions opératoires considérées, afin de déterminer la concentration de saturation ; b) L'application du modèle de shrinking core avec ses différentes étapes basées essentiellement sur des bilans de matière et qui sont décrites en détails dans la littérature.

#### **4.3.1 Modélisation de la solubilité du soluté dans le CO<sub>2</sub> supercritique**

Cette partie présente tous les différents aspects théoriques liés au calcul des équilibres liquide-solide des mélanges à haute pression. Ceci nécessite l'utilisation d'une équation d'état couplée à une règle de mélange. Dans cette étude le choix s'est porté sur l'une des équations cubiques les plus utilisées, précisément celle de Peng-Robinson (PR) de par sa fiabilité dans la

majorité des cas, et sur la règle de mélange de van der Waals de par sa simplicité et la précision des résultats donnés.

### 4.3.2 Equilibre de phases solide-liquide dans un fluide supercritique

La détermination de la solubilité d'un soluté solide dans un fluide supercritique passe inévitablement par l'utilisation d'une équation d'état accompagnée d'une règle de mélange et qui sont l'équation d'état cubique de Peng-Robinson et la règle de mélange de van der Waals, respectivement. Cette combinaison Equation d'état de Peng-Robinson- Règle de mélange de van der Waals est assez utilisée pour des systèmes, particulièrement pour les cas où la solubilité de saturation est atteinte ce qui revient à déterminer un équilibre de phases solide-liquide et dont les fondements sont décrits dans la section suivante.

#### 4.3.2a Critère et expression de l'équilibre de phases solide-liquide

Les données d'équilibre de phases sont indispensables pour le calcul de tout procédé de séparation. Cependant leur disponibilité n'est pas toujours garantie d'où la nécessité d'avoir des modèles thermodynamiques assez fiables pour les calculer.

Généralement la condition d'un équilibre de phases qu'il soit vapeur-liquide, liquide-liquide ou solide-liquide est exprimée par le critère d'isofugacité ou d'une manière équivalente par l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans chaque phase à température et pression constantes [108], d'où :

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (i=1,2,..) \quad (1)$$

avec  $\mu_i^I$  et  $\mu_i^{II}$  les potentiels chimiques du constituant  $i$  dans les phases I et II, respectivement.

Pour un équilibre entre le fluide supercritique (soluté  $i$  + solvant  $j$ ) et un solide  $i$ , la condition d'équilibre est exprimée comme suit :

$$f_i^S = f_i^F \quad (i = 1,2,..) \quad (2)$$

$$\mu_i^F - \mu_i^S = RT \ln \frac{f_i^S}{f_i^F} = 0 \quad (i = 1,2,..) \quad (3)$$

avec  $f_i^F$  et  $f_i^S$  les fugacités du soluté  $i$  dans le mélange fluide et pur dans la phase solide aux mêmes conditions de température et de pression dans la phase solide.

Les fugacités sont reliées à la température, la pression et la composition de chaque phase par le biais des relations suivantes:

$$f_i^S = P^{sat} x_i \varphi_i^S \quad (4)$$

$$f_i^F = P y_i \varphi_i^F \quad (5)$$

avec P la pression totale,  $x_i$ ,  $y_i$  les fractions molaires du soluté dans chacune des phases solide et liquide,  $\varphi_i^S$  et  $\varphi_i^F$  les coefficients de fugacité du soluté dans la phase solide et liquide, respectivement.

Compte tenu de la phase solide pure, la fugacité de soluté peut être exprimée sous la forme [109] :

$$f_i^S = P_i^{sat}(T) \varphi_i^{sat} \exp \left[ \int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^{sat}}{RT} dP \right] \quad (6)$$

Avec  $P_i^{sat}$  la pression à saturation,  $v_i^{sat}$  le volume molaire du soluté à saturation et  $\varphi_i^{sat}$  le coefficient de fugacité de soluté i à saturation.

Ainsi l'égalité des fugacités permet d'obtenir l'expression de la solubilité  $y_i$ , qui est exprimée par l'équation suivante [109] :

$$y_i = \frac{P_i^{sat}(T) \varphi_i^{sat}(T) \exp \left[ \int_{P_i^{sat}}^P \left( \frac{V_i^S}{RT} \right) dP \right]}{\varphi_i^F P} \quad (7)$$

En supposant que le volume molaire de la substance solide  $V_i^S$  est indépendant de la pression, et la fugacité du solide pur à saturation  $\varphi_i^{sat}$  est égale à l'unité, l'équation 7 ci dessus devient:

$$y_i = \frac{P_i^{sat}(T)}{\varphi_i^F P} \exp \left( \frac{V_i^S [P - P_i^{sat}(T)]}{RT} \right) \quad (8)$$

avec  $\varphi_i^F$  le coefficient de fugacité du soluté i dans la phase fluide.

Par conséquent la détermination de la solubilité  $y_i$  nécessite le calcul du coefficient de fugacité dans la phase fluide comme montré dans la section suivante [109].

#### 4.3.2b Expressions du coefficient de fugacité

Le coefficient de fugacité dans la phase fluide  $\varphi_i^F$  est calculé à partir de l'expression suivante [109]:

$$\ln \phi_i^F = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V_T, n_j} - \left( \frac{RT}{V} \right)_T \right] dV_T - \ln Z^F \quad (9)$$

Le facteur de compressibilité  $Z$  est exprimé comme suit:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (10)$$

avec  $v$  est le volume molaire de la phase fluide supercritique.

La détermination de  $Z$  lorsqu'une équation d'état cubique est utilisée, passe par la résolution numérique d'une équation cubique en  $Z$ .

### 4.3.2c Les équations d'état

En effet dans ce travail l'équation cubique de Peng-Robinson a été utilisée. Son choix a été justifié par le très grand nombre de travaux l'ayant adoptée et où elle a donné de très bons résultats [94, 95, 108]. Cependant à priori une description générale des équations d'état cubiques est donnée.

En effet l'application d'une équation d'état pour le calcul des équilibres liquide-vapeur fût introduite dès la fin du siècle dernier par van der Waals en 1873 [110]. Avec le développement des moyens de calcul informatiques, le développement de ces équations d'état a connu un essor très important donnant lieu à des expressions mathématiques  $f(P, T, V)$  reliant des variables importantes comme la pression, température, volume et composition, assez performantes qui permettent la prédiction des trois différents types d'équilibre de phases thermodynamiques.

Le choix d'une équation d'état par rapport à une autre reste dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de sa forme mathématique, l'étendue de son domaine d'application et la précision souhaitée [110].

Donc d'une manière générale les équations d'état peuvent être considérées comme des outils majeurs pour la description des propriétés thermodynamiques des fluides et pour la prédiction des équilibres de phase. La littérature en décrit et discute d'une manière très précise les différents types ainsi que les conditions et tests de leurs applications et ce pour des systèmes bien spécifiques. Principalement les équations d'état peuvent être catégorisées comme suit:

- ❖ Les équations empiriques, qui contiennent un grand nombre de paramètres spécifiques aux constituants et aux conditions de pression et de température dans lesquelles ils ont été déterminés. Elles sont très efficaces pour une gamme de conditions mais ne peuvent pas être utilisées en dehors.
- ❖ Les équations d'état théoriques, qui sont basées sur la thermodynamique statistique. Elles peuvent être utilisées dans une large gamme de conditions mais sont moins précises que les précédentes. Par ailleurs elles sont fort complexes à appliquer.
- ❖ Les équations semi-empiriques, qui combinent les caractéristiques des deux précédentes. Les équations d'état cubiques, qui généralement sont semi-empiriques, sont les équations d'état les plus répandues et sans doute les plus efficaces.

Dans le domaine des hautes pressions qui caractérisent l'état supercritique, les équations cubiques sont les plus utilisées et les plus simples à appliquer [111]. Par conséquent, tout l'intérêt sera porté uniquement à cette formulation d'équations d'état et en particulier celle de Peng-Robinson. Leur expression générale est comme suit:

$$p = \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (11)$$

avec  $P$  la pression,  $T$  la température,  $V$  le volume, les paramètres  $a$  et  $b$  dépendent des forces d'attraction et de répulsion, respectivement, qui existent entre les molécules. Le paramètre  $b$  est connu comme le covolume, et les deux paramètres sont calculés à partir des

**Tableau 4.1** les paramètres  $a$  et  $b$  pour corps pur [110]

Equation	u	w	b	a
van der Waals (VDW)	0	0	$\frac{RT}{8p_c}$	$\frac{27R^2T_c^2}{28p_c}$
Redlich Kwong (RK)	1	0	$\frac{0.08644RT_c}{p_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{p_cT^{1/2}}$
Soave (RKS)	1	0	$\frac{0.08644RT_c}{p_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^2}{p_c} (1 + f_\omega (1 - T_r^{1/2}))^2$ $f_\omega = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$



Peng Robinson (PR)	2	-1	$\frac{0.0788RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c}(1 + f_\omega(1 - T_r^{1/2}))^2$ $f_\omega = 0.37464 + 1.542274\omega - 0.2699\omega^2$
-----------------------	---	----	--------------------------	--

propriétés critiques des corps purs et  $u$  et  $w$  sont des paramètres qui prennent des valeurs entières dépendant du type d'équation d'état considéré comme montré dans le tableau ci-dessus.

L'équation de Peng-Robinson (PR) est largement utilisée. Ses avantages résident dans le fait qu'elles nécessitent peu de données expérimentales (les coordonnées critiques et le facteur acentrique), un temps de calcul relativement court et surtout quelles conduisent à une bonne estimation des équilibres liquide-vapeur. Sa forme cubique est comme suit :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (12)$$

#### 4.3.2d Règles de mélange

L'extension de l'utilisation des équations d'état aux mélanges de constituants a été réalisée grâce au développement de règles de mélanges qui procurent un moyen pour calculer les paramètres impliqués dans les équations d'état pour le mélange qui est considéré en quelque sorte comme un pseudo constituant pur. Similairement aux équations d'état, une grande variété de règles de mélange est proposée dans la littérature, soulevant ainsi le problème du choix de la meilleure combinaison Equation d'état-Règle de mélange, comme rapporté par Bezaze et Meniai [112].

A titre d'exemple, L'équation d'état de Peng-Robinson (PR) [109] utilisée dans le cadre de ce travail est exprimée pour un mélange comme suit:

$$P = \frac{RT}{V - b_m} + \frac{a_m}{V(V + b_m) + b_m(V - b_m)} \quad (13)$$

avec  $a_m$  et  $b_m$  les paramètres attractives et répulsives du mélange, respectivement.

La détermination des paramètres  $a_m$  et  $b_m$  nécessite justement une règle de mélange où celle due à van der Waals est utilisée dans le présent travail et est décrite comme suit:

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (13a)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j y_i y_j b_{ij} \quad (13b)$$

$$a_{ij} = \sum_i \sum_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (13c)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (13d)$$

avec  $a_i$  et  $b_j$  comme définis dans le tableau 4.1,  $y_i$  et  $y_j$  les fractions molaires des constituants  $i$  et  $j$ , respectivement et  $k_{ij}$  est le paramètre d'interaction binaire.

Le paramètre d'interaction  $k_{ij}$  est assez important dans le calcul des différents paramètres de mélange et a une très grande influence sur la qualité des résultats. Une partie de ce travail est consacrée à sa détermination par optimisation d'une fonction objective exprimée en fonction des solubilités expérimentales et calculées, utilisant la méthode de Simplexe qui est décrite en détail dans la littérature [113] L'initiative a aussi été prise dans ce travail pour déterminer  $k_{ij}$  en fonction des paramètres opératoires de température et de pression, selon la disponibilité d'un nombre raisonnable de données expérimentales.

#### 4.3.2e Paramètre d'interaction binaire $k_{ij}$

Le paramètre d'interaction  $k_{ij}$  exprime les forces d'interaction entre les molécules des constituants  $i$  et  $j$  du mélange et doit être déterminé à partir des données expérimentales disponibles ou mesurées concernant le système binaire considéré. Il faut noter que  $k_{ij} = k_{ji}$  et  $k_{ii} = k_{jj} = 0$ .

La disponibilité des données expérimentales concernant des équilibres entre phases n'est pas toujours assurée, bien qu'elles soient indispensables pour le calcul de tout système de séparation. La solution pour ce problème réside dans le développement de modèles thermodynamiques qui doivent être assez fiables pour prédire de telles données. Cependant les systèmes diffèrent les uns des autres et donc il est aussi important d'apporter des mesures correctives telle que l'incorporation du paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  qui doit être déterminé, évitant de le choisir arbitrairement, ce qui dans la majorité des cas influe très négativement sur la qualité des résultats.

Dans le présent travail le paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  a été déterminé pour les systèmes considérés qui sont les huiles d'argan et de fenugrec dans le dioxyde de carbone, pour la combinaison adoptée Equation de Peng Robinson – Règle de mélange de van der Waals.

L'approche adoptée repose sur la minimisation de la fonction objective exprimée en termes de solubilités expérimentales comme suit :

$$F = \sum_1^N (y_{exp} - y_{calc})^2 \quad (14)$$

L'une des caractéristiques de notre approche est que le coefficient d'interaction binaire dépend de la température du mélange et que son calcul ne nécessite pas la connaissance d'autres propriétés

#### 4.3.2f Procédure de calcul du coefficient de fugacité

L'expression du coefficient de fugacité d'un constituant dans un mélange dépendra évidemment de l'équation d'état adoptée ainsi que de la règle de mélange choisie. D'une manière générale l'équation d'état est exprimée comme suit :

$$f(P, V, T, N_1, N_2, \dots, N_i, \dots, a_m, b_m, \dots) = 0 \quad (15)$$

La détermination des coefficients  $a_m$  et  $b_m$  repose sur les éléments suivants:

- Calcul des paramètres  $a_i$ ,  $a_j$ ,  $b_i$  et  $b_j$  des corps  $i$  et  $j$ , respectivement ;
- Choix d'une règle de mélange permettant le calcul des paramètres  $a_{ij}$  et  $b_{ij}$  caractéristiques du mélange  $i$ - $j$  à partir des paramètres  $a_i$  et  $b_i$  et donc  $a_m$  et  $b_m$ .

Le coefficient de fugacité est exprimé comme suit:

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln \left[ Z \left( 1 - \frac{b_m}{V} \right) \right] + \frac{a_m}{2.828RTb_m} \left( \frac{b_i}{b_m} - \frac{2}{a_m} \sum_j x_j a_{ij} \right) \ln \left( \frac{1 + 2.414 \frac{b_m}{V}}{1 - 0.414 \frac{b_m}{V}} \right) \quad (16)$$

Le facteur de compressibilité de la phase liquide est calculé en résolvant numériquement l'équation cubique suivante obtenue en remplaçant  $V$  par  $ZRT/P$  dans l'équation. 13:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (17)$$

Avec  $A$  et  $B$  exprimé comme suite :

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} = 0.45724 \frac{P_r}{T_r^2} \quad (17a)$$

$$B = \frac{bP}{RT} = 0.07780 \frac{P_r}{T_r} \quad (17b)$$

Il est important de préciser que pratiquement toutes les équations d'état sont aussi influencées, en plus du paramètre d'interaction, par d'autres paramètres comme celui lié à la taille des structures moléculaires des constituants présents dans le mélange et nécessitent aussi la connaissance de certaines propriétés physiques particulièrement les propriétés critiques. A

leur tour ces dernières ne sont pas aussi toujours disponibles et donc il est essentiel d'avoir d'autres méthodes pour pouvoir les calculer. Les approches les plus fiables sont généralement celles basées sur le concept de contribution de groupe et sont décrites dans la section suivante.

#### 4.3.2g Estimation des propriétés thermodynamiques des corps purs

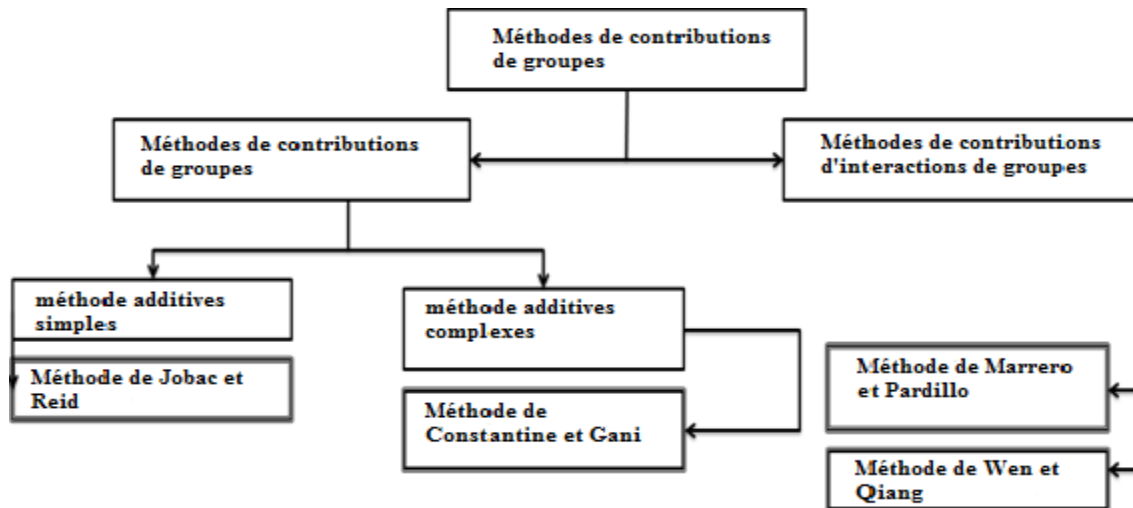
Les méthodes d'estimation des propriétés physiques et thermodynamiques des composés purs et des mélanges sont d'une grande importance pour le développement de modèles thermodynamiques et dont la fiabilité dépend en grande partie de leurs capacités prédictives. Généralement l'approche la plus utilisée consiste à lier la structure moléculaire à la propriété considérée, démarrant de données expérimentales. A titre d'exemple, l'une des premières méthodes pour l'estimation des propriétés critiques fût proposée par Lydrsen en 1955 [110] sur la base d'un grand nombre de données expérimentales.

Dans le présent travail, le calcul des solubilités du soluté dans le fluide supercritique et donc à très haute pression nécessite la connaissance des propriétés thermodynamiques des corps purs, suivantes:

- ✓ Température critique;
- ✓ Pression critique;
- ✓ Facteur acentrique;
- ✓ Volume molaire à saturation;
- ✓ Pression à saturation.

Dans ce qui suit, une présentation de deux méthodes de calcul des propriétés critiques basées sur la structure moléculaire à savoir les méthodes de contributions de groupes de Joback et Reid [114] et celle de Constantinou et Gani [115] est donnée. Elles ont été utilisées pour l'estimation de la température et de la pression critiques des composés d'huile pures. Néanmoins, d'autres méthodes existent aussi dans la littérature et sont basées sur les interactions entre les groupements formant la molécule, comme les méthodes de Marrero et Pardillo [116] et de Wen et Qiang [117]. Ces dernières utilisent les contributions des interactions entre des groupes simples constituant la molécule.

Actuellement les méthodes les plus performantes et les plus utilisées pour l'estimation des propriétés physiques des constituants sont celles qui sont basées sur le concept de contribution de groupes. La propriété d'une molécule est supposée être la somme de toutes les contributions à cette propriété des différents groupes formant la molécule. La figure ci dessous, illustre la classification des méthodes de contribution de groupes qui sont les plus citées dans la littérature.



**Figure 4.1** Classification des méthodes de contribution de groupes [118]

Les méthodes particulièrement utilisées dans ce travail sont donc décrites comme suit :

➤ **Méthode de Joback et Reid pour l'estimation des propriétés critiques**

Joback et Reid [114] ont basé leur méthode sur la division de la structure moléculaire en plusieurs groupes simples dont les plus utilisés ont été insérés en Annexe (6). Les valeurs des contributions à la valeur de la propriété de la molécule sont obtenues à l'aide d'une opération de régression qui utilise le modèle non-linéaire pour l'estimation de la température et la pression critique. Afin d'obtenir des valeurs optimales l'opération de régression a été effectuée par minimisation d'une fonction objective exprimant les déviations entre les valeurs estimées des propriétés et celles expérimentales correspondantes, comme suit :

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n (y_{cal} - y_{exp})^2 \quad (18)$$

Cette méthode utilise les relations suivantes pour l'estimation de  $T_c$  et  $P_c$  :

$$T_c = \frac{T_b}{0.584 + 0.965 \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2} \quad (18a)$$

$$P_c = \frac{1}{(0.113 + 0.0032Na - \sum \Delta P)^2} \quad (18b)$$

avec  $T_b$  la température d'ébullition normale,  $Na$  le nombre d'atomes de la molécule,  $\Delta T$  et  $\Delta P$  sont les contributions de groupes à la température et la pression, respectivement (donnés en annexe).

➤ **Méthode de Constantinou et Gani**

Constantinou et Gani [115] proposèrent une méthode de contributions de groupes pour l'estimation de propriétés, particulièrement les propriétés critiques et thermodynamiques. Elle est basée sur deux niveaux de contributions de groupes : le premier niveau, appelé aussi niveau de premier ordre, utilise des contributions de groupes simples comme celles appliquées dans la méthode de Joback et Reid [114]; le niveau de deuxième ordre utilise des groupes plus compliqués que ceux du premier ordre dont la structure est construite à partir de groupes de premier ordre. Par exemple les groupes  $\text{CH}_3\text{CO}$  et  $\text{CH}_2$  qui sont de premier ordre, sont aussi considérés comme participant à la construction du groupe de deuxième ordre  $\text{CH}_3\text{COCH}_2$ .

Les équations d'estimation de la température et la pression critiques et de la température d'ébullition issues de cette méthode sont exprimées comme suit:

$$\exp\left(\frac{T_c}{181.128}\right) = \sum_i N_i t_{c1i} + \sum_j M_j t_{c2j} \quad (19a)$$

$$(P_c - 1.3705)^{-0.5} - 0.100220 = \sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} \quad (19b)$$

$$\exp\left(\frac{T_b}{204.359}\right) = \sum_i N_i t_{b1i} + \sum_j M_j t_{b2j} \quad (19c)$$

avec :

$N$  et  $M$  : Nombre d'apparitions des groupes  $i$  et  $j$ , respectivement;

$t_{c1i}$ ,  $t_{c2j}$  : Contributions des premier et second ordres sur la température critique (voir Annexe 7).

$P_{c1i}$ ,  $P_{c2j}$  : Contributions des premier et second ordres sur la Pression critique (voir Annexe 7).

$t_{b1i}$ ,  $t_{b2j}$  : Contributions des premier et second ordres sur la Température d'ébullition (voir Annexe.7).

#### ➤ Estimation du facteur Acentrique (Méthode de Lee Kesler)

Le facteur acentrique de Pitzer est l'un des paramètres les plus utilisés dans les relations thermodynamiques des fluides purs [119]. Il caractérise la non-sphéricité d'une molécule et est supposé mesurer sa complexité en termes de géométrie et de polarité. Le facteur acentrique proposé par Lee Kesler est défini par la relation suivante :

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5.92714 + 6.09648 \theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347 \theta^6}{15.2518 - 15.6875 \theta^{-1} - 13.7421 \ln \theta + 0.43577 \theta^6} \quad (20)$$

$$\theta = \frac{T_b}{T_c} \quad \text{avec } P_c \text{ en atmosphère.}$$

➤ **Détermination du volume molaire a saturation (méthode Rackett)**

Le volume molaire peut être déterminé pour toute substance qu'elle soit en phase gazeuse, liquide ou solide. A saturation l'équation de Rackett permet de le calculer comme suit [119]:

$$V_s = \frac{RT_c}{P_c} (0.29056 - 0.08775 \omega)^{[1+(1-T/T_c)^{2/7}]} \quad (21)$$

➤ **Détermination de la pression a saturation**

Riedel [119] a proposé une équation de pression de vapeur a saturation de la forme suivante:

$$\ln P_r^{sat} = A^0 - \left(\frac{B^0}{T_r}\right) + C^0 \ln T_r + D^0 T_r^6 \quad (22)$$

$$P^{sat} = P_r^{sat} \times P_c \quad (22a)$$

Le terme  $T_r^6$  permet de décrire le point d'inflexion de la courbe de pression de vapeur dans la région à haute pression. Les paramètres  $A^0, B^0, C^0$  et  $D^0$  sont en fonction de  $T, T_c, T_b$  et  $P_c$ .

### 4.3.3 Modélisation du procédé d'extraction avec fluide supercritique

La première partie de ce chapitre a permis de présenter et revoir tous les outils essentiels pour le calcul de la solubilité d'un soluté dans un fluide à l'état supercritique ainsi que l'équilibre solide-liquide, avec comme objectif de fournir certains paramètres nécessaires telle que la concentration à saturation, au modèle proposé dans cette deuxième partie et concerne carrément le procédé d'extraction avec fluide supercritique.

En effet comme mentionné dans l'introduction et la partie concernant la revue bibliographique de ce chapitre (Sec.4.2), la modélisation du processus d'extraction par fluide supercritique est basée sur l'utilisation du modèle assez connu dans la littérature et qui est le shrinking core model. Cependant la nouveauté dans ce travail est l'initiative prise pour coupler le processus de transfert de matière à la thermodynamique des équilibres de phases solide-liquide à haute pression et dont tous les outils ont été décrits dans la première partie.

Le modèle de shrinking core est basé sur l'écriture des équations de bilans qui régissent le transfert de matière ayant lieu dans chacune des étapes du modèle, dans le but

d'aboutir au rendement d'extraction d'huiles végétales à partir de plantes naturelles d'argan et de fenugrec utilisant du  $CO_2$  à l'état supercritique.

#### 4.3.3a Modélisation du procédé par le modèle **Shrinking core**

L'extraction supercritique demeure une opération de transfert de matière concernant le soluté de la phase solide vers la phase fluide. Un des objectifs de cette étude est la modélisation de ce processus de transfert de matière de l'huile végétale présente dans la plante vers le  $CO_2$  supercritique. Afin de modéliser les résultats expérimentaux obtenus lors de l'extraction par le dioxyde de carbone supercritique des huiles de fenugrec et d'argan, une recherche dans la littérature a fourni plusieurs modèles, comme discuté dans la section 4.2. Cependant le modèle de 'shrinking core' a été adopté de par la fiabilité montré pour un grand nombre de systèmes différents.

##### ➤ **Description du modèle de Shrinking core**

Il est supposé que la phase solide est un ensemble de particules de forme sphérique, poreuse et imbibée d'huile. Ce modèle est fondamentalement basé sur une désorption irréversible du soluté (l'huile) à partir du solide suivie d'une diffusion dans le solide poreux à travers les pores. Le modèle de **Shrinking core** suppose qu'il existe une limite mobile ou une frontière mobile ((Moving boundary) entre les parties extraites et non extraites de la particule. Au fur et à mesure de l'extraction, la frontière s'estompe jusqu'à ce qu'elle atteigne le centre de la particule où tout le soluté serait épuisé de façon irréversible. La position de cette limite est caractérisée par un rayon critique,  $r_c$ , dans la particule sphérique représentée sur la figure 4.2.



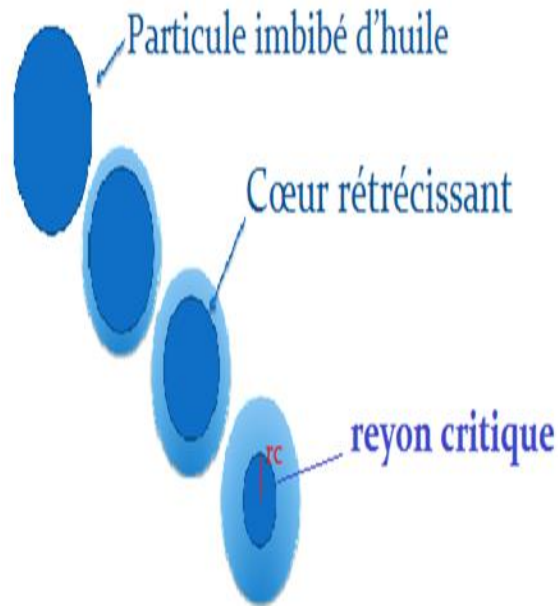


Figure 4.2 Principe de shrinking core

Dans le développement de l'équilibre entre le noyau et la masse du soluté extrait, il est supposé qu'il n'y a pas d'accumulation du soluté dans la région extraite et le soluté diffuse jusqu'à la limite de la surface de la particule par l'intermédiaire de réseaux de pores.

Le modèle est écrit sur la base de bilans de matière et est testé pour les deux plantes considérées expérimentalement au laboratoire et qui sont l'argan et le fenugrec.

La difficulté essentielle réside surtout dans la complexité du procédé d'extraction à fluide supercritique, particulièrement en ce qui concerne le mécanisme de transfert de matière à haute pression dans la matrice solide qui est généralement poreuse d'où l'influence sur le modèle numérique de plusieurs paramètres tels que la composition de la matrice solide, la température, le débit de gaz, la taille et le degré de vide des particules, le temps d'extraction, etc.

Ainsi, le bilan massique de la phase solide à l'intérieur de l'extracteur est conditionné par des hypothèses simplificatrices qui tout en étant réalistes, permettent d'écrire et surtout résoudre les équations du modèle. Dans la présente étude certaines hypothèses tirées de la littérature ont été émises, et sont les suivantes [93]:

- Le procédé d'extraction a été supposé comme une désorption irréversible;
- La dispersion axiale a été négligée dans le lit, ce qui a beaucoup simplifié la résolution des équations différentielles issues de bilans de matière, tout en préservant la nature du système;

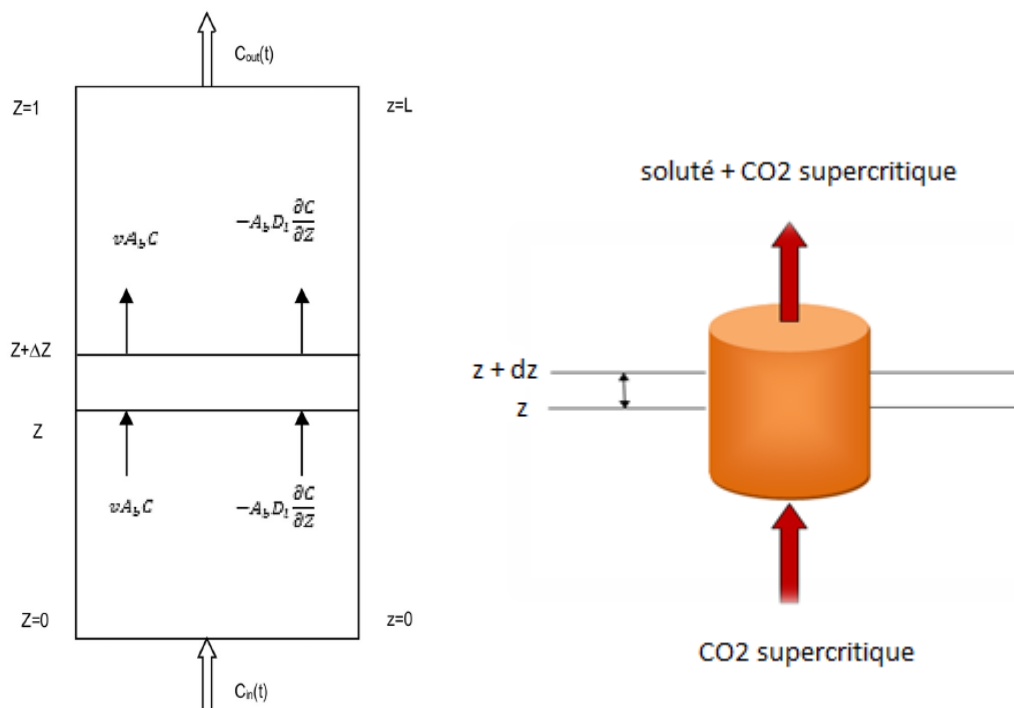
- Le système est considéré comme isotherme et isobare, la température et la pression sont fixées pour chaque expérience;
- La distribution de l'huile à travers la particule de la matrice solide poreuse est uniforme;
- Les propriétés physiques du fluide supercritique sont considérées comme constantes pendant l'extraction.

### ➤ Equations du bilan

Il est nécessaire d'établir un système d'équations prenant en considération les bilans de matière à travers les différentes phases, les équilibres entre phases, et les conditions aux limites et initiales. La résolution de tels systèmes dépendra ensuite des hypothèses pré-citées, et de la manière avec laquelle est intégré le système qui est dépendent essentiellement de l'écriture des conditions initiales et aux limites dont la fiabilité du modèle en dépend grandement.

#### • Bilan de matière par rapport à l'huile essentielle dans le solvant

Le transfert de matière dans la phase liquide se fait par conduction et par convection sur un élément différentiel de hauteur  $dz$  et situé à  $z$ , comme montré par la figure ci-dessous :



**Figure 4.3.** Élément différentiel dans l'extracteur.

➤ **Transfert de matière par convection :**

$$\text{-Quantité d'huile entrant l'élément par convection} = (C \cdot \varepsilon \cdot v \cdot A)_z \quad (23a)$$

$$\text{-Quantité d'huile sortant l'élément par convection} = (C \cdot \varepsilon \cdot v \cdot A)_{z+dz} \quad (23b)$$

Avec  $C$  la concentration de l'huile essentielle,  $A$  la section d'écoulement de la colonne,  $v$  la vitesse interstitielle du fluide et  $\varepsilon$  la fraction de vide de la matrice solide.

➤ **Transfert de matière par diffusion au sein du fluide :**

$$\text{-Quantité d'huile entrant l'élément de volume par diffusion} = (J \cdot \varepsilon \cdot A)_z \quad (23c)$$

$$\text{-Quantité d'huile sortant l'élément de volume par diffusion} = (J \cdot \varepsilon \cdot A)_{z+dz} \quad (23d)$$

Avec :  $J = -D_L \frac{\partial C}{\partial z}$  le flux molaire de diffusion [mole/m<sup>2</sup> s]

$D_L$ : Le coefficient de la diffusion [m<sup>2</sup>/s]

$$\text{➤ Accumulation : } \frac{\partial(\varepsilon \cdot A \cdot dz \cdot c)}{\partial t} \quad (23e)$$

➤ **Transfert de matière entre phases:**

La quantité de soluté transférée de la phase solide vers le fluide est exprimée comme suit :

$$(1 - \varepsilon) \cdot A \cdot dz \cdot a_p \cdot k_f \cdot (C_i(R) - C) \quad (23f)$$

$a_p$  : représente l'air spécifique [m<sup>-1</sup>] et peut être calculée comme suit :

$$a_p = \frac{S}{V} = \frac{4 \cdot \pi R^2}{\frac{4 \cdot \pi R^3}{3}} = \frac{3}{R} \quad (23g)$$

$C_i(R)$  : la concentration de l'huile à la surface externe de la particule solide [kmol/m<sup>3</sup>].

$k_f$  : Le coefficient de transfert de matière [m/s].

D'après le principe de la conservation de la matière le bilan de masse peut être écrit :

$$\left( \text{Quantité de matière entrant l'élément} \right) - \left( \text{Quantité de matière sortant de l'élément} \right) + \left( \text{Masse transférée entre phases} \right) = \left( \text{Variation de la masse dans l'élément} \right) \quad (24)$$

En regroupant tous les termes ci-dessus, l'expression du bilan devient:

$$[\varepsilon \cdot v \cdot A \cdot C|_z] + [\varepsilon \cdot A \cdot J_z|_z] - [\varepsilon \cdot v \cdot A \cdot C|_{z+dz}] + [\varepsilon \cdot A \cdot J_z|_{z+dz}] + (1 - \varepsilon) \cdot A \cdot dz \cdot \left(\frac{3}{R}\right) \cdot k_f \cdot (C_i(R) - C) = \frac{\partial(\varepsilon \cdot A \cdot dz \cdot C)}{\partial t} \quad (25a)$$

Ou

$$\begin{aligned} & [\varepsilon \cdot v \cdot A \cdot C|_z] - [\varepsilon \cdot v \cdot A \cdot C|_{z+dz}] + [\varepsilon \cdot A \cdot J_z|_z] - [\varepsilon \cdot A \cdot J_z|_{z+dz}] + (1 - \varepsilon) \cdot A \cdot dz \cdot \left(\frac{3}{R}\right) \cdot k_f \cdot (C_i(R) - C) \\ &= \frac{\partial(\varepsilon \cdot A \cdot dz \cdot C)}{\partial t} \end{aligned} \quad (25b)$$

Simplifiant l'équation (25b), divisant par  $\varepsilon \cdot A \cdot dz$  donne :

$$\frac{[v \cdot C|_z] - [v \cdot C|_{z+dz}]}{\partial z} + \frac{[J_z|_z] - [J_z|_{z+dz}]}{\partial z} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \left(\frac{3}{R}\right) \cdot k_f \cdot (C_i(R) - C) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (25c)$$

Si  $\partial z$  tends vers 0, l'expression (25c) devient :

$$-\frac{v \cdot \partial C}{\partial z} - \frac{\partial J_z}{\partial z} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \left(\frac{3}{R}\right) \cdot k_f \cdot (C_i(R) - C) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (25d)$$

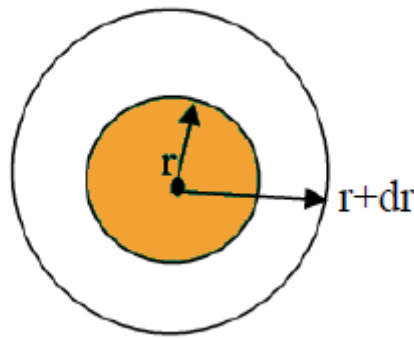
$$\text{Or } \frac{\partial J}{\partial z} = \frac{\partial(-D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z})}{\partial z} = -D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (25e)$$

Remplaçant l'équation (25e) dans l'équation (25d) donne:

$$\frac{v \cdot \partial C}{\partial z} - D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \left(\frac{3}{R}\right) \cdot K_f \cdot (C_i(R) - C) = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (26)$$

- **Bilan de matière par rapport à l'huile végétale dans la particule solide**

Le transfert de matière de l'huile végétale dans les particules solides a lieu par diffusion et il est important de connaître son comportement et son évolution dans la particule solide avant son transfert vers le fluide supercritique. Ceci peut aussi contrôler tout le processus d'extraction ainsi que sa performance parce qu'en réalité le passage de l'huile de la phase solide vers la phase fluide est assez complexe et dépend en grande partie des propriétés physiques des différentes espèces impliquées. Ceci justifie la prise en considération de cette partie et la résolution même du modèle.



**Figure 4.4.** Élément différentiel de la particule sphérique.

Le transfert de matière de la phase solide se fait uniquement par diffusion et le bilan de matière à travers l'élément différentiel montré par la Figure 4.4 s'écrit :

$$\text{- Quantité de matière entrant différentielle par diffusion} = [N_A \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2]_r \quad (27a)$$

$$\text{- Quantité de matière sortant élément différentielle par diffusion} = [N_A \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2]_{r+dr} \quad (27b)$$

Avec  $N_A$  le flux molaire de transfert de matière.

$$\text{- Accumulation} = 4 \pi \cdot r^2 \cdot dr \cdot \frac{\partial C_i(r)}{\partial t} \quad (27c)$$

Donc le Bilan à travers l'élément différentiel d'épaisseur  $dr$  s'écrit:

$$\left( \begin{array}{c} \text{Quantité de matière} \\ \text{entrant l'élément} \\ \text{par diffusion} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} \text{Quantité de matière} \\ \text{sortant l'élément} \\ \text{par diffusion} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} \text{Variation} \\ \text{de la quantité} \\ \text{de matière} \\ \text{dans l'élément} \end{array} \right) \quad (27d)$$

En regroupant tous les termes ci-dessus, l'expression du bilan devient:

$$[N_A \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2]_r - [N_A \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2]_{r+dr} = 4 \pi \cdot r^2 \cdot dr \cdot \frac{\partial C_i(r)}{\partial t} \quad (27e)$$

En divisant chaque membre de l'équation (27e) par  $4\pi r^2 dr$  et en prenant les limites quand  $dr$  tends vers 0, donne:

$$-\frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial N_A \cdot r^2}{\partial r} = \frac{\partial C_i(r)}{\partial t} \quad (27f)$$

Avec :

$$N_A = -D_e \frac{\partial C_i(r)}{\partial r} \quad (27g)$$

$$-\frac{1}{r^2} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( -D_e \left( \frac{\partial C_i(r) \cdot r^2}{\partial r} \right) \right) \right] = \frac{\partial C_i(r)}{\partial t} \quad (28)$$

Pour un régime permanent  $C_i(r)$  ne varie pas avec le temps.

La diffusion au niveau de la région externe dans la particule est exprimée comme suit :

$$\frac{D_e}{r^2} \cdot \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial C_i(r) \cdot r^2}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (29)$$

### ➤ Résolution numérique

Sur la base des hypothèses énoncées ci-dessus, le bilan de matière dans l'extracteur est donné par l'expression suivante :

$$\left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \left( \frac{3k_f}{R} \right) \cdot (C_i(R) - C) = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{v \cdot \partial C}{\partial z} \quad (30)$$

La variation moyenne de la concentration de l'huile essentielle dans la phase solide ( $\bar{q}$ ) par rapport au temps est égale au taux de transfert de matière du soluté dans le film externe entourant la particule. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3k_f}{R} [C - C_i(R)] \quad (31)$$

La concentration moyenne en huile dans la phase solide est écrite en fonction du diamètre de particule par l'expression :

$$\frac{\bar{q}}{q_0} = \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (32)$$

$q_{\text{moy}}$  est lié à la concentration initiale de l'huile dans le support solide.

Avec : -  $r_c$  : le rayon critique de la particule solide.

-  $q_0$  : concentration initiale de l'huile dans le solide.

### ❖ Conditions aux limites et initiales

- Les conditions aux limites sont données comme suit:
  - ❖ La concentration dans la phase liquide au voisinage immédiat de la phase solide est égale à la valeur de concentration de saturation.

$$\text{Si } r = r_c \rightarrow C_i = C_{\text{sat}}$$

- ❖ Le flux de diffusion sur la surface externe d'une particule est égal au transfert de matière à travers le film externe tel que :

$$-D_e \frac{\partial C_i}{\partial r} = k_f [C_i(R) - C] \quad (33)$$

Les conditions aux limites à l'entrée et la sortie du lit sont données par :

$$Z=0 \rightarrow C=0 \quad (34a)$$

$$Z=L \rightarrow \frac{\partial C}{\partial Z} = 0 \quad (34b)$$

Les conditions initiales sont données comme suit :

$$t=0 \rightarrow r_c=R \quad (34c)$$

$$t=0 \rightarrow C=0 \quad (34d)$$

#### ❖ Variables adimensionnelles

- Les équations du bilan, les conditions initiales et aux limites peuvent être exprimées en termes des variables adimensionnelles suivantes :

$$x = \frac{C}{C_{sat}}, x_i = \frac{C_i}{C_{sat}}, y = \frac{r}{R}, Z = \frac{z}{L}, \alpha = \frac{vR^2}{D_e L}, \theta = \left(\frac{D_e}{R^2}\right) t, \bar{y} = \frac{\bar{q}}{q_0}, b = \frac{C_{sat}}{q_0}, Bi = \frac{K_f}{D_e} \quad (35)$$

- La substitution des variables adimensionnelles dans les équations 29, 31 et 32, donne:

$$\frac{\partial x}{\partial \theta} + \alpha \frac{\partial x}{\partial Z} = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) (3Bi) \cdot (x_i(1) - x) \quad (36)$$

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial \theta} = 3Bib[x - x_i(1)] \quad (37)$$

$$\frac{1}{y^2} \cdot \frac{\partial}{\partial y} \left( y^2 \frac{\partial x_i}{\partial y} \right) = 0 \quad (38)$$

En utilisant les variables adimensionnelles, les conditions initiales et aux limites deviennent:

$$\left. \begin{aligned}
 x_i = 1 &\rightarrow y = y_c \\
 \left(\frac{\partial x_i}{\partial y}\right)_{y=1} &= \text{Bi}[X - x_i(1)] \\
 \bar{y} &= y_c^3 \\
 \theta = 0 &\rightarrow y_c = 1 \\
 \theta = 0 &\rightarrow x = 0 \\
 Z=0 &\rightarrow x = 0 \\
 Z=1 &\rightarrow \frac{\partial x}{\partial Z} = 0
 \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

En substituant les variables adimensionnelles, les équations du bilan peuvent aussi être écrites comme suit :

$$\frac{\partial x}{\partial \theta} + \alpha \frac{\partial x}{\partial Z} = - \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{3\text{Bi}(x-1)}{1-\text{Bi}\left(1-\frac{1}{y_c}\right)} \quad (40)$$

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial \theta} = \frac{\text{bBi}[x-1]}{y^2 \left[ 1 - \text{Bi}\left(1-\frac{1}{y_c}\right) \right]} \quad (41)$$

Le rendement R pendant un temps  $\theta$  est calculé par la relation:

$$R = \frac{\alpha \cdot \varepsilon \cdot \text{b}}{1-\varepsilon} \int_0^\theta x d\theta \quad (42)$$

#### ❖ Résolution par discrétisation des équations sous forme de différences finies

La méthode de différence finie est basée sur la discrétisation des équations différentielles. Et afin de simplifier les équations  $y_c$  est comme  $y$  directement.

La première équation du bilan :

$$\frac{\partial x}{\partial \theta} + \alpha \frac{\partial x}{\partial z} = - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3\text{Bi}(x-1)}{1-\text{Bi}\left(1-\frac{1}{y_c}\right)} \quad (43)$$

$$\frac{\partial X}{\partial \theta} = \frac{x_{i,j} - x_{i,j-1}}{\Delta \theta} \quad (43a)$$



$$\frac{\partial X}{\partial z} = \frac{x_{i,j} - x_{i-1,j}}{\Delta z} \quad (43b)$$

La substitution des équations (43a et 43b) dans les équations (43) donne :

$$\frac{x_{i,j} - x_{i,j-1}}{\Delta \theta} + \alpha \frac{x_{i,j} - x_{i-1,j}}{\Delta z} = -\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3Bi(x_{i,j}-1)}{1-Bi(1-\frac{1}{y_{i,j}})} \quad (44)$$

Après arrangement on peut écrire le système comme suit :

$$x_{i,j} \left( \frac{1}{\Delta \theta} + \frac{\alpha}{\Delta z} \right) - \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon} \frac{3Bi(x_{i,j}-1)}{1-Bi(1-\frac{1}{y_{i,j}})} - \frac{x_{i,j-1}}{\Delta \theta} - \frac{\alpha x_{i-1,j}}{\Delta z} = 0 \quad (44a)$$

En multipliant l'équation précédente par  $\Delta \theta$  on obtient :

$$x_{i,j} \left( 1 + \frac{\alpha \Delta \theta}{\Delta z} \right) - \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon} \frac{3Bi \Delta \theta (x_{i,j}-1)}{1-Bi(1-\frac{1}{y_{i,j}})} - x_{i,j-1} - \frac{\Delta \theta \alpha x_{i-1,j}}{\Delta z} = 0 \quad (44b)$$

De même, pour la deuxième équation du bilan :

$$\frac{\partial Y}{\partial \theta} = \frac{B_i b (x_{i,j}-1)}{y_{i,j}^2 (1-B_i(1-\frac{1}{y_{i,j}}))} \quad (45)$$

sachant que :

$$\frac{\partial Y}{\partial \theta} = \frac{y_{i,j} - y_{i,j-1}}{\Delta \theta} \quad (45a)$$

donne:

$$\frac{y_{i,j} - y_{i,j-1}}{\Delta \theta} = \frac{B_i b (x_{i,j}-1)}{y_{i,j}^2 (1-B_i(1-\frac{1}{y_{i,j}}))} \quad (45b)$$

À partir de l'équation (45b) il peut être écrit :

$$x_{i,j} = 1 + \frac{y_{i,j}^2 (1-B_i(1-\frac{1}{y_{i,j}})) (y_{i,j} - y_{i,j-1})}{B_i b \Delta \theta} \quad (46)$$

En remplaçant l'équation (46) dans (44b), donne:

$$\left(1 + \frac{y_{i,j}^2 \left(1 - \text{Bi} \left(1 - \frac{1}{y_{i,j}}\right)\right) (y_{i,j} - y_{i,j-1})}{\text{Bi} b \Delta \theta}\right) \left(1 + \frac{\alpha \Delta \theta}{\Delta Z}\right) - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{3 \text{Bi} \Delta \theta \left[ \frac{y_{i,j}^2 \left(1 - \text{Bi} \left(1 - \frac{1}{y_{i,j}}\right)\right) (y_{i,j} - y_{i,j-1})}{\text{Bi} b \Delta \theta} \right]}{1 - \text{Bi} \left(1 - \frac{1}{y_{i,j}}\right)} - \frac{\Delta \theta \alpha}{\Delta Z} x_{i-1,j} - x_{i,j-1} = 0 \quad (47)$$

La résolution de l'équation (47) permet d'avoir (y) qui sera substituée dans l'équation (46) et donnera la valeur de (x) et après intégration le rendement est obtenu.

Le procédé d'extraction a été modélisé en fonction du temps d'extraction pour différents diamètre de particules et pressions et températures. Le modèle contient un seul paramètre ajustable qui est le coefficient de diffusion (De).

Le calcul est réalisé de sorte que l'écart moyen absolu (AAD (%)) soit minimisé selon la relation suivante :

$$AAD (\%) = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left( \frac{|R_{exp} - R_{calc}|}{R_{exp}} \right) \times 100 \quad (48)$$

Avec NP le nombre de points expérimentaux.

Pour résoudre le modèle les équations du bilan ont été résolues par la méthode des différences finies et un code de calcul a été développé en MATHCAD (MATHCAD Version. 14) à cette fin.

#### ❖ Détermination des propriétés physiques nécessaires aux calculs

Dans le modèle considéré, certaines propriétés physiques doivent être déterminées avant d'entamer la résolution numérique, telles que la viscosité dynamique du fluide ( $\mu$ ), la masse volumique du fluide ( $\rho$ ), le coefficient de transfert de matière ( $K_f$ ), la concentration à saturation ( $C_{sat}$ ). L'estimation de ces grandeurs s'avère indispensable et est présentée dans ce qui suit.

##### - Estimation de la viscosité

Autour du point critique le CO<sub>2</sub> supercritique a une faible viscosité comme celle des gaz et qui est estimée par la corrélation empirique de Jossi et al suivante [120]:

$$[(\mu - \mu^*) \xi^* + 1]^{1/4} = 10.230 + 0.23364 \rho_r + 0.58533 \rho_r^2 - 0.40758 \rho_r^3 + 0.093324 \rho_r^4 \quad (49)$$

$$\xi^* = \frac{T_c^{1/6}}{P^{2/3} M^{1/2}} [\mu P]^{-1} \quad (49a)$$

avec:  $T_c = 304.95K$  ,  $P_c = 73.8 \text{ bar} = 72.0454 \text{ atm}$ .

L'équation (49) est appliquée pour un intervalle de  $\rho_r$  ,  $0.1 \leq \rho_r < 3$ .

$\mu^*$  : représente la viscosité du CO<sub>2</sub> a basse pression (entre 0.1-5 bar), est et est calculée par la formule suivante [131-140]:

$$\xi^* \mu^* = 34.0 * 10^{-7} T_r^{0.94} \text{ pour } T_r \leq 1.50 \quad (49b)$$

$$\xi^* \mu^* = 17.78 * 10^{-5} (4.58 T_r - 1.67)^{5/8} \text{ pour } T_r > 1.50 \quad (49c)$$

$T_r$  : température réduite [K]

$\mu$  : viscosité du CO<sub>2</sub>-SC, [ $\mu P$ ]

$\mu^*$ : viscosité du gaz a basse pression, [ $\mu P$ ]

$\rho_r$ : masse volumique réduite du CO<sub>2</sub>-SC ,  $\frac{\rho}{\rho_c}$

M : masse moléculaire du CO<sub>2</sub> , [g/mol]

#### - Calcul de la masse volumique de CO<sub>2</sub> supercritique

La masse volumique dépend de la température et de la pression dans chaque expérience. La résolution d'une équation d'état type RKS ou VDW, permet d'obtenir la masse volumique. La masse volumique du fluide supercritique a été calculée pour chaque température et pression en utilisant le logiciel *DIAGSIM* [121].

#### - Calcul le coefficient de transfert de matière

Le coefficient de transfert de matière dépend de plusieurs paramètres représentés par les nombres adimensionnels de Sherwood (Sh), de Reynolds (Re) et de Schmidt (Sc) qui doivent être calculés en premier [121-122]:

$$k_f = \frac{sh D_e}{2R} \quad (50)$$

$$\text{Le nombre de Sherwood } Sh = 0.38 Re^{0.83} Sc^{1/3} \quad (50a)$$

$$\text{Le nombre de Reynolds } Re = \frac{\rho_f U_0 2R}{U_f} \quad (50b)$$

$$\text{Le nombre de Schmidt } Sc = \frac{U_f}{D_e \rho_f} \quad (50c)$$

avec :

$R$ : le rayon des particules exprimé en [m].

$\rho_f, \mu_f$  : sont la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide supercritique exprimées en [kg/m<sup>3</sup>] et en [kg/m.s] respectivement.

$U_0$ : la vitesse superficielle du fluide supercritique,  $U_0 = \frac{4.Q}{\pi \rho D^2}$  , exprimée en [m/s].

#### - Calcul de la concentration de saturation

La concentration de saturation de l'huile végétale dans le CO<sub>2</sub> supercritique aux conditions du procédé peut être estimée en utilisant l'équation (51) de del Valle et al. [122] qui donne la concentration du soluté à saturation en fonction de trois facteurs. Le premier facteur est la solubilité à saturation de l'huile dans le CO<sub>2</sub> supercritique à une condition de référence ( $C_{sat}^0$ ), exprimé par l'équation (51a). La seconde est un facteur de correction de la densité du CO<sub>2</sub> (masse volumique de référence  $\rho_0$ ) qui dépend d'un nombre d'association dépendant de la densité  $K$  (nombre de molécules de CO<sub>2</sub> qui se combinent avec une seule molécule d'huile pour former un solvant complexe) montré par l'équation (51b). La troisième est un facteur de correction par la température absolue (Température de référence absolue  $T_0$ ) qui dépend d'une chaleur totale dépendant de l'enthalpie  $\Delta H$  (chaleur de vaporisation plus la chaleur de dissolution dans le CO<sub>2</sub>) requise pour synthétiser le solvant complexe, exprimé par l'équation (51c).

Les conditions de référence choisies par del Valle et al. [122] étaient  $T_0 = 313$  K et  $P_0 = 300$  bar, pour lesquelles la masse volumique approximative du CO<sub>2</sub> supercritique est  $\rho_0 = 910$  kg / m<sup>3</sup>.

$$\log(C_{sat}) = \log(C_{sat}^0) + (K - 1) \log\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) - \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \quad (51)$$

$$\text{avec: } C_{sat}^0 = 8.07 \text{ g oil/kg CO}_2 \quad (51a)$$

$$K = 10.59 - 8.45 \left(\frac{\rho}{910} - 1\right) - 23.0 \left(\frac{\rho}{910} - 1\right)^2 \quad (51b)$$

$$\Delta H = 9630R \left[1 - 259 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{313}\right)\right] \quad (51c)$$

Del Valle et al. [122] ont montré que la concentration à saturation des huiles végétales dans le CO<sub>2</sub> supercritique dépend des conditions du système et est indépendante du substrat végétal, soit  $\pm 40\%$  des valeurs prédites par l'équation (51) [122]. Les  $C_{\text{sat}}$  obtenues sont exprimées en (g d'huile/ kg CO<sub>2</sub>) et sont converties en (kmol/m<sup>3</sup>) en multipliant les valeurs par le facteur  $(\frac{\rho_F}{M}) \times 10^{-3}$ , M étant la masse molaire du soluté et  $\rho_F$  la masse volumique du fluide.

Tous les propriétés physiques du solvant supercritique et des échantillons solides ont été estimées aux conditions expérimentales et montrées dans les tableaux 4.2 et 4.3 dans la partie résultats et discussions.

L'autre approche utilisée pour le calcul de la concentration de saturation passe par le calcul de la solubilité du soluté dans le CO<sub>2</sub> supercritique aux conditions expérimentales de température et de pression et donc fait intervenir l'équation d'état cubique adoptée qui est celle de Peng-Robinson avec la règle de mélange de van der Waals. La valeur obtenue est convertie en unité de concentration, comme montré dans la partie suivante.

## 4.4 Résultats et discussions

Cette partie du chapitre présente tous les résultats auxquels l'étude de modélisation a abouti par le biais de l'utilisation et l'application du modèle de contribution de groupe pour l'estimation des propriétés critiques et du modèle de shrinking core pour la modélisation des rendements expérimentaux obtenus lors de nos essais sur les deux plantes considérées à savoir l'argan et le fenugrec.

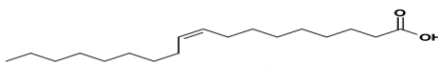
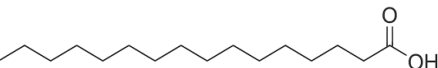
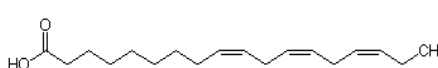
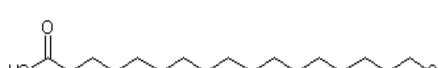
### 4.4.1 Détermination des propriétés des corps purs

Les propriétés des mélanges sont déterminées à partir de celles des corps purs. Cependant, les données expérimentales relatives aux composants d'huiles sont très peu nombreuses et souvent inexistantes. En revanche les propriétés du CO<sub>2</sub> sont disponibles dans la littérature [123], particulièrement les propriétés critiques qui sont  $T_c = 304.21\text{K}$ ,  $P_c = 73.795\text{ bar}$  et  $\omega = 0.225$ .

L'analyse des échantillons obtenus de l'huile d'argan et de fenugrec a montré que la composition en acides gras était quasi dominante par rapport à celles des autres composés, d'où la très grande influence sur les propriétés physiques. Les tableaux 4.2 et 4.3 montrent les valeurs de ces propriétés physiques pour ces acides gras, particulièrement les propriétés

physiques, le facteur acentrique, les pressions et volumes à saturation aux différentes températures opératoires.

**Tableau 4.2** Propriétés Critique des Composés purs constituant l'huile d'Argan et de Fenugrec, déterminé par Contributions de groupes

Composé	Joback-Lydersen		Constantinou-Gani	
	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)
<p><b>Acide Oleique</b></p>  <p><math>T_b = 633\text{K}</math> ; <math>M=282.4614\text{g/mol}</math>, N=54 atomes</p>	784.3622	12.7096	766.9619	12.2529
<p><b>Acide palmitique</b></p>  <p><math>T_b = 624\text{K}</math> ; <math>M=256.42\text{g/mol}</math> N=50 atomes</p>	778.777	14.08	748.0408	13.9691
<p><b>Acide linoléique</b></p>  <p><math>T_b = 503\text{K}</math>; <math>M=280.4455\text{g/mol}</math> N=52 atomes</p>	625.4137	13.1943	766.5994	12.2323
<p><b>Acide stéarique</b></p>  <p><math>T_b = 634\text{K}</math>; <math>M=284.4772\text{g/mol}</math> N=56 atomes</p>	783.4369	12.2512	767.3237	12.2735

**Tableau 4.3** Propriétés thermodynamiques des Composés purs constituant l'huile d'Argan et de Fenugrec.

Composé	Facteur acentrique $\omega$	Température expérimentale (K)	$V_i^{sat}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$P_i^{sat}$ (MPa)
Acide oléique	1.0937	308.15	687.6069	$8.7488 \cdot 10^{-19}$
		318.15	670.7763	$2.2708 \cdot 10^{-17}$
		328.15	656.3206	$4.5108 \cdot 10^{-16}$
Acide palmitique	1.0975	308.15	611.3548	$3.0705 \cdot 10^{-18}$
		318.15	596.7287	$7.4102 \cdot 10^{-17}$
		328.15	584.1285	$1.3757 \cdot 10^{-15}$
Acide linoléique	1.0892	308.15	459.0646	$3.2851 \cdot 10^{-10}$
		318.15	451.0645	$2.7180 \cdot 10^{-9}$
		328.15	443.4124	$1.8484 \cdot 10^{-8}$
Acide stéarique	1.0942	308.15	711.5836	$7.6225 \cdot 10^{-19}$
		318.15	694.2323	$2.002 \cdot 10^{-17}$
		328.15	679.3218	$4.0195 \cdot 10^{-16}$

Les composés majoritaires des huiles d'argan et de fenugrec sont l'oléine et la linoléine, respectivement et dont les propriétés physiques sont montrées comme suit:

**Tableau 4.4** Propriétés physiques de l'oléine et de linoléine

OLEINE		
Méthode	Joback-Lydersen [ 90]	Constantinou-Gani [95]
T <sub>c</sub> (K)	885.2036449	944.779553
P <sub>c</sub> (bar)	2.358873271	1.60561418
Facteur acentrique	0.6512759	
T(K)	Volume à saturation (cm <sup>3</sup> /mol) <b>Méthode de Rackett [ 101]</b>	Pression de saturation (MPa)
308.15	1992.529	0.16707851
318.15	2005.348	0.15023576
328.15	2018.413	0.13689929
LINOLEINE		
Méthode	Joback-Lydersen [ 90]	Constantinou-Gani [95]
T <sub>c</sub> (K)	704.1683243	944.372026
P <sub>c</sub> (bar)	2.476104048	1.60520966
Facteur acentrique	0.6512759	
T(K)	Volume à saturation (cm <sup>3</sup> /mol) <b>Méthode de Rackett [ 101]</b>	Pression de saturation (MPa)
308.15	1545.500	0.12735262
318.15	1559.584	0.12027365
328.15	1574.063	0.11475105

#### 4.4.2 Modélisation de l'extraction supercritique par le modèle de shrinking core

L'utilisation du modèle de shrinking-core a permis de modéliser le processus de transfert de matière, en déterminant particulièrement les rendements et ce pour le fenugrec et l'argan.

A priori l'utilisation de ce modèle nécessite la connaissance de certains paramètres décrits précédemment.

Un code de calcul a été développé sur MATHCAD (MATHCAD Version. 14) pour résoudre le problème, avec le coefficient de diffusion ( $D_e$ ) comme seul paramètre ajustable et le calcul des déviations comme paramètre de convergence.

L'algorithme général, indiqué dans la figure ci-dessous, représente la démarche entreprise dans cette étude.

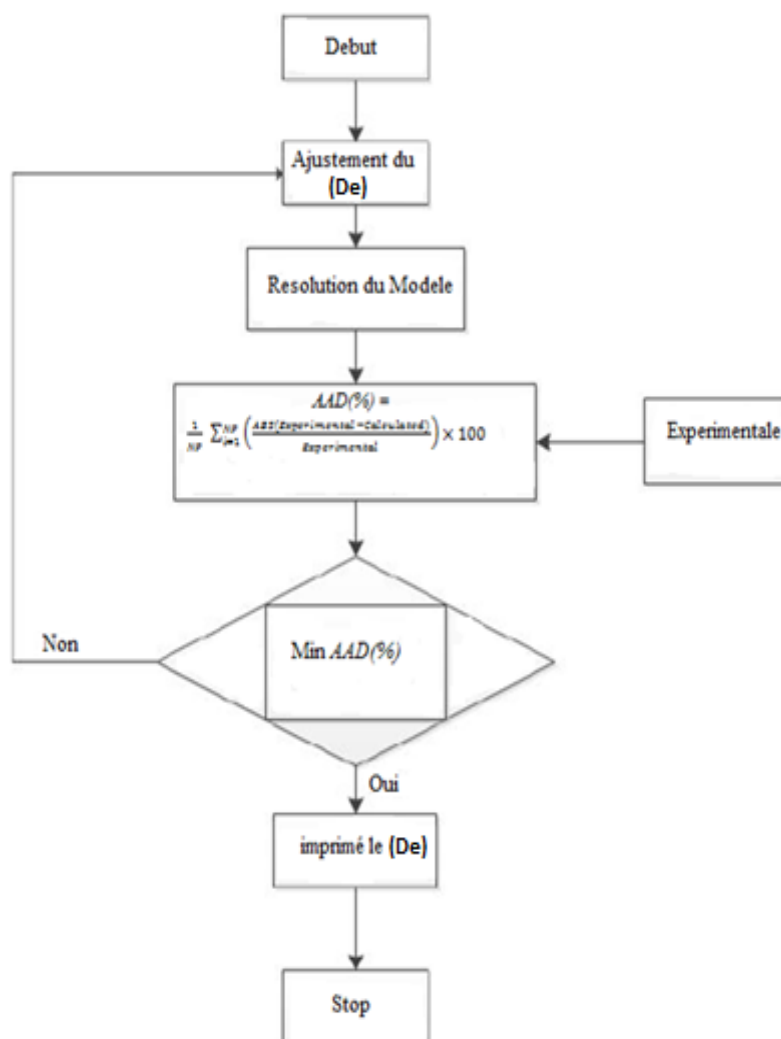


Figure 4.5. Algorithme de calcul



#### 4.4.2a Propriétés physiques de l'huile de fenugrec et de l'huile d'argan

Les conditions opératoires et les propriétés physiques requises pour les huiles des deux plantes sont montrées dans les tableaux 4.5 et 4.6 suivants:

**Tableau 4.5.** Propriétés physiques pour le cas du Fenugrec.

P (bar)	T(k)	$d_p$ (mm)	$\varepsilon$	$U_0$ (m/s) $\times 10^4$	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (kg/m.s) $\times 10^5$	$C_{sat}$ (del Valle) (kmol/m <sup>3</sup> )
250	318.15	0.75	0.58	1.7147	817.935086	5,55019	$4,19 \times 10^{-3}$
400	318.15	0.5	0.32	1.5055	931.622468	7,5851	$1,77 \times 10^{-2}$
100	328.15	0.75	0.58	4.4893	312.11868	0.97775	$4,73 \times 10^{-5}$
250	328.15	0.5	0.32	1.833	765.172279	4,84188	$5,11 \times 10^{-3}$
400	328.15	0.75	0.58	1.5696	893.540516	6,80048	$3,00 \times 10^{-2}$
400	308.15	0.75	0.58	1.447	969.285352	8,50591	$9,71 \times 10^{-3}$
400	318.15	1	0.7	1.5055	931.622468	7,5851	$1,77 \times 10^{-2}$
250	308.15	0.5	0.32	1.6134	869.276278	6,36106	$3,15 \times 10^{-3}$
250	328.15	1	0.7	1.833	765.172279	4,84188	$5,11 \times 10^{-3}$
100	318.15	1	0.7	3.1707	442.334962	1,79447	$2,33 \times 10^{-5}$
100	318.15	0.5	0.32	3.1707	442.334962	1,79447	$2,33 \times 10^{-5}$
100	308.15	0.75	0.58	2.2659	618.971299	3,26664	$7,65 \times 10^{-5}$
250	308.15	1	0.7	1.6135	869.27	6,36095	$3,15 \times 10^{-3}$
250	318.15	0.75	0.58	1.7147	817.935086	5,55019	$4,19 \times 10^{-3}$
250	318.15	0.75	0.58	1.7147	817.935086	5,55019	$4,19 \times 10^{-3}$

**Tableau 4.6** Propriétés physiques pour le cas de l'argan

P (bar)	T (K)	$d_p$ (mm)	$\varepsilon$	$U_0$ (m/s) $\times 10^5$	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (kg/m.s) $\times 10^5$	$C_{sat}$ (del Valle) (kmol/m <sup>3</sup> )
100	308.15	1	0.5	2,26182	618.9712	3,26664	7.63 E-5
400	328.15	1	0.5	1,56683	893.5262	6,80048	2.98 E-2

250	328.15	1	0.5	1.82965	765.1722	4,84188	5.07 E-3
250	318.15	1	0.5	1,71163	817.935	5,55019	0,004163696
250	308.15	1	0.5	1,61054	869.2762	6,36106	0,003127034
100	318.15	1	0.5	3,16502	442.3355	1,79447	2,30675 E-5
100	328.15	1	0.5	4,48126	312.4118	0.97775	4,70031 E-5
400	308.15	1	0.5	1,44436	969.2853	8,50591	0,009648994
400	318.15	1	0.5	1,50275	931.6225	7,5851	0,017599656

L'évolution des propriétés thermophysiques du fluide supercritique en fonction des conditions opératoires appliquées, peut être notée à partir des deux tableaux ci-dessus.

#### 4.4.2b Résultats de la Modélisation du rendement d'extraction, $De$ (ajusté) et $C_{sat}$ (del Valle)

L'estimation du coefficient de transfert de matière ( $K_f$ ) a été faite après ajustement de la valeur du coefficient de diffusion ( $De$ ) comme montré dans les tableaux 4.7 et 4.8 pour le fenugrec et l'argan, respectivement.

L'exécution du code de calcul développé en Mathcad 14. a permis de réaliser des expériences numériques et de comparer les résultats obtenus qui sont montrés dans les tableaux ci-dessous, avec les valeurs expérimentales correspondantes (chapitre II), se basant sur l'ajustement du seul paramètre qu'est le coefficient de diffusion. Les déviations absolues et absolues moyennes entre les résultats expérimentaux et calculés, exprimées en pourcentage, sont aussi présentées dans ces tableaux.

- Cas du fenugrec

**Tableau 4.7** Comparaison des rendements expérimentaux et calculés pour le fenugrec.

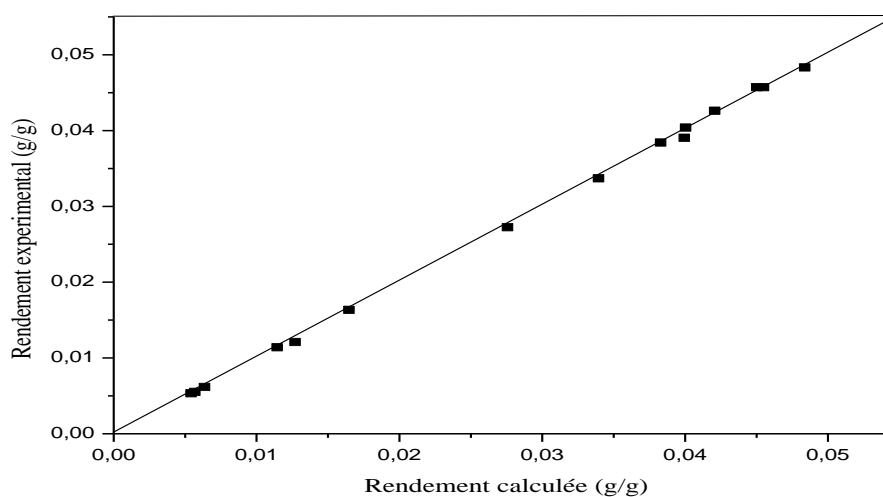
P (bar)	T(k)	$d_p$ (mm)	$De$ ( $m^2/s$ )	$K_f$ (m/s)	$R_{exp}$ (g/g)	$R_{calc}$ (g/g)	AD(%)	AAD(%)
250	318.15	0.75	7,10E-12	1,30E-07	0,040031	0,0404	0,921785	1,45915392
400	318.15	0.5	5,25E-12	9,32E-08	0,045486	0,04572	0,514444	
100	328.15	0.75	3,33E-12	2,56E-07	0,005422	0,00534	1,505901	
250	328.15	0.5	2,38E-12	7,34E-08	0,045015	0,04572	1,566144	

400	328.15	0.75	2,37E-11	2,55E-07	0,048375	0,04833	0,093023
400	308.15	0.75	9,80E-12	1,23E-07	0,042067	0,04262	1,314569
400	318.15	1	4,59E-11	3,52E-07	0,02757	0,02725	1,160681
250	308.15	0.5	1,72E-12	4,95E-08	0,033946	0,0337	0,724680
250	328.15	1	3,80E-11	4,14E-07	0,016471	0,01635	0,734624
100	318.15	1	2,68E-12	1,39E-07	0,005683	0,00552	2,739046
100	318.15	0.5	1,81E-13	2,59E-08	0,006366	0,00616	3,103675
100	308.15	0.75	1,093E-12	5,32E-08	0,011439	0,01141	0,253518
250	308.15	1	2,70E-11	2,75E-07	0,012696	0,0121	4,694391
250	318.15	0.75	7,40E-12	1,33E-07	0,038285	0,03842	0,352618
250	318.15	0.75	7,30E-12	1,32E-07	0,039942	0,03906	2,208201

AD (%) : dénote la déviation absolue.

AAD (%) : dénote la déviation absolue moyenne

R : dénote le rendement exprimé en g d'huile/g de matière végétale



**Figure 4.6** Comparaison des rendements expérimentaux et calculés pour le fenugrec.

- Cas de l'argan

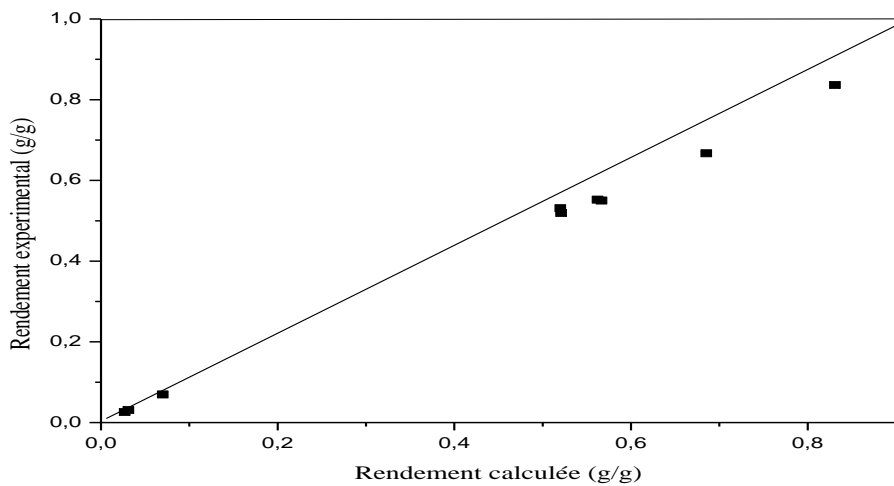
**Tableau 4.8** Comparaison des rendements expérimentaux et calculés pour l'argan.

P (bar)	T (K)	$d_p$ (mm)	De ( $m^2/s$ )	$K_f$ (m/s)	R <sub>exp</sub> (g/g)	R <sub>cal</sub> (g/g)	AD(%)	AAD(%)
100	308.15	1	6,19E-16	5.125 <sup>E</sup> -11	0,07	0.06947	0,757142	1,575126
400	328.15	1	7,018E-15	1.58982E-10	0,5667	0.55018	2,915122	
250	328.15	1	2E-15	8.58249E-11	0,5622	0.55243	1,737815	
250	318.15	1	1,0816E-15	5,20637E-11	0,8309	0.83627	0,646287	
250	308.15	1	9,4E-16	4,3419E-11	0,6853	0.66717	2,645556	
100	318.15	1	3,81E-16	5,5844E-11	0,0311	0.03124	0,450160	
100	328.15	1	2,9E-16	7,0677E-11	0,0269	0.02621	2,565055	
400	308.15	1	3,155E-15	8,1250E-11	0,52	0.53112	2,138461	
400	318.15	1	3,28E-15	8,9438E-11	0,521	0.51933	0,320537	

AD (%) : dénote la déviation absolue

AAD (%) : dénote la déviation absolue moyenne.

R : dénote le rendement exprimé en g d'huile/g de matière végétale



**Figure 4.7.** Comparaison des rendements expérimentaux et calculés pour l'argan

Les Figures 4.6 et 4.7 montrent que les points représentant de coordonnées ( $R_{calc}$ ,  $R_{exp}$ ) sont soit sur la première bissectrice soit très proche de celle-ci, indiquant une bonne concordance entre les valeurs observées et calculées, démontrant une fois de plus la fiabilité du modèle de Shrinking core.

D'une manière générale, ces résultats confirment l'influence des conditions opératoires telles que la température et la pression sur le rendement de l'extraction par  $CO_2$  supercritique. Ceci peut être expliqué par l'impact de ces deux paramètres sur les propriétés physicochimiques comme la viscosité du  $CO_2$  qui conduit à des propriétés similaires à celles des gaz, la masse

volumique du fluide élevée qui confère au CO<sub>2</sub> les propriétés de liquide et le dote d'une capacité de transport importante, d'où l'effet sur le pouvoir solvant du fluide.

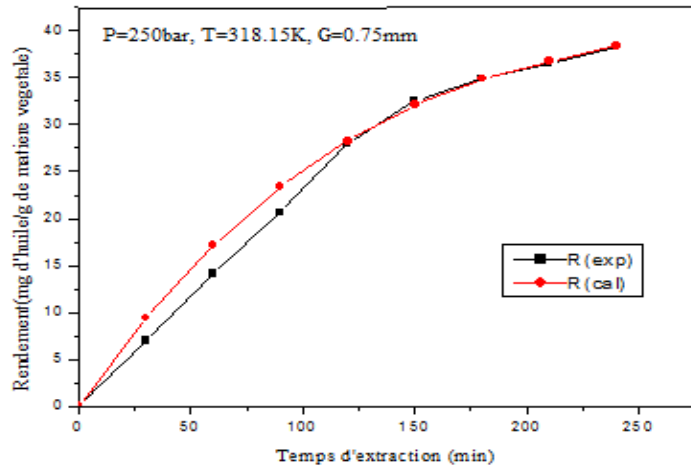
Il peut être remarqué qu'une augmentation de la pression a amélioré le rendement d'extraction et ce pour les deux plantes. A titre d'exemple, dans le cas de l'argan, à la température de 318.15K, le rendement d'extraction passe de 3.11 à 83.09% quand la pression varie de 100 à 250 bar. Ceci peut être expliqué par la variation de la masse volumique qui passe de 442.3355 à 817.935 kg/m<sup>3</sup>, respectivement et qui ne peut qu'améliorer le pouvoir solvant. Cependant il faut noter qu'une augmentation de la pression peut ne pas améliorer le rendement d'extraction et à titre d'exemple à la même température de 308.15K le rendement d'extraction passe de 68.53 à 52% quand la pression augmente de 250 à 400 bar dans le cas de l'argan. Ceci peut être expliqué par une augmentation de la viscosité dynamique qui passe de 6.3611. 10<sup>-5</sup> à 8.5059. 10<sup>-5</sup> quand la pression change de 250 à 400 bar, respectivement, ce qui influe sur la solubilité de l'huile dans le fluide supercritique.

Contrairement à la pression, une élévation de la température a engendré une diminution du rendement d'extraction. A titre d'exemple à une pression de 100 bar, le rendement passe de 7 à 3.11% quand la température augmente de 308.15 à 318.15K. Ceci peut être expliqué par la diminution de masse volumique qui passe de 618.9712 à 442.3355 kg/m<sup>3</sup>.

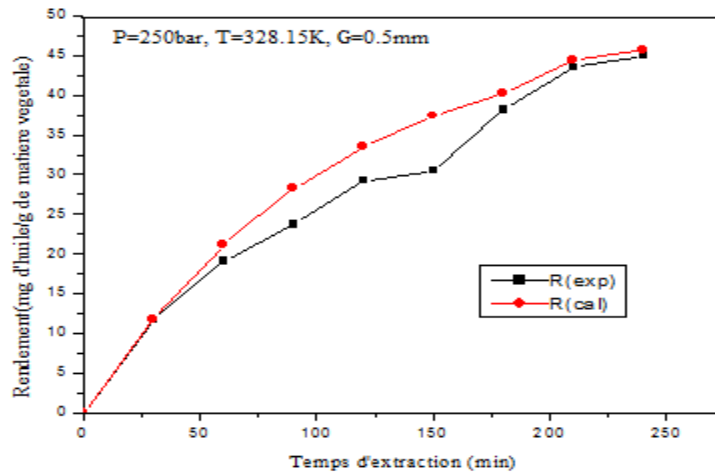
Pour le fenugrec, un autre paramètre, celui de la taille des particules a été aussi considéré pour examiner son influence sur le rendement d'extraction. En effet ce paramètre est directement lié à l'aire de transfert de matière qui généralement plus est grande plus le transfert est meilleur. A titre d'exemple à la même température de 308.15K et pression de 250 bar, le rendement d'extraction augmente de 1.2696 à 3.3946% quand la taille de particule décroît de 1 à 0.5 mm, respectivement.

Les résultats issus du modèle ont aussi permis de tracer des courbes de cinétique montrant les variations du rendement d'extraction exprimé en (mg d'huile/ g de matière végétale) avec le temps et les comparer avec celles obtenues expérimentalement, comme montré par les figures suivantes pour le fenugrec et l'argan.

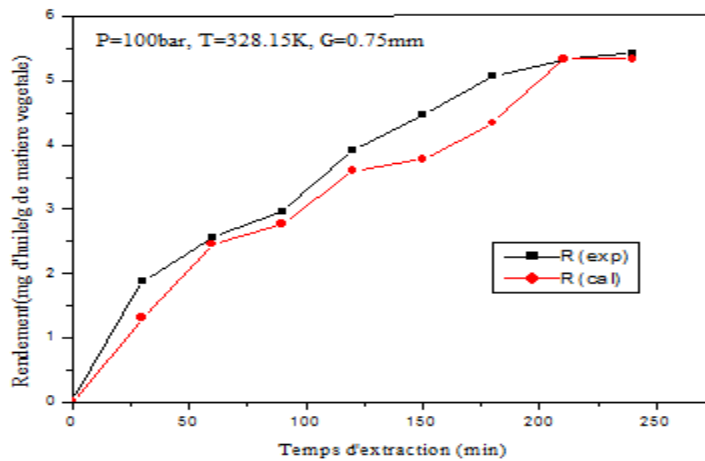
#### - Huile de fenugrec



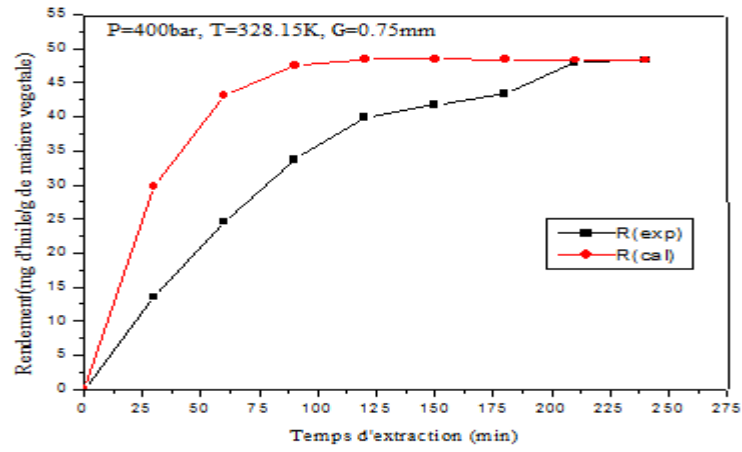
(a)



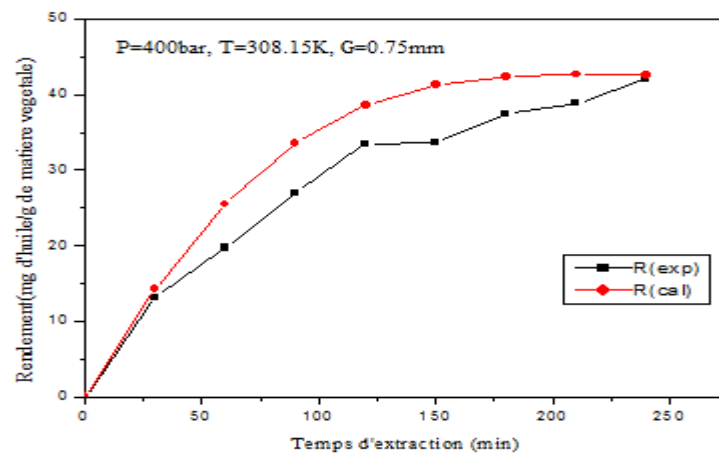
(b)



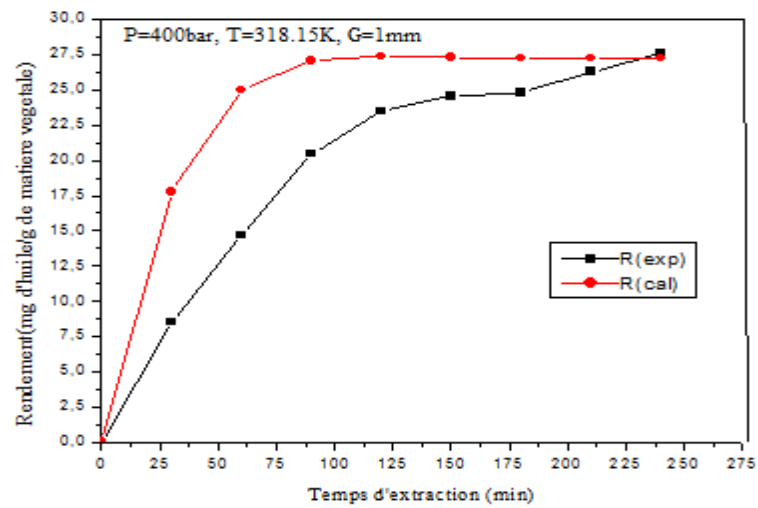
(c)



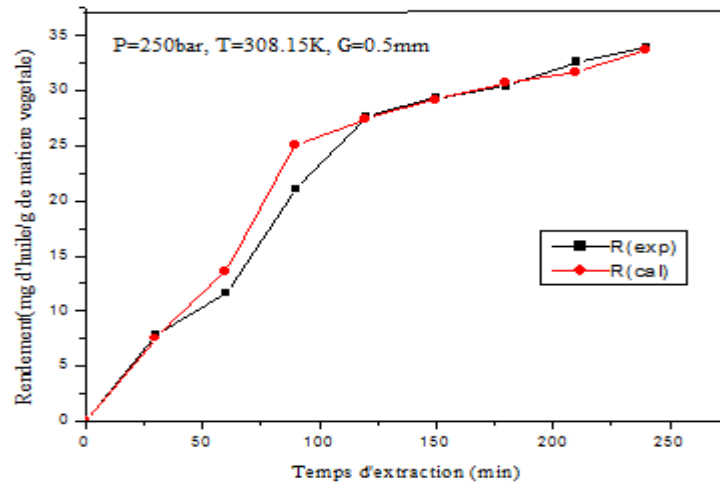
(d)



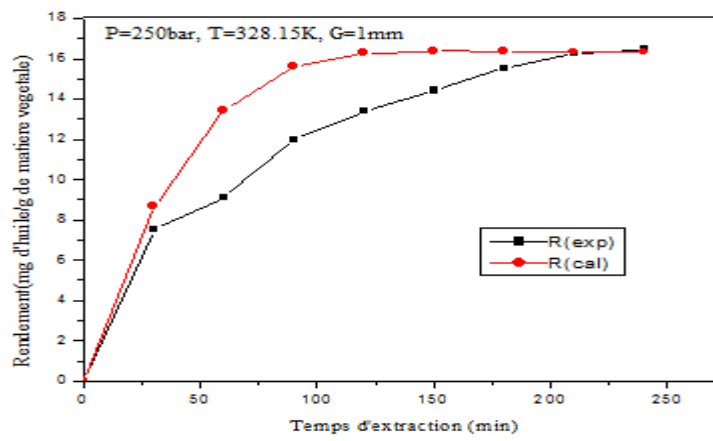
(e)



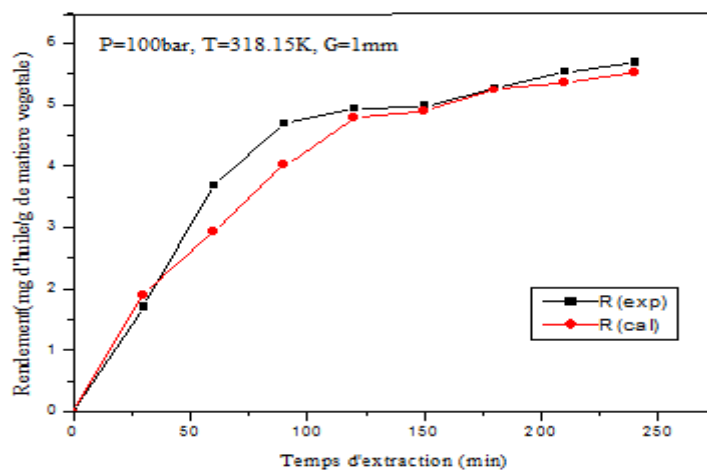
(f)



(g)

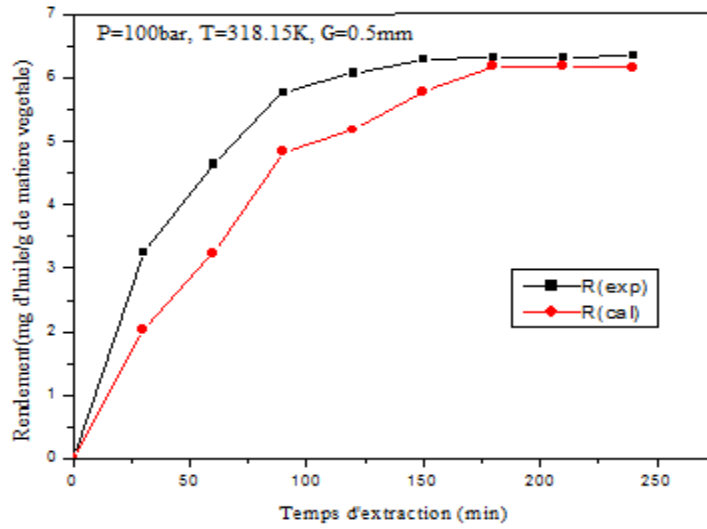


(h)

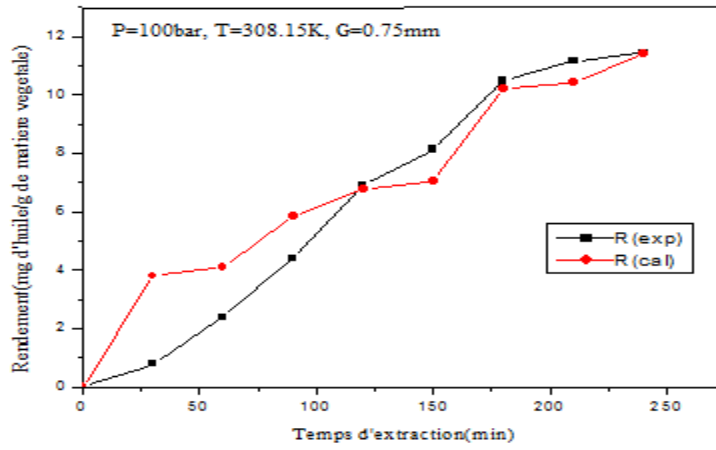


(i)

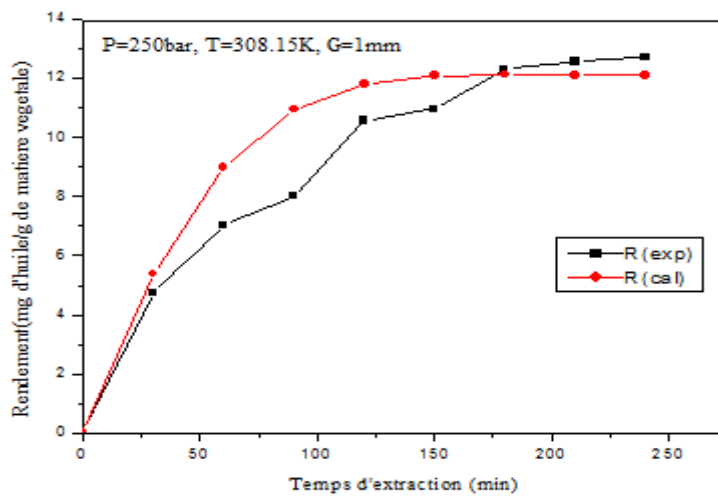




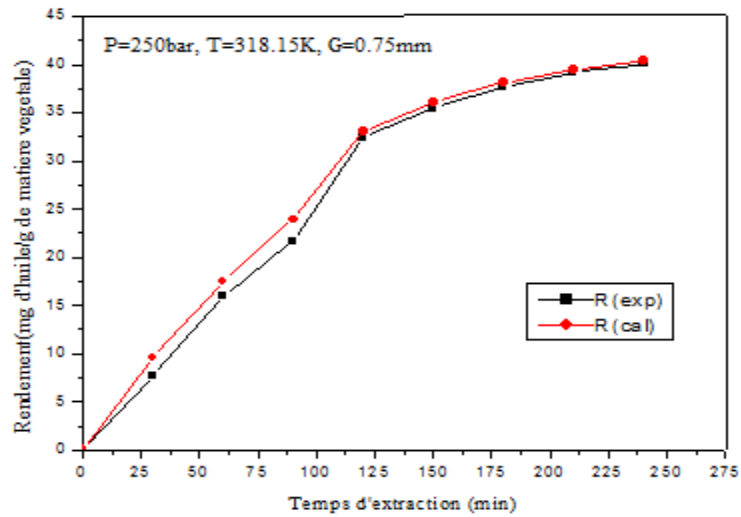
(j)



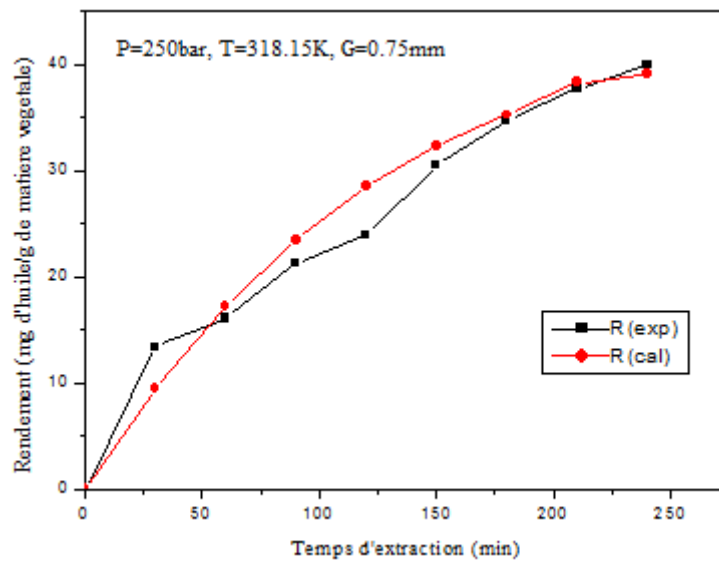
(k)



(l)



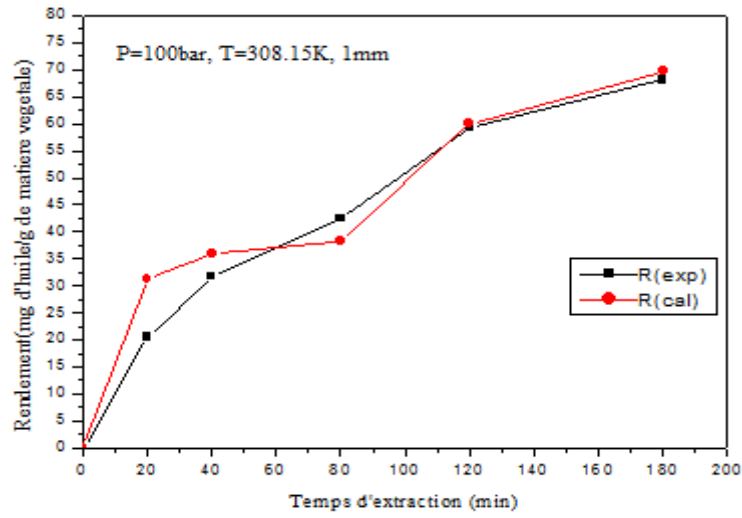
(m)



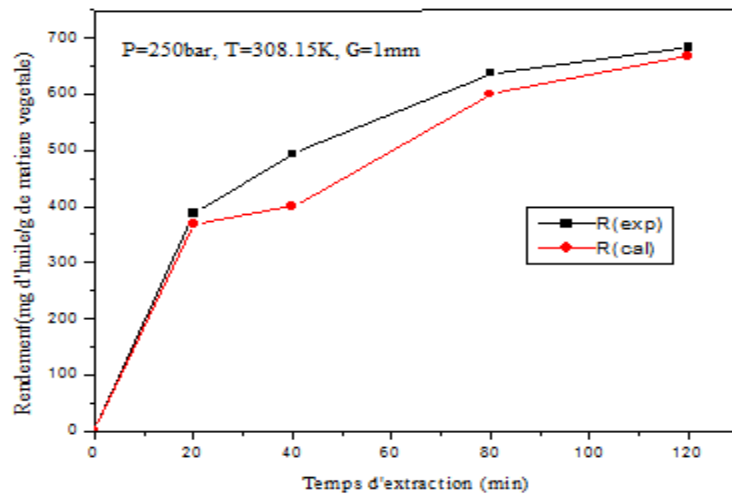
(n)

**Figure 4.8.** Cinétique d'extraction de l'huile de fenugrec à différentes conditions opératoires

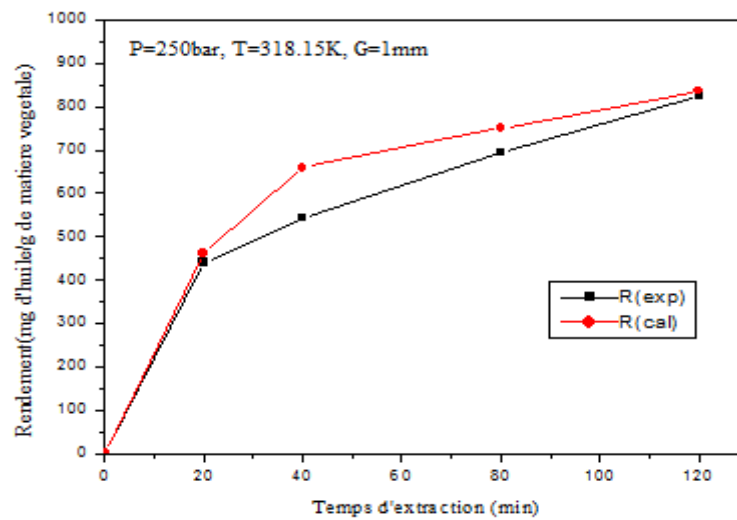
- Huile d'argan



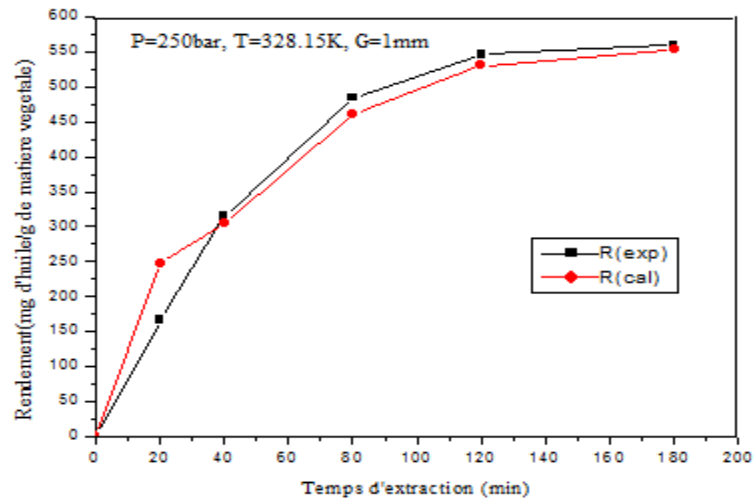
(a)



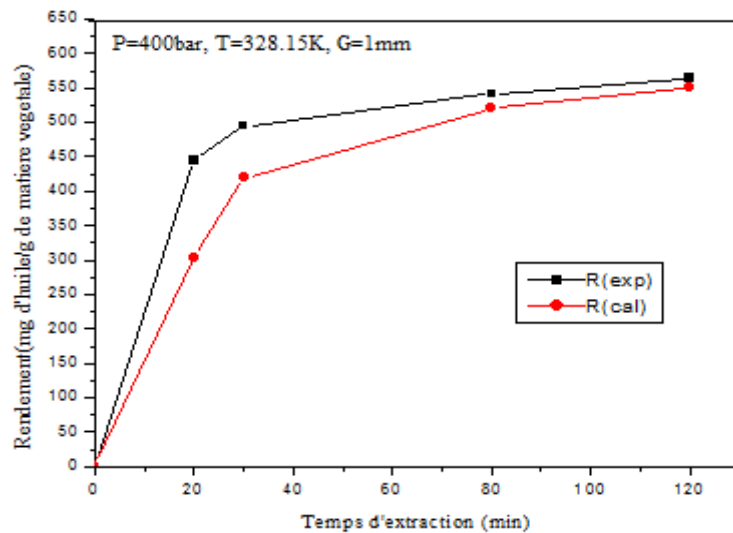
(b)



(c)



(d)



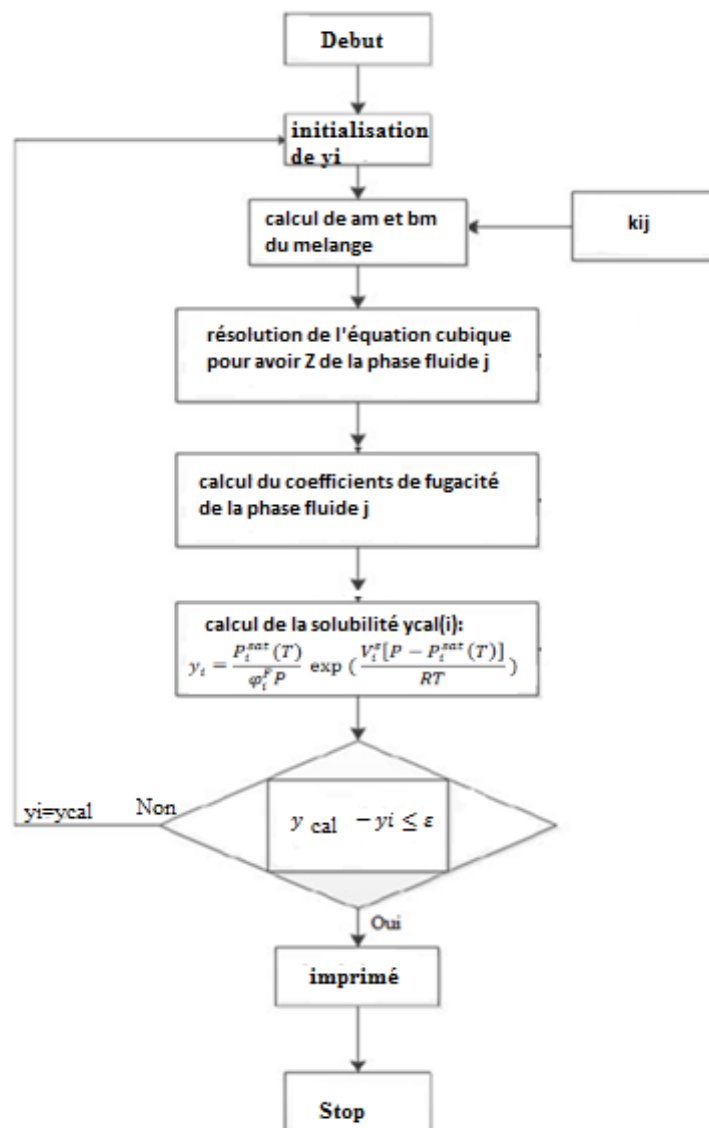
(e)

**Figure 4.9** Cinétique d'extraction de l'huile d'argan à différentes conditions opératoires

La forme de toutes ces courbes est typique de celles rencontrées dans la majorité des systèmes similaires, montrant durant les premières minutes une étape assez rapide et qui est surtout expliquée par l'accessibilité facile de l'huile au fluide à la surface des particules solides, suivie d'un ralentissement de la cinétique due aux difficultés rencontrées par le fluide après un certain temps pour aller chercher l'huile dans la particule, d'où la tendance des courbes de montrer des paliers (saturation). Il aussi noté que les courbes expérimentales et calculées sont assez proches, et deviennent pratiquement confondues avec le temps, tendant vers le même rendement. Ceci confirme une fois de plus la capacité du modèle de Shrinking core.

#### 4.4.2c Modélisation de la solubilité et du Rendement d'extraction de l'huile de fenugrec et de l'argan dans le CO<sub>2</sub>-SC avec $D_e$ (ajusté) et $C_{sat}$ issues de l'approche thermodynamique

Cette deuxième partie de ce chapitre est basée sur le calcul de la solubilité de l'huile dans le CO<sub>2</sub> supercritique, par le biais de la haute pression impliquant la combinaison de l'équation d'état de Peng-Robinson et la règle de mélange de van der Waals pour le calcul de la fugacité du soluté. Comme mentionné dans la section 4.3.2a, les propriétés physiques de chaque huile issue ont été considérées similaires à celles des constituants majoritaires qui sont l'oléine et la linoléine, pour l'argan et le fenugrec, respectivement et ont été reportées dans le tableau 4.4.



**Figure 4.10** Organigramme de calcul de la solubilité dans un fluide supercritique

Le calcul de la solubilité est basé sur la résolution de l'équation (8) itérativement. En effet on initialise la solubilité, ce qui nous permettra de calculer le coefficient de fugacité. Connaissant

tous les paramètres de l'équation (9), une nouvelle valeur de la solubilité est calculée et comparée à la valeur initiale. Si l'écart en valeur absolue entre les deux valeurs de solubilité (initiale et calculée) est inférieur à une très petite valeur  $\varepsilon$ , le processus de calcul est arrêté et la valeur de la solubilité aux conditions de température et de pression est atteinte. Si l'écart entre les deux valeurs est important, le processus itératif est repris avec la valeur calculée de la solubilité devenant la valeur initiale et ainsi de suite jusqu'à ce que le critère de convergence  $|y_{exp} - y_{calc}| \leq \varepsilon$  soit satisfait. L'algorithme de calcul est clairement illustré par l'organigramme de la figure 4.10 ci dessus.

#### - Détermination du paramètre d'interaction $k_{ij}$

Pour pouvoir utiliser la règle de mélange de van der Waals, il est nécessaire d'avoir le paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$ . Ce dernier est déterminé en optimisant la fonction objective donnée précédemment par l'équation (14) ci-dessus, utilisant la méthode de simplexe version Nelder- Mead [113].

#### A- Huile d'argan:

**Tableau 4.9** Paramètre d'interaction binaire pour le système huile d'argan-CO<sub>2</sub> supercritique

Conditions opératoires	$k_{ij}$
P=100bar, T=35C°, Q=252 g/h	0.1009359
P=250bar, T=35C°, Q= 252 g/h	-0.2121929
P=250bar, T=45C°, Q= 252 g/h	-0.1609741
P=250bar, T=55C°, Q= 252 g/h	-0.09326344
P=400bar, T=55C°, Q= 252 g/h	-0.2484401

Disposant des valeurs de  $k_{ij}$  et par le biais de l'équation 8, la détermination de la solubilité de l'huile d'argan dans le CO<sub>2</sub> supercritique, suivant l'algorithme montré par la figure 4.10. a donné les résultats présenté dans le tableau 4.10.

**Tableau 4.10.** Calcul des solubilités de l'huile d'argan dans le CO<sub>2</sub> supercritique

Conditions opératoires	Solubilité (mg/gCO <sub>2</sub> )	Solubilité (g/g)	Solubilité (mol/g CO <sub>2</sub> )	k <sub>ij</sub>	y <sub>calc</sub>	y <sub>exp</sub>
P=100 bar T=35°C Q=252 g/h	0.2416	0.0002416	2.733E-7	0.1009359	1.202498 E-5	1.202506 E-5
P=250 bar T=35°C Q= 252 g/h	2.9278	0.0029278	3.3119E-6	-0.2121929	1.457024 E-4	1.457020E-4
P=250 bar T=45°C Q= 252 g/h	5,1975	0.0051975	5.8795 E-6	-0.1609741	2.586307 E-4	2.586311E-4
P=250 bar T=55°C Q= 252 g/h	1.8640	0.001864	2.108 E-6	-0.0932634	9.274370 E-5	9.274339E-5
P=400 bar, T=55°C Q= 252 g/h	5.2695	0.0052695	5.9609 E-6	-0.2484401	2.622102E-4	2.622108E-4

Une concordance parfaite entre les résultats obtenus et les valeurs expérimentales est montrée, ce qui est assez encourageant pour développer l'approche thermodynamique encore plus dans les sections suivantes. Cependant les résultats obtenus concernant la solubilité de l'huile d'argan dans le CO<sub>2</sub> supercritique a permis de déduire les concentrations à saturation et ce à chaque condition opératoire, liant ainsi l'aspect thermodynamique au modèle de shrinking core. Le passage à la concentration de saturation C<sub>sat</sub> à partir de la solubilité y est donné par la relation suivante :

$$C_{sat} = \frac{y}{(1-y)} \frac{\rho_F}{M_F} \quad (52)$$

avec  $\rho_F$  et  $M_F$  les masses molaires et volumiques du fluide supercritique respectivement.

Les résultats obtenus pour les concentrations à saturation issues de l'approche thermodynamique sont montrées dans le tableau suivant :

**Tableau 4.11** Concentration a saturation issues de l'approche thermodynamique dans le cas de l'argan

Conditions opératoires	y <sub>calc</sub>	ρ (kg/m <sup>3</sup> )	C <sub>sat</sub> (mol/cm <sup>3</sup> )
P=100bar, T=35°C , Q=252 g/h	1.202498E-05	618,9712	0.0000001692
P=250bar, T=35°C , Q= 252 g/h	1.457024 E-04	869,2762	0 .0000028789
P=250bar, T=45°C , Q= 252 g/h	2.586307E-04	817,935	0 .0000048090
P=250bar, T=55°C , Q= 252 g/h	9.274370E-05	765,1722	0.0000016130
P=400bar, T=55°C , Q= 252 g/h	2.622102E-04	893,5262	0.0000053262

La masse volumique a été calculée utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson et obtenue directement par le logiciel Diagsim. Les valeurs des concentrations à saturation calculées ont été utilisées pour déterminer le rendement d'extraction par le biais du modèle de shrinking core et les résultats sont montrés dans le tableau 4.12 ci-dessous.

**Tableau 4.12** Déviations en pourcentage des Rendement d'extraction entre les résultats expérimentaux dans le cas de l'argan

Conditions opératoires	Y(cal)	De	Rexp (g/g)	Rcal (g/g)	AD(%)	AAD(%)
P = 100 bar, T = 308.15 K dp = 1mm Q = 252 g/h	1.202506 E-05	0.1609E-16	0.07	0.07134	1.91428571	1.73688595
P=250bar T=308.15K dp=1mm Q= 252 g/h	1.457020 E-04	0.860 E-15	0.6853	0.68031	0.72814826	
P=250bar, T=318.15K dp=1mm Q= 252 g/h	2.586311 E-04	1.2316 E-15	0.8309	0.83272	0.2190396	
P=250bar, T=328.15K dp=1mm Q= 252 g/h	9.274339 E-05	7.2 E-16	0.5622	0.53113	5.52650302	
P=400bar, T=328.15K dp=1mm Q= 252 g/h	2.622108 E-04	1.6318 E-15	0.5667	0.56502	0.29645315	

La déviation absolue moyenne obtenue en utilisant des concentrations à saturation à base de solubilités calculées est de 1.736% et donc très proche de celle donnée avec l'utilisation de  $C_{sat}$  calculée par la relation de Del valle (Equation (53)) qui est de 1.575%. Cependant l'avantage de la méthode basée sur l'approche thermodynamique est le fait qu'elle ne nécessite pas de données expérimentales pour aboutir au rendement d'extraction et ce à des conditions opératoires choisies au gré.

### B- Huile de fenugrec

Similairement à l'huile d'argan, le paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  a aussi été déterminé pour l'huile de fenugrec et ce aux trois températures de 308.15, 318.15 et 328.15 K. Les résultats sont montrés dans le tableau 4.13 ci-dessous.



**Tableau 4.13.** Calcul des solubilités de l'huile de Fenugrec dans le CO<sub>2</sub> supercritique

Conditions opératoires	$Y_{exp}$	$Y_{calc}$	$k_{ij}$	$k_{ij}$ moyen
P=100bar T=35°C Q=50 g/min dp=0.75mm	1.75396E-06	1.753956E-06	1.283677E-01	1.283677E-01
P=100bar T=45 °C Q=50 g/min dp=1mm	3.77853E-6	3.778534E-06	3.851088E-01	3.771611E-01
P=100bar T=45 °C Q=50 g/min dp=0.5mm	7.68718E-6	7.687174E-06	3.692134E-01	
P=100bar T=55 °C Q=50 g/min dp=0.75mm	4.239602E-6	4.239602E-6	6.233368E-01	6.233368E-01
P=250bar T=35 °C Q=50 g/min dp=0.5mm	1.72138E-5	1.721376E-05	-2.073205E-01	-2.043563 E-01
P=250bar T=35 °C Q=50 g/min dp=1mm	1.05537E-5	1.055376E-05	-2.013921E-01	
P=250bar T=45 °C Q=50 g/min dp=0.75mm	2.79775E-5	2.797759E-05	-1.539395E-01	-1.545991 E-01
P=250bar T=45 °C Q=50 g/min dp=0.75mm	2.97717E-5	2.977168E-05	-1.547738E-01	
P=250bar T=45 °C Q=50 g/min dp=0.75mm	3.04681E-5	3.046808E-05	-1.550841E-01	
P=250bar T=55 °C Q=50 g/min dp=0.5mm	2.60935E-5	2.609354E-5	-8.997169E-02	-8.661722E-02
P=250bar T=55 °C Q=50 g/min dp=1mm	1.66471E-5	1.664715E-5	-8.326276E-02	
P=400bar T=35 °C Q=50 g/min dp=0.75mm	2.927059E-5	2.927058E-05	-3.271700E-01	-3.271700E-01

P=400bar T=45 °C Q=50 g/min dp=1mm	1.89724E-5	1.897245E-5	-2.794343E-01	-2.809405E-01
P=400bar T=45 °C Q=50 g/min dp=0.5mm	2.43045E-5	2.430454E-5	-2.824467E-01	
P=400bar T=55 °C Q=50 g/min dp=0.75mm	3.00770E-5	3.007709E-5	-2.411657E-01	-2.148918E-1

Il peut être noté que dans la majorité des cas, la taille des particules n'a pas eu beaucoup d'influence sur la valeur de  $k_{ij}$ , contrairement à la température et à la pression, donc pour les mêmes valeurs de température et de pression, une valeur moyenne de  $k_{ij}$  est calculée, comme montré par le tableau ci-dessus.

**Tableau 4.14** Concentration a saturation issues de l'approche thermodynamique dans le cas du Fenugrec

Conditions opératoires	$y_{cal}$	$\rho$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$C_{sat}$ (Kmol/m <sup>3</sup> )
P=250bar, T=45C°, Q=50g/min, dp=0.75mm	3.046815E-05	817,935086	0,0005664
P=400bar, T=45C°, Q=50 g/min, dp=0.5mm	2.430448E-05	931,622468	0,00051462
P=100bar, T=55C°, Q=50 g/min, dp=0.75mm	4.239608E-06	312,11868	3,0074E-05
P=250bar, T=55C°, Q=50 g/min, dp=0.5mm	2.609350E-05	765,17227	0,00045379
P=400bar, T=55C°, Q=50 g/min, dp=0.75mm	3.007713E-05	893,540516	0,00061082
P=400bar, T=35C°, Q=50 g/min, dp=0.75mm	2.927059E-05	969,285352	0,00064483
P=400bar, T=45C°, Q=50 g/min, dp=1mm	1.897240E-05	931,622468	0,00040171
P=250bar, T=35C°, Q=50 g/min, dp=0.5mm	1.721380E-05	869,276278	0,00034009

Suite tableau 4.14

P=250bar, T=55C° , Q=50 g/min, dp=1mm	1.664712E-5	765,172279	0,0002895
P=100bar, T=45C° , Q=50 g/min, dp=1mm	3.778530 E-6	442,334962	3,7986E-05
P=100bar, T=45C° , Q=50 g/min, dp=0.5mm	7.687180 E-6	442,334962	7,728E-05
P=100bar, T=35C° , Q=50 g/min, dp=0.75mm	1.753969 E-6	618,971299	2,4674E-05
P=250bar, T=35C° , Q=50 g/min, dp=1mm	1.055373 E-5	869,27	0,0002085
P=250bar, T=45C° , Q=50 g/min, dp=0.75mm	2.797750 E-5	817,935086	0,0005201
P=250bar, T=45C° , Q=50 g/min, dp=0.75mm	2.977170 E-5	817,935086	0,00055346

**Tableau 4.15** Déviations en pourcentage des Rendement d'extraction entre les résultats expérimentaux et calculés dans le cas du Fenugrec

Conditions opératoires	$y_{cal}$	$D^e$ ( $m^2/s$ )	$R_{exp}(g/g)$	$R_{cal}(g/g)$	AD(%)	AAD(%)
P=250bar, T=45C° , Q=50g/min, dp=0.75mm	3.04681E-05	1,409E-12	0,040031	0,03982	0,527091	2,21484
P=400bar, T=45C° , Q=50 g/min, dp=0.5mm	2.43044E-05	2,33E-13	0,045486	0,0446	1,947852	
P=100bar, T=55C° , Q=50 g/min, dp=0.75mm	4.239608E-06	2,13E-12	0,005422	0,00550669	1,561969	
P=250bar, T=55C° , Q=50 g/min, dp=0.5mm	2.60935E-05	2,578E-13	0,045015	0,04524	0,499833	
P=400bar, T=55C° , Q=50 g/min, dp=0.75mm	3.00771E-05	1,121E-12	0,048375	0,04796	0,857881	
P=400bar, T=35C° , Q=50 g/min, dp=0.75mm	2.92705E-05	1,143E-12	0,042067	0,0421	0,078446	
P=400bar, T=45C° , Q=50 g/min, dp=1mm	1.89724E-05	2,51E-12	0,02757	0,02707	1,813565	
P=250bar, T=35C° , Q=50 g/min, dp=0.5mm	1.72138E-05	2,321E-13	0,033946	0,03241	4,524833	

Suite tableau 4.15

P=250bar, T=55C° , Q=50 g/min,dp=1mm	1.664713E-05	3,8E-12	0,016471	0,01749	6,186631	2,21484806
P=100bar, T=45C° , Q=50 g/min,dp=1mm	3.778528E-06	3,98E-12	0,005683	0,00568901	0,105754	
P=100bar, T=45C° , Q=50 g/min, dp=0.5mm	7.687180E-06	5,81E-13	0,006366	0,00620604	2,512723	
P=100bar, T=35C° , Q=50g/min,dp=0.75mm	1.753960E-06	4,093E-13	0,011439	0,01104	3,488067	
P=250bar, T=35C° , Q=50 g/min,dp=1mm	1.055375E-05	3,0295E-12	0,012696	0,01297	2,158160	
P=250bar, T=45C° , Q=50g/min,dp=0.75mm	2.797743E-05	1,4098E-12	0,038285	0,0366	4,401201	
P=250bar, T=45C° , Q=50g/min,dp=0.75mm	2.977174E-05	1,4098E-12	0,039942	0,03892	2,558710	

De même que pour l'argan, La masse volumique a été calculée utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson et obtenue directement par le logiciel Diagsim. Les valeurs des concentrations à saturation calculées ont été utilisées pour déterminer le rendement d'extraction par le biais du modèle de shrinking core et les résultats sont montrés dans le tableau 4.15 Ci-dessus.

La déviation absolue moyenne obtenue en utilisant des concentrations à saturation à base de solubilités calculées est de 2.2148% et donc très proche de celle donnée avec l'utilisation de  $C_{sat}$  calculée par la relation de del valle (Equation (51)) qui est de 1,4591%.

### c. Expressions du coefficient d'interaction binaire

En effet vue la complexité du travail expérimental de mesure de la solubilité d'un soluté dans un fluide à l'état supercritique et aussi la difficulté à déterminer le paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$ , il a été jugé très utile de corréliser les résultats obtenus à différentes conditions opératoires dans les intervalles de température et de pression considérés dans la minimisation de la fonction objective. Cependant plus le nombre de données est important plus la corrélation est fiable.

D'une manière générale une fonction polynomiale pour représenter les variations de  $k_{ij}$  en fonction de la température à pression fixée. Plus le degree n du polynôme est grand plus la fonction est représentative, avec n+1 équations exprimées chacune comme suit:

$$k_{ij} = \sum_{i=0}^n C_i T_i^i \quad (53)$$

avec  $C_i$  les coefficients de chaque polynôme.

Une deuxième regression est appliquée aux coefficients de même rang pour les exprimer chacun en fonction de la pression comme suit:

$$C_k = \sum_{j=1}^{n+1} C_{kj} P_j^{j-1} \quad (54)$$

d'où:

$$k_{ij}(T, P) = \sum_{k=1}^{n+1} C_{k-1} P_{k-1}^{k-1} = \sum_{k=1}^{n+1} (\sum_{j=1}^{n+1} C_{kj} T_j^{j-1}) P_k^{k-1} \quad (55)$$

Dans certains cas une valeur moyenne de  $k_{ij}$  dans l'intervalle considéré, est utilisée et est définie comme suit :

$$\overline{k_{ij}} = \frac{1}{P_b - P_a} \cdot \frac{1}{T_b - T_a} \int_{P_a}^{P_b} \int_{T_a}^{T_b} k_{ij}(P, T) dPdT \quad (56)$$

d'où :

$$\overline{k_{ij}} = \frac{1}{P_b - P_a} \times \frac{1}{T_a - T_b} \int_{P_a}^{P_b} \int_{T_a}^{T_b} \sum_{k=1}^{n+1} (\sum_{j=1}^{n+1} C_{kj} T_j^{j-1}) P_k^{k-1} dPdT \quad (57)$$

$$\overline{k_{ij}} = \frac{1}{P_b - P_a} \times \frac{1}{T_a - T_b} \sum_{k=1}^{n+1} \left( \sum_{j=1}^{n+1} C_{kj} \frac{T_j^j}{j} \right) \left[ \frac{P_k^k}{k} \right]_{P_a}^{P_b} \quad (58)$$

Cette approche a été testée pour le cas de l'extraction de l'huile de fenugrec mais pour l'argan, malheureusement, à pression fixe, le nombre de données n'est pas très important, mais à titre d'illustration et pour la pression de 250 bar où le nombre de données est de trois, une interpolation quadratique a donné l'expression suivante pour le  $k_{ij}$ :

$$k_{ij} = 8.245934 \times 10^{-5} T^2 - 0.04652240 T + 6.293641 \quad (59)$$

Ceci est un outil très important et très utile car il permet de réaliser des expériences numériques à des conditions opératoires très raffinées avec des pas bien choisis par exemple de l'ordre de 1K ou 0.1 bar, etc.

L'utilisation de ces valeurs de  $k_{ij}$  pour calculer les solubilités et donc les concentrations de saturation dans le CO<sub>2</sub> supercritique a donné les résultats présentés dans ce qui suit.

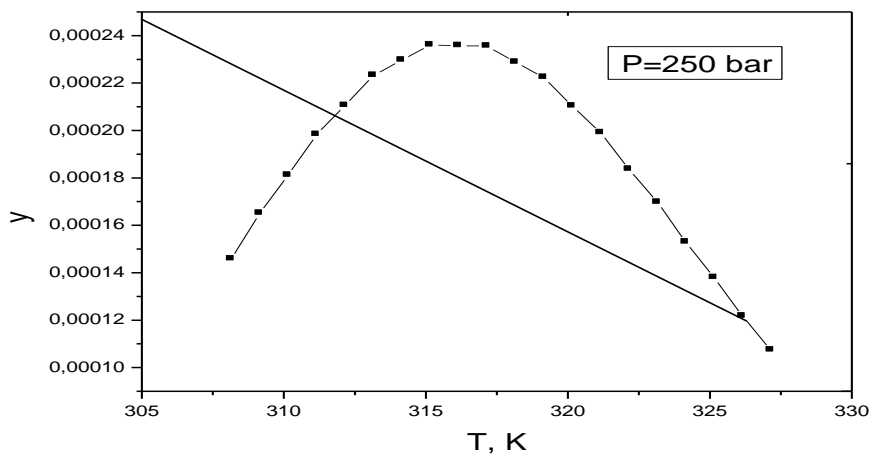
#### 4.4.2.d. Généralisation de la Modélisation de la solubilité et du rendement d'extraction, a d'autres conditions opératoires.

- Cas de l'argan

**Tableau 4.16** Variation de la solubilité de l'huile d'argan avec les conditions opératoires

P (bar)	T, K	$y_{exp}$	$y_{calc}$
250	308.15	0.0001457020	0.000145875
	309.15	nd	0.0001650852
	310.15	nd	0.000181169
	311.15	nd	0.000198315
	312.15	nd	0.000210546
	313.15	nd	0.000223209
	314.15	nd	0.000229701
	315.15	nd	0.000236078
	316.15	nd	0.000235763
	317.15	nd	0.000235571
	318.15	0.0002586311	0.000228780
	319.15	nd	0.000222319
	320.15	nd	0.000210300
	321.15	nd	0.000199097
	322.15	nd	0.000183674
	323.15	nd	0.000169704
	324.15	nd	0.000152954
	325.15	nd	0.000138022
	326.15	nd	0.000121675
327.15	nd	0.000107448	
328.15	0.00009274339	0.000092766	

nd: non disponible



**Figure 4.11** Variation de la solubilité de l'huile d'argan dans le CO<sub>2</sub> supercritique.

On constate d'après cette figure que la solubilité augmente avec la température jusqu'à  $T=318.15$  K puis décroît, confirmant cette tendance toujours observée dans ce genre de

système. La comparaison des valeurs de solubilité expérimentales disponibles montre une bonne concordance.

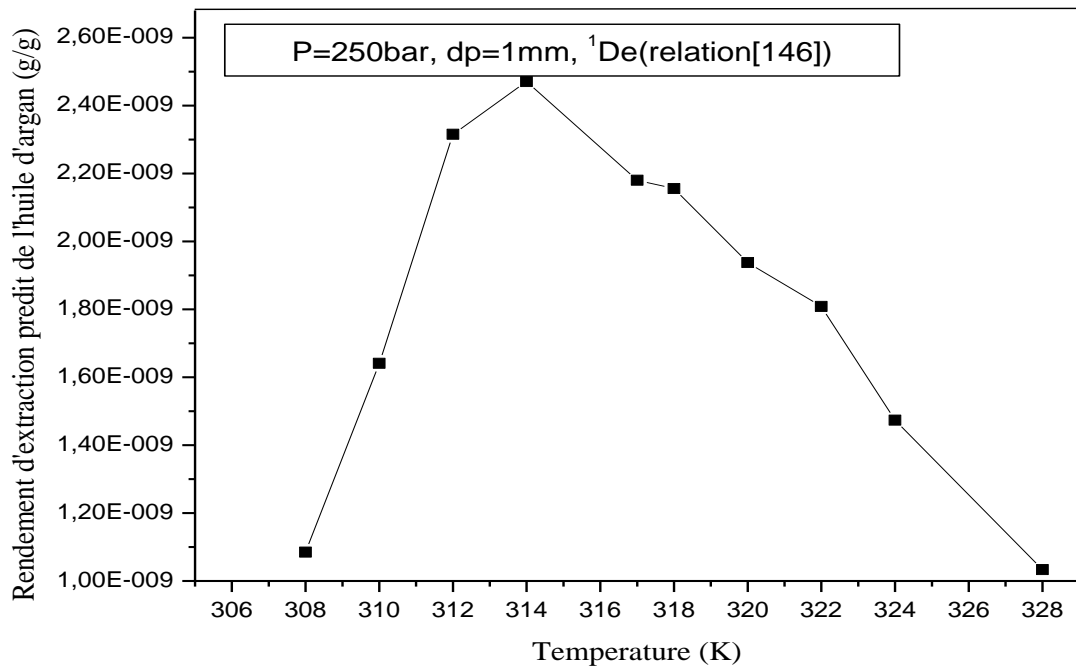
Les rendements d'extraction de l'huile d'argan ont été calculés utilisant d'abord un coefficient de diffusion obtenu par le biais de la relation (60) rapportée dans [146] puis adoptant un coefficient de diffusion moyen calculé à partir des résultats obtenus en l'ajustant à chaque température et pression.

$$D_{12} = \frac{9.671 \cdot 10^{-14} \cdot T}{M^{0.503} \mu^{0.8649}} \quad (60)$$

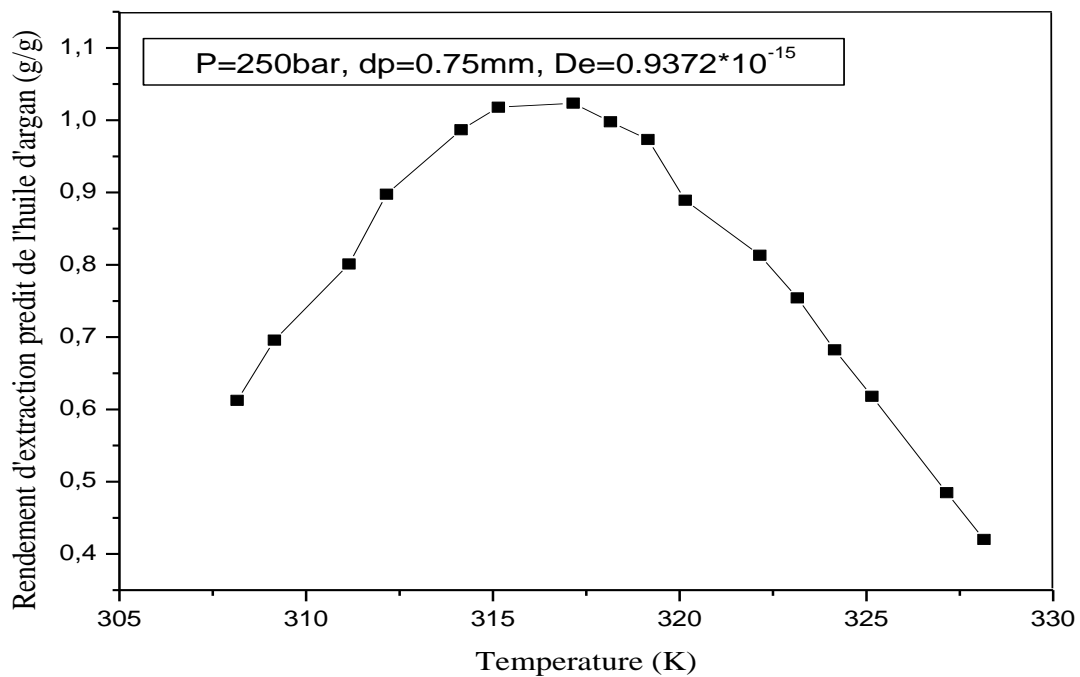
**Tableau 4.17** Variation du rendement d'extraction de l'huile d'argan dans le CO<sub>2</sub> supercritique à différents T, P=250bar.

T(K)	C <sub>sat</sub> (thermodynamique) kmol/m <sup>3</sup>	R(g/g) <sup>1</sup>	R(g/g) <sup>2</sup>
308.15	0.002914	1.08513E-9	0.6125
309.15	0.00327914	nd	0.69587
310.15	0.00389417	1.64088E-9	0.8011
312.15	0.00411028	2.31563 E-9	0.89767
314.15	0.00443135	2.47037 E-9	0.98677
315.15	0.00452702	nd	1.01799
317.15	0.00446236	2.18011 E-9	1.02352
318.15	0.00430687	2.15560E-9	0.99778
319.15	0.00415906	nd	0.97327
320.15	0.00390934	1.93782E-9	0.88936
322.15	0.00337076	1.8084 E-9	0.81323
323.15	0.00309415	nd	0.7542
324.15	0.00277046	1.47343 E-9	0.6823
325.15	0.00248346	nd	0.61799
327.15	0.0019075	nd	0.48466
328.15	0.00163568	1.03367 E-9	0.41997

<sup>1</sup> relation (60) [146]; <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen



(a)



(b)

**Figure 4.12** Variation du rendement d'extraction de l'huile d'argan dans le  $\text{CO}_2$  supercritique, (a) <sup>1</sup> relation [146]; (b) <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen, a 250bar.



Les résultats montrant les variations du rendement avec la température sont montrés dans le tableau 4.17 Ci-dessus.

Les figures 4.12 (a) et (b) montrent clairement que les résultats obtenus avec un  $(D_e)_{\text{moyen}}$  sont nettement meilleurs que ceux obtenus avec le coefficient de diffusion calculé à partir de la relation de [146]. Comparativement aux valeurs expérimentales montrées dans le tableau 4.12, il peut être noté qu'à 308.15, 318.15 et 328.15 K à une pression de 250bar, les valeurs de rendements sont assez proches de la courbe de la figure ci-dessus. On note aussi que la tendance courante (augmentation puis diminution du rendement) montrée par la majorité de ces systèmes est encore une fois retrouvée, ce qui confirme la concordance qualitative.

Disposant d'un plus grand nombre de données à différentes valeurs de température et de pression pour le fenugrec, a permis de corréler le  $k_{ij}$  en fonction de la température et la pression dans les intervalles de T et P adoptés, par le biais de l'approche décrite par les équations 54-59, ci dessus.

Les expressions des différentes corrélations obtenues sont montrées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 4.18** Corrélation de  $k_{ij}$  en fonction de la température a pression constante

<b>P</b>	<b>Corrélation en fonction de la température</b>
100	$k_{ij} = -1.308843 \times 10^{-5}T^2 + 3.307662 \times 10^{-2} T - 8.821362$
250	$k_{ij} = 9.112343 \times 10^{-5}T^2 - 5.209488 \times 10^{-2}T + 7.195928$
400	$k_{ij} = 9.909592 \times 10^{-5}T^2 - 5.744082 \times 10^{-2} T + 7.963426$

La relation globale issue d'une double regression dans les intervalles de température et de pression considérés est exprimée comme suit:

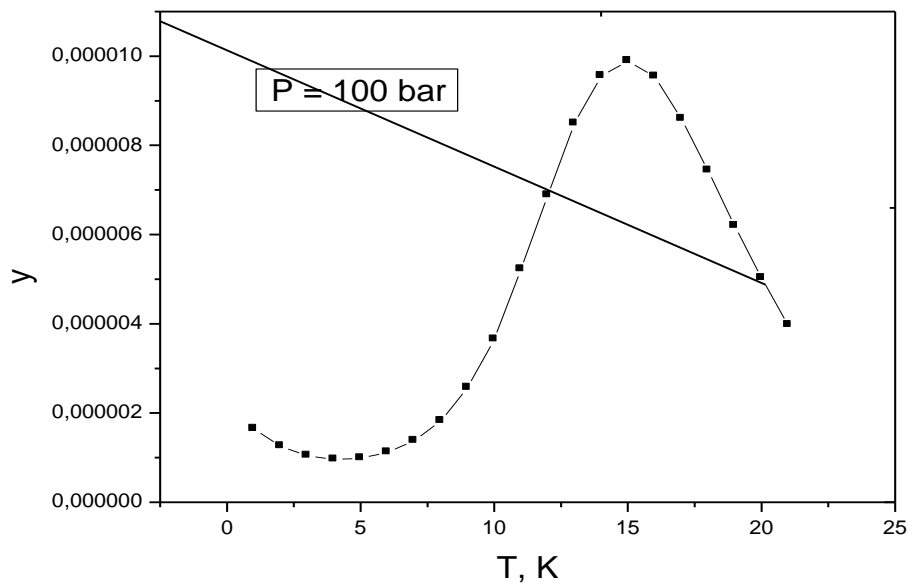
$$k_{ij} = -1.360293 \times 10^{-4}T^2 + 1.342052 \times 10^{-1}T - 27.971660 + 1.443274 \times 10^{-6}PT^2 - 1.188676 \times 10^{-3}PT + 2.253914 \times 10^{-1}P - 2.138653 \times 10^{-9}P^2T^2 + 1.773901 \times 10^{-6}P^2T - 3.388843 \times 10^{-4}P^2 \quad (61)$$

Cette relation est un outil très important qui permet d'explorer plusieurs conditions opératoires numériquement, comme montré par les résultats ci dessus.

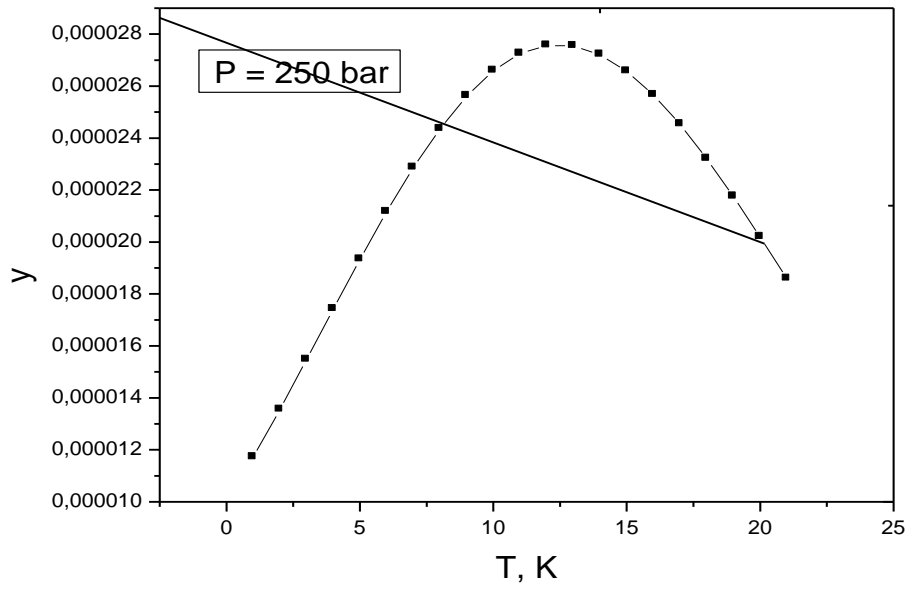
**Tableau 4.19** Variation de la solubilité de l'huile de fenugrec avec les conditions opératoires

P (bar)	T, K	$y_{exp}$	$y_{calc}$
100	308.15	1.753960E-6	0.000001646
	309.15		0.000001254
	310.15		0.000001041
	311.15		0.000000958
	312.15		0.000000987
	313.15		0.000001118
	314.15		0.000001377
	315.15		0.000001823
	316.15		0.000002570
	317.15		0.000003647
	318.15	7.687180E-6	0.000005220
	319.15		0.000006878
	320.15		0.000008489
	321.15		0.000009552
	322.15		0.000009887
	323.15		0.000009541
	324.15		0.000008594
	325.15		0.000007437
	326.15		0.000006196
327.15		0.000005024	
328.15	4.239602E-6	0.000003974	
250	308.15	1.721380E-5	0.000011707
	309.15		0.000013548
	310.15		0.000015467
	311.15		0.000017416
	312.15		0.000019329
	313.15		0.000021161
	314.15		0.000022864
	315.15		0.000024355
	316.15		0.000025618
	317.15		0.000026594
	318.15	3.046814E-5	0.000027250
	319.15		0.000027563
	320.15		0.000027550
	321.15		0.000027211
	322.15		0.000026567
	323.15		0.000025657
	324.15		0.000024531
	325.15		0.000023203
	326.15		0.000021747
327.15		0.000020194	
328.15	0.00002609352	0.000018587	
	0.00002927059	0.000023481	
	309.15		0.000024530

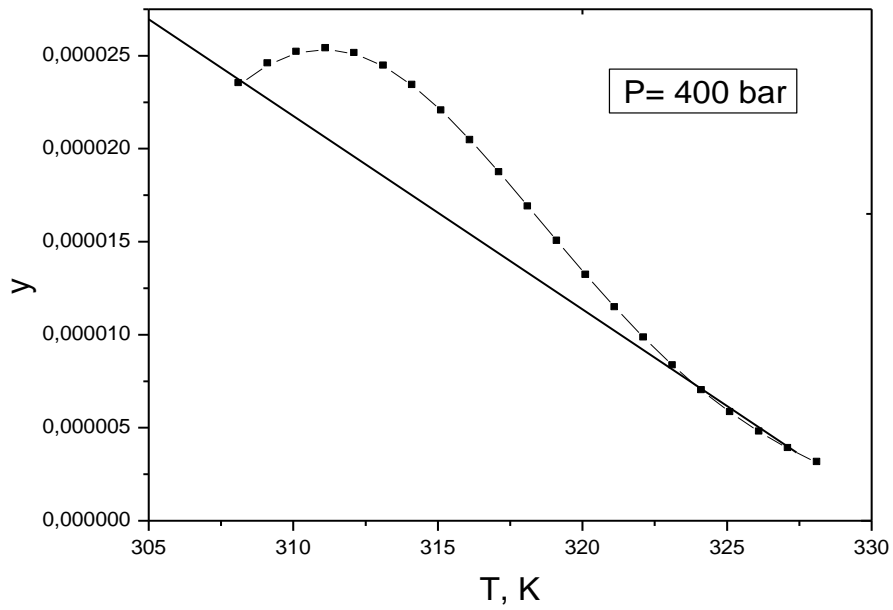
P = 400.	310.15		0.000025160
	311.15		0.000025344
	312.15		0.000025087
	313.15		0.000024410
	314.15		0.000023365
	315.15		0.000022008
	316.15		0.000020421
	317.15		0.000018676
	318.15	0.00001897244	0.000016842
	319.15		0.000014985
	320.15		0.000013165
	321.15		0.000011426
	322.15		0.000009799
	323.15		0.000008308
	324.15		0.000006967
	325.15		0.000005780
	326.15		0.000004745
	327.15		0.000003857
328.15	0.00003007705	0.000003104	



(a)



(b)



(c)

**Figure 4.13** Variation de la solubilité de l'huile de Fenugrec dans le CO<sub>2</sub> supercritique avec la température et la pression a) 100 bar ; b) 250 bar ; c) 400 bar .

D'après ces courbes, il peut être constaté que la solubilité augmente avec la température comme elle peut aussi décroître. Ceci reproduit cette tendance observée expérimentalement. Qualitativement les résultats reflètent raisonnablement bien le procédé d'extraction, comparativement à l'aspect quantitatif où certaines déviations sont notées, encourageant à raffiner encore plus le modèle, autour de cette approche qui peut aboutir au développement d'un outil numérique très important.

- **Cas du Fenugrec**

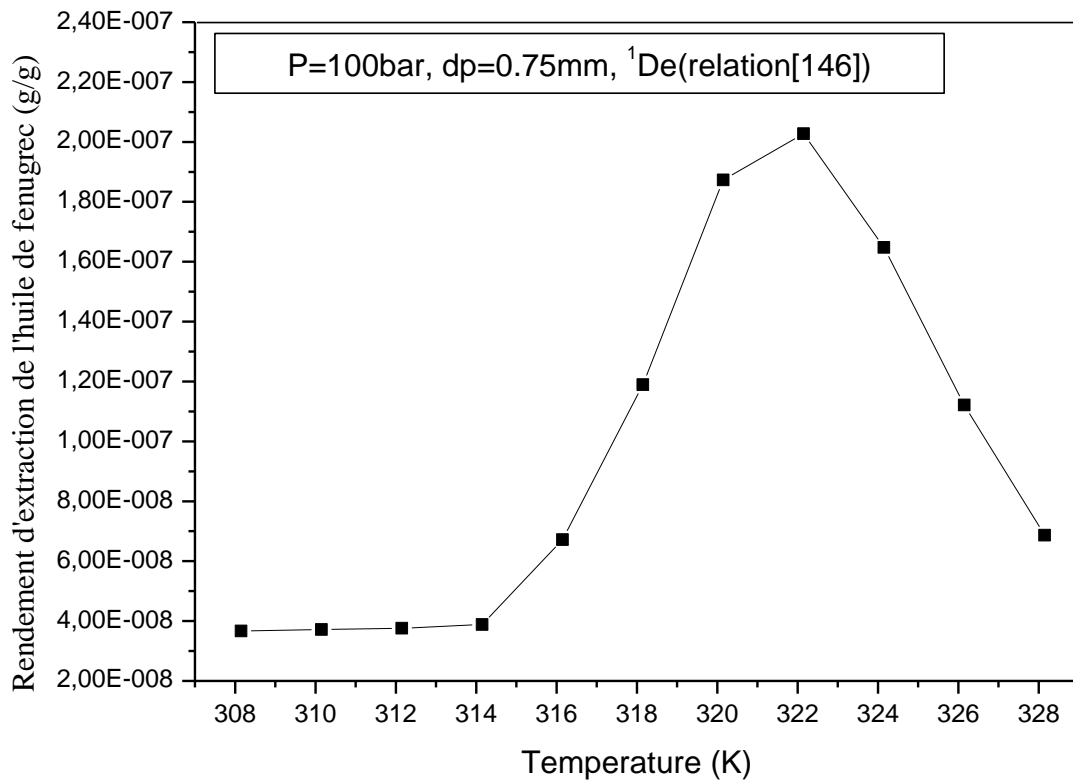
Les tableaux qui vont suivre, montre la Variation du rendement d'extraction de l'huile de Fenugrec dans le CO<sub>2</sub> supercritique a différents T, à P=100bar, 250bar , 400bar.

**Tableau 4.20** Variation du rendement d'extraction de l'huile de Fenugrec dans le CO<sub>2</sub> supercritique a différents T, à P=100bar.

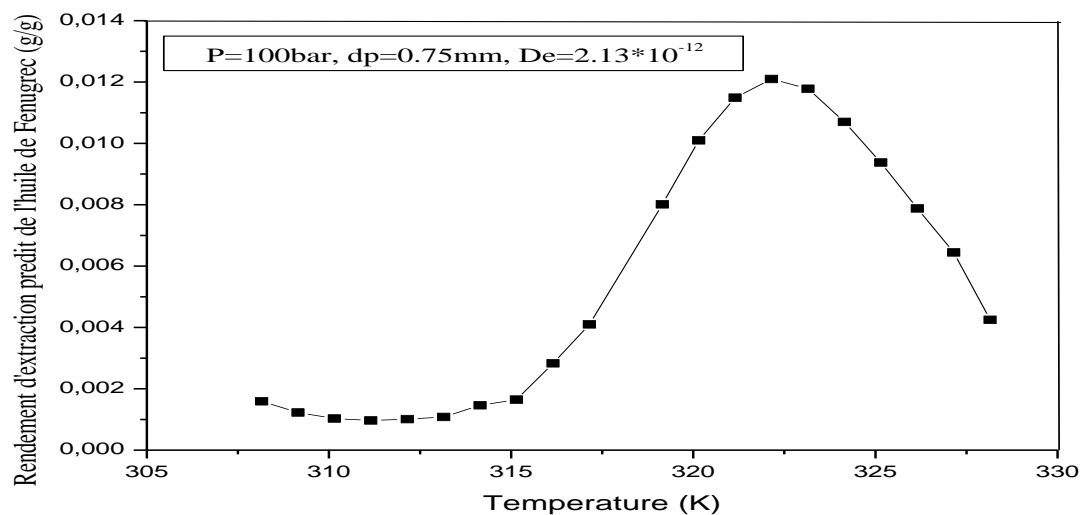
T(K)	$C_{\text{sat}}$ (thermodynamique) Kmol/m <sup>3</sup>	R(g/g) <sup>1</sup>	R(g/g) <sup>2</sup>
308.15	2.36869E-05	3.6651E-8	1.59E-03
309.15	1.76235E-05	nd	0.00122746
310.15	1.42624E-05	3.71485E-8	1.03E-03
311.15	1.277E-05	nd	0.00096652
312.15	1.27719E-05	3.76237E-8	1.01E-03
313.15	1.40096E-05	nd	0.00108219
314.15	1.66652E-05	3.88568E-8	1.46E-03
315.15	2.12509E-05	nd	0.00164595
316.15	2.87822E-05	6.71891E-8	2.83E-03
317.15	3.9158E-05	nd	0.00409805
318.15	5.3667E-05	1.18954E-7	0.00184748
319.15	6.76998E-05	nd	0.00801369
320.15	8.00733E-05	1.87314E-7	1.01E-02
321.15	8.65024E-05	nd	0.01149
322.15	8.61635E-05	2.02767E-7	1.21E-02
323.15	8.02206E-05	nd	0.01178

324.15	6.98901E-05	1.64794E-7	1.07E-02
325.15	5.86373E-05	nd	0.00937601
326.15	4.74659E-05	1.1218E-7	7.88E-03
327.15	3.74676E-05	nd	0.00644252
328.15	2.89016E-05	0.6865E-7	0.0042465

<sup>1</sup> relation(60) [146]; <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen  
 nd : non définie



(a)



(b)

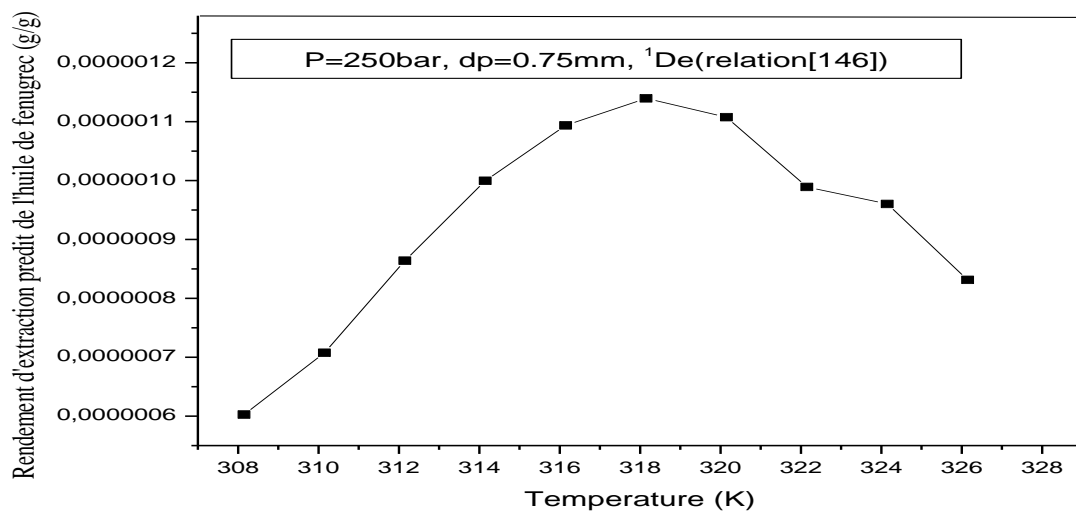
**Figure 4.14** Variation du rendement d'extraction de l'huile de fenugrec dans le CO<sub>2</sub> supercritique, (a) <sup>1</sup> relation [146]; (b) <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen, a 100bar.

**Tableau 4.21** Variation du rendement d'extraction de l'huile de Fenugrec dans le CO<sub>2</sub> supercritique a différents T, à P=250bar.

T(K)	C <sub>sat</sub> (thermodynamique) Kmol/m <sup>3</sup>	R(g/g) <sup>1</sup>	R(g/g) <sup>2</sup>
308.15	0.000233	6.02585E-7	0.01453
309.15	0.000269	nd	0.01688
310.15	0.000305	7.07565E-7	0.01936
311.15	0.000341	nd	0.02188
312.15	0.000377	8.63886E-7	0.0244
313.15	0.000410	nd	0.02682
314.15	0.000440	9.99689E-7	0.02911
315.15	0.000466	nd	0.03114
316.15	0.000488	1.09378E-6	0.0329
317.15	0.000503	nd	0.03431
318.15	0.000512	1.13971E-6	0.03532

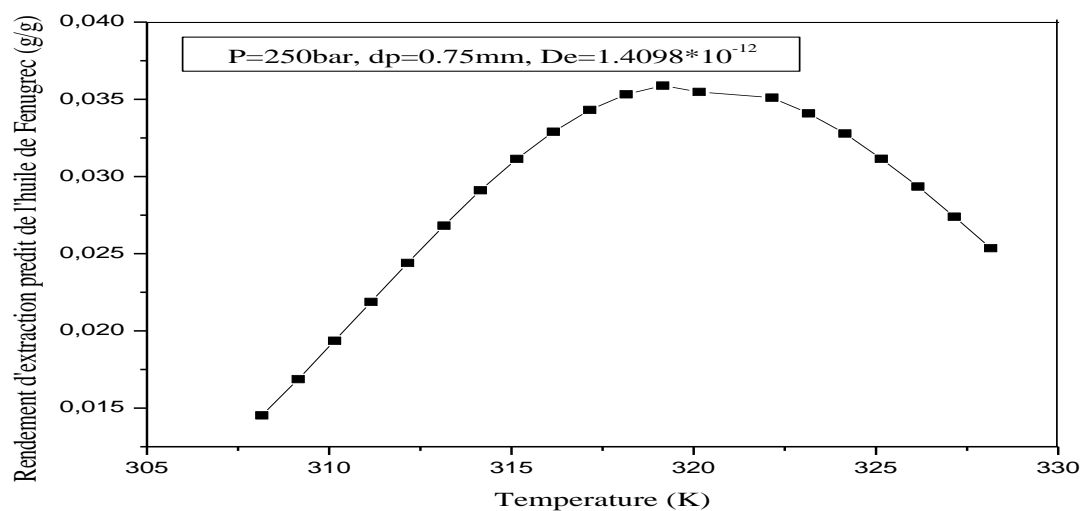
319.15	0.000515	nd	0.03589
320.15	0.000512	1.10765E-6	0.03548
321.15	0.000502	nd	0.03538
322.15	0.000487	9.892E-7	0.03511
323.15	0.000467	nd	0.03409
324.15	0.000444	9.603E-7	0.03278
325.15	0.000417	nd	0.03115
326.15	0.000388	8.3147E-7	0.02935
327.15	0.000358	nd	0.0274
328.15	0.000327	7.8694E-7	0.02536

<sup>1</sup> relation(60) [146]; <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen  
 nd : non définie



(a)





(b)

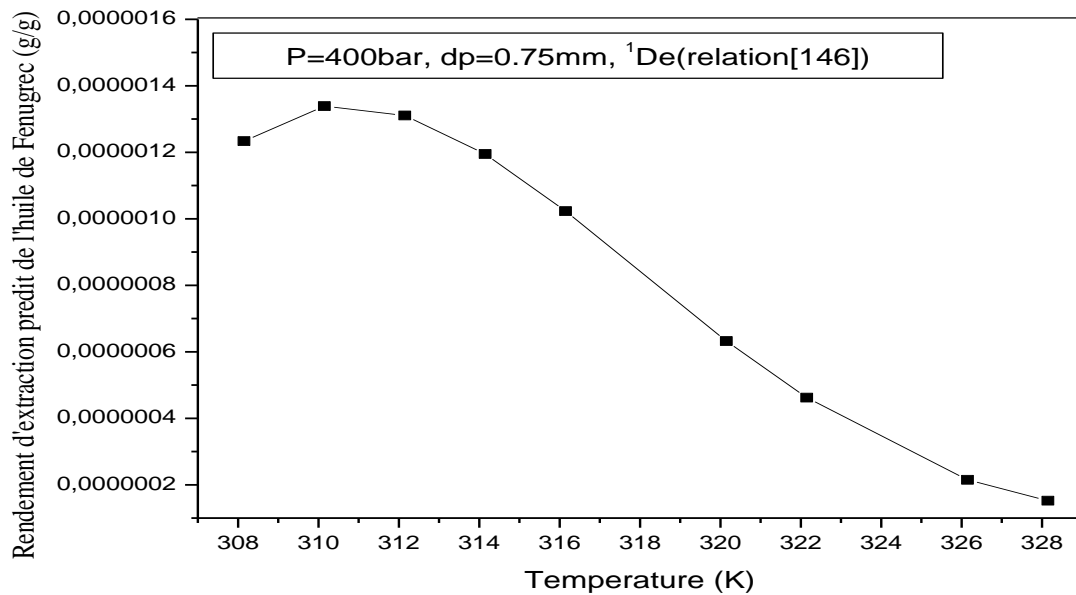
**Figure 4.15** Variation du rendement d'extraction de l'huile de fenugrec dans le CO<sub>2</sub> supercritique, (a) <sup>1</sup> relation [146]; (b) <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen, a 250bar.

**Tableau 4.22** Variation du rendement d'extraction de l'huile de Fenugrec dans le CO<sub>2</sub> supercritique a différents T, à P=400bar.

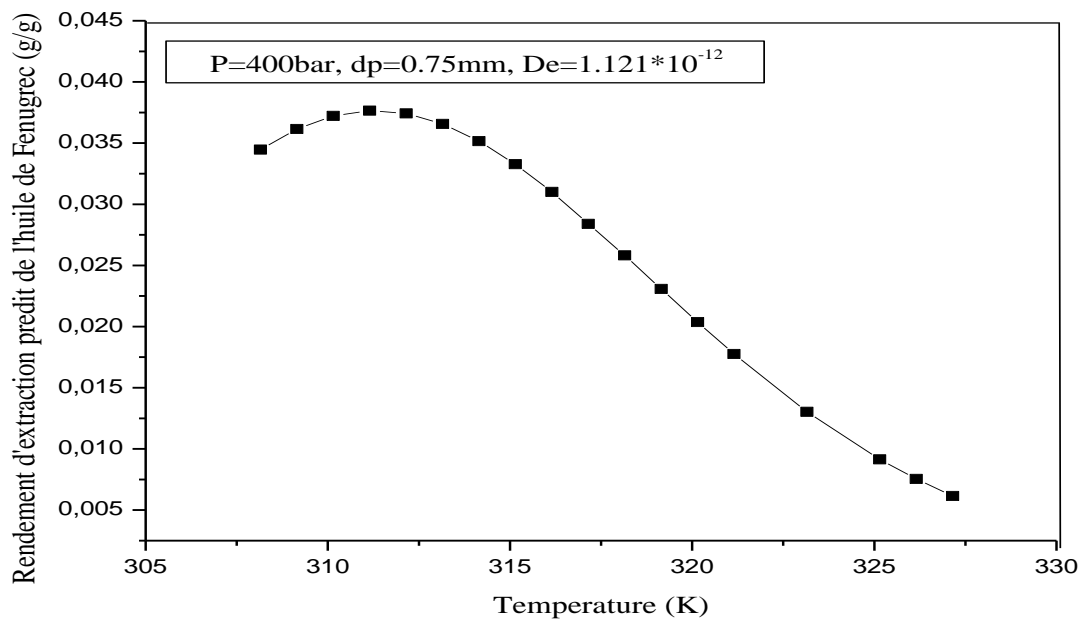
T(K)	C <sub>sat</sub> (thermodynamique) Kmol/m <sup>3</sup>	R(g/g) <sup>1</sup>	R(g/g) <sup>2</sup>
308.15	0.000519	1.23357E-6	0.03447
309.15	0.000540	nd	0.03615
310.15	0.000552	1.33873E-6	0.03722
311.15	0.000554	nd	0.03765
312.15	0.000546	1.31073E-6	0.03742
313.15	0.000529	nd	0.03657
314.15	0.000505	1.1951E-6	0.03516
315.15	0.000474	nd	0.3327
316.15	0.000438	1.02325E-6	0.03101
317.15	0.000399	nd	0.0284
318.15	0.000358	8.2895E-7	0.02582
319.15	0.000317	nd	0.02308
320.15	0.000278	6.32401E-7	0.02037

321.15	0.000240	nd	0.01776
322.15	0.000205	4.62196E-7	0.01053
323.15	0.000173	nd	0.01303
324.15	0.000144	4.06775E-7	0.01554
325.15	0.000119	nd	0.009142
326.15	9.78303E-05	2.14802E-7	0.00754
327.15	7.91952E-05	nd	0.006151
328.15	6.34708E-05	1.5206E-7	0.0497101

<sup>1</sup> relation (60) [146]; <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen  
 nd : non définie



(a)



(b)

**Figure 4.16** Variation du rendement d'extraction de l'huile de fenugrec dans le CO<sub>2</sub> supercritique, (a) <sup>1</sup> relation [146]; (b) <sup>2</sup> Coefficient de diffusion moyen, a 400bar.

Les résultats donnant les variations du rendement avec la température à 100, 250, et 400bar sont montrés dans les tableaux 4.20, 4.21, 4.22 ci-dessus, respectivement.

Les figures 4.16a, b et c montrent clairement que les résultats obtenus avec un  $D_e$  moyen ( $D_e$ )<sub>moyen</sub> sont nettement meilleurs que ceux obtenus avec le coefficient de diffusion calculé à partir de la relation (60) rapportée dans [146]. Comparativement aux valeurs expérimentales montrées dans le tableau 4.15, il peut être noté qu'à 308.15, 318.15 et 328.15 K à une pression de 100, 250 et 400bar, les valeurs de rendements sont assez proches des courbes obtenues ci-dessus.

## 4.5 Conclusion

Ce chapitre a montré l'approche adoptée dans ce travail et qui a été basée sur la création d'un lien entre le modèle de shrinking core et la thermodynamique des équilibres de phase à haute pression par le biais de la concentration de saturation variant avec les conditions opératoires et donc s'approchant du cas réel.

Bien qu'il soit clair que l'approche englobe des étapes assez complexes qui nécessitent une amélioration dans le future, les résultats obtenus peuvent être considérés comme très encourageants de par le fait que le modèle a permis d'atteindre un stade assez appréciable par

rapport au procédé proprement dit. Les bases de développement d'outils numériques qui permettront d'accomplir des expériences numériques sont déjà bien cernées.

Les résultats montrent tout le mérite et l'importance de la thermodynamique où par le biais d'une équation d'état comme celle de Peng-Robinson et d'une règle de mélange simple comme celle de van der Waals, couplées à un modèle basé sur le transfert de matière, ont permis la modélisation du procédé d'extraction avec fluide supercritique d'huiles issues de plantes naturelles, pour aboutir à la prédiction du rendement d'extraction dans des conditions de température et de pression bien précises.

Ce travail a aussi été une opportunité pour proposer une méthode théorique pour régler le problème de l'indisponibilité du paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  qui a une grande influence sur la précision des résultats. Les résultats ont montré que dans des intervalles donnés de pression et de température et par le biais d'un travail d'optimisation par des méthodes assez efficaces comme celle du Simplexe, il est possible de développer théoriquement des corrélations qui permettent de calculer ce paramètre sensible quelle que soit la température ou la pression dans les intervalles considérés.

*Conclusion générale*

## **Conclusion générale**

Après l'accomplissement de ce travail, il peut être aisément conclu que l'extraction par fluide supercritique fait partie des nouvelles techniques de séparation à partir de phases solides, qui sont entrain d'attirer l'intérêt et d'être assez attractives envers le secteur industriel en général et celui pharmaceutique et agroalimentaire, en particulier, et ce de par le potentiel constaté le long de cette étude. Ceci nous a permis d'approuver le fait qu'elle soit considérée comme une alternative intéressante aux techniques classiques et conventionnelles d'extraction liquide-solide, évitant plusieurs problèmes comme celui de la séparation et la toxicité des solvants, l'amélioration de la performance de séparation en ayant surtout la possibilité de manipuler le pouvoir solvant du fluide supercritique dans un sens favorable par ajustement seulement des conditions opératoires particulièrement la pression. En plus de tout cela c'est une technique verte sans aucune incidence sur l'homme ou l'environnement.

Le travail a aussi permis de découvrir que notre pays dispose d'un grand potentiel inexploité en termes de plantes naturelles de par la grande diversité de son sol et son climat allant du nord au sud. C'est un atout certain pour des industries comme pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires, etc. qui peut être créateur de richesse.

Dans le cadre de cette thèse, le présent travail a aussi permis la maîtrise de cette technologie des fluides supercritiques, au niveau de notre laboratoire, ce qui peut constituer un stimulant pour son développement ciblant certains secteurs assez sensibles comme celui du pharmaceutique où l'extraction de substances naturelles de très grande valeur dont certaines propriétés sont même jusqu'à présent méconnues, peut apporter beaucoup de solutions, citant seulement comme exemple la production des médicaments.

L'optimisation de ce procédé a aussi permis d'atteindre des rendements d'extraction appréciables pour les extractions de substances telles que les huiles de haute qualité. La possibilité de manipuler les conditions opératoires peut être exploitée pour atteindre des rendements assez élevés. Par conséquent et économiquement parlant le procédé d'extraction avec fluide supercritique peut être considéré comme rentable avec seulement un

investissement initial d'équipement amortissable à court terme, de par la valeur de ses produits.

Concernant le travail proprement dit, il peut être conclu que la revue bibliographique a été d'une très grande utilité en permettant d'identifier avec précision le travail à faire par rapport à celui qui a été déjà fait et rapporté dans la littérature. Cela a aussi permis de concevoir et mettre point la procédure expérimentale ainsi que des techniques de traitement des matières végétales et de caractérisation des échantillons obtenus, pour après étudier minutieusement et traiter l'évaluation des rendements, le suivi de la cinétique d'extraction ainsi que l'estimation de la solubilité des huiles de fenugrec et d'argan en milieu supercritique. Les résultats ont permis l'examen de l'effet des conditions opératoires sur l'évolution des propriétés propre au CO<sub>2</sub>-SC et leur influence sur les performances de l'extraction d'huile de fenugrec et d'argan et ce par le biais d'un plan d'expérience. Ceci a permis de conclure que généralement un effet positif est noté de la part de la pression et de la température du CO<sub>2</sub>-SC sur la teneur en acide gras composant principal à plus de 50% dans les huiles, sur leur solubilité, et sur le rendement. L'optimisation et l'identification de conditions optimales déterminées par l'exploitation du plan d'expérience ont permis de déterminer l'optimum concernant les rendements pour chacun des cas, à savoir: 400 bar, 328.15 K, et 0.5mm pour le fenugrec et 297.71bar, 317.78K pour l'argan.

Le travail a été clôturé par la modélisation du procédé d'extraction avec le CO<sub>2</sub> supercritique des huiles issues des deux plantes considérées. Bien que cette tâche n'ait pas été facile, il peut être conclu que les bases du modèle à développer et raffiner sont déjà mises au point. L'originalité a résidé dans le couplage du modèle de shrinking core basé purement sur les bilans de transfert de matière par rapport à l'huile, avec un modèle thermodynamique pour le calcul des équilibres de phases à haute pression consistant en l'équation cubique de Peng-Robinson et la règle de mélange de van der Waals. Le résultat le plus important est la solution proposée pour résoudre le problème de l'indisponibilité du paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  et qui partant d'un travail d'optimisation par le biais de la méthode de Simplexe, des corrélations polynomiales ont été déterminées dans les intervalles considérés de température et de pression. Ceci a permis de réaliser des expériences numériques considérant théoriquement des extractions avec CO<sub>2</sub> supercritique à n'importe quelle valeur de température et pression dans les intervalles respectifs.

L'approche adoptée pour la résolution du modèle de Shrinking Core a été basée sur le principe classique d'essai et erreur en ajustant le coefficient de diffusion pour calculer le

rendement. La comparaison de ce dernier avec la valeur expérimentale est le critère pour continuer ou arrêter le processus.

Finalement à l'issue de ce travail et comme perspectives, le travail expérimental doit considérer un nombre appréciable de données expérimentales pour alimenter certaines parties qui nécessitent d'être développées encore plus, particulièrement au niveau de la modélisation où le modèle doit être raffiné pour englober d'autres paramètres comme la granulométrie des particules solides, le débit du gaz, etc. Il peut aussi être étoffé pour optimiser les conditions opératoires similairement à la méthode des plans d'expérience.



*Référence bibliographiques*

**Références bibliographiques**

- [1] Fattori M., Bulley N. R., MEISEN A., 'Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds', *Jaocs*. Vol. 61, N° 8 (august 1984).
- [2] Cagnard de la Tour C., 'les effets qu'on obtient par application simultanée de la chaleur et de la compression à certains liquides', *Annales de Chimie*. 23 (1823) 410-415.
- [3] Andrews T., 'On the continuity of the gaseous and liquid states of matter', *Nature*. 2 (1870) 278-281.
- [4] Williams D.F., Extraction with supercritical gases, *Chem. Eng. Sci.*,36,(1981), p. 1769.
- [5] Oakes R. S., Clifford A. A., Rayner C. M. 'The use of supercritical fluids in synthetic organic chemistry', *J. Chem. Soc.*, 1, (2001), 917-941.
- [6] Luque de Castro M.D., Valcarcel M., Tena M.T., 'in Analytical supercritical fluid extraction.', Springer laboratory, Berlin, (1994), p 321.
- [7]K. Mishima, Biodegradable particle formation for drug and gene delivery using supercritical fluid and dense gas, *Advanced Drug Delivery Reviews*. 60 (2008) 411-432.
- [8] Jessop P. G., Walter L., '*Chemical synthesis using supercritical fluids*', Wilcy-VCH: Weinheim, Germany, 1999.
- [9]J. Galy, K. Sawada, B. Fournel, P. Lacroix-Desmazes, S. Lagerge and M. Persin, Decontamination of solid substrates using supercritical carbon dioxide - application with trade hydrocarbonated surfactants, *Journal of Supercritical Fluids*. 42 (2007) 69-79.
- [10]Ginty P.J., Whitaker M.J., Shakesheff K.M., Howdle S.M., Drug delivery goes supercritical, *Materials Today*, 8(2005), p. 42.
- [11] Debenedetti P. G., Reid R. C., "Diffusion and mass transfer in supercritical fluids" *AIChE journal*, 32 (1986), pp 2034-2046.
- [12] Reverchon E., De Marco I., Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter, *J. Supercrit. Fluids*, 38 (2006), p. 146.
- [13] Calvignac B., 'Mise au point de méthodes de caractérisation de binaires en milieu supercritique et modélisation des propriétés physiques et thermodynamiques mesurées', Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, Paris ,2009.

- [14] Temelli F., Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils, *J. Supercrit. Fluids*, 47(2009), p. 583.
- [15] Tabernero A., Martín del Valle E.M., Galán M.A., Evaluating the industrial potential of biodiesel from a microalgae heterotrophic culture: Scale-up and economics, *Biochem. Eng. J.*, (2012), 63, p. 104.
- [16] Lehotay S.J., Supercritical fluid extraction of pesticides in foods, *J. Chromatogr. A*, 785(1997), p. 289.
- [17] Kjellow A.W., Henriksen O., Supercritical wood impregnation, *J. Supercrit. Fluids*, 50(2009), p. 297.
- [18] DeGiorgi M. R., E. Cadoni, D. Maricca and A. Piras, Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO<sub>2</sub>, *Dyes and Pigments*. 45 (2000) 75-79.
- [19] Bermejo M. D., and M. J. Cocero, Supercritical water oxidation: A technical review, *AIChE Journal*. 52 (2006) 3933-3951.
- [20] Fischer M., Jefferies T.M., 'Optimization of nicotine extraction from tobacco using supercritical fluid technology with dynamic extraction modelling.', *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44, 5, (1996), 1258-1264.
- [21] Brachet A., Christen Ph., Gauvrit J-Y., Longerey R., Lantéri P., Veuthey J-L., 'Experimental design in supercritical fluid extraction of cocaine from coca leaves.', *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*. 43, (2000), 353-366.
- [22] Ferreira S.R.S., Nikolov Ž.L., Doraiswamy L.K., Meireles M.A.A., Petenate A.J., 'Supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil', *J. Supercrit. Fluids*. 14, (1999), 235–245.
- [23] Zh. Li., Lu X., Chen Sh., Zhang X., Yuanjing X., Wei Y., Xia Y.F., 'An experimental and simulating study of supercritical CO<sub>2</sub> extraction for pepper oil', *Chem. Eng. Process*. 45, (2006), 264–267.
- [24] Liu H., Liu Ch., Li B., 'Research on extraction and separation of oil from celery seeds by supercritical fluid extraction method', *Science and Technology of Food Industry* 6, (2008).
- [25] Zhao S., Liang H., 'Study of extraction of cinnamon oils from the bark of *Cinnamomum cassia* Presl by supercritical carbon dioxide', *Polish J. of Chem.* 80, (2006), 99–105.
- [26] Della Porta G., Taddeo R., D'Urso E., Reverchon E., 'Isolation of clove bud and star anise essential oil by supercritical CO<sub>2</sub> extraction', *Lebensm. I-Wiss.Technol.* 31, (1998), 454–460.

- [27] Simándi B., Deák A., Ronyái E., Gao Y., Veress T., Lemberkovics E., Then M., Sass Kiss A., Vamos Falusi Z., ‘Supercritical carbon dioxide extraction and fractionation of fennel oil’, *J. Agric. Food Chem.* 47, (1999), 1365–1640.
- [28] Perakis C., Louli V., Magoulas K., ‘Supercritical fluid extraction of black pepper oil’, *J. Food Eng.* 71, (2005), 386–393.
- [29] Daukšas E., Venskutonis P.R., Sivik B., Nillson T., ‘Effect of fast CO<sub>2</sub> pressure changes on the yield of lovage (*Levisticum officinale* Koch.) and celery (*Apium graveolens* L.) extracts’, *J. Supercrit. Fluids* 22, (2002), 201–210.
- [30] Marongiu B., Piras A., Porcedda S., Tuveri E., Sanjust E., Meli M., Sollai F., Zucca P., Rescigno A., ‘Supercritical CO<sub>2</sub> Extract of *Cinnamomum zeylanicum*: Chemical characterization and antityrosinase activity’, *J. Agric. Food Chem.* 55, (2007), 122–127
- [31] Guan W., Li Sh., Yan R., Tang Sh., Quan C., ‘Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods’, *Food Chem.* 101, (2007), 1558–1564.
- [32] Damjanović B., Lepojević Ž., Živković V., Tolić A., ‘Extraction of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) seeds with supercritical CO<sub>2</sub>: Comparison with hydrodistillation’, *Food Chem.* 92, (2005), 43–149.
- [33] Nikolovski B.G., ‘Kinetics and mathematical modeling of juniper berry (*Juniper communis* L.) essential oil and pumpkin seed (*Cucurbita pepo* L.) oil by supercritical carbon dioxide’, doctorat thesis, University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia, 2009.
- [34] Reverchon E., Della Porta G., Senatore G.F., ‘Supercritical CO<sub>2</sub> extraction and fractionation of lavender essential and waxes’, *J. Agric. Food Chem.* 43, (1995), 1654–1658.
- [35] Vági E., Simándi B., Suhajda A., Héthely É., ‘Essential oil composition and antimicrobial activity *Origanum majorana* L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide’, *Food Res. Internat.* 38, (2005), 51–57.
- [36] Daood H.G., Illés V., Gnayfeed M.H., Mészáros B., Horváth G., Biacs P., ‘Extraction of pungent spice paprika by supercritical carbon dioxide and subcritical propane’, *J. Supercrit. Fluids* 23, (2002), 143–152.
- [37] Uquiche E., del Valle J.M., Ortiz J., ‘Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annum* L.) oleoresin’, *J. Food Eng.* 65, (2004), 55–66.

- [38] Han X., Cheng L., Zhang R., Bi J., 'Extraction of safflower seed oil by supercritical CO<sub>2</sub>', *J. Food Eng.* 92, (2009), 370–376.
- [39] Braga M.E.M., Meireles M.A.A., 'Accelerated solvent extraction and fractioned extraction to obtain the *Curcuma longa* volatile oil and oleoresin', *J. Food Process Eng.* 30, (2007), 501–521.
- [40] Nguyen K., Barton P., Spencer J.S., 'Supercritical carbon dioxide extraction of vanilla', *J. Supercrit. Fluides* 4, (1991), 40–46.
- [41] Abdullah F., 'Modélisation de la répartition de la répartition du transfert des métaux lourds et des oligoéléments dans les sols forestiers, l'huile d'argan et dans les différentes parties d'arganier', Thèse de doctorat, Faculté des sciences Rabat, Université Mohammed V-Agdal, Rabat, 2012.
- [42] Afssa., Rapport relatif à l'équivalence en substance de l'huile d'argan (*Argania spinosa* L.Skeels) avec d'autres huiles alimentaires conformément à l'article 5 du règlement CE 258/97 relatif aux nouveaux aliments et nouveaux ingrédients. Page 8, 2002.
- [43] Alifriqui M., L'écosystème de l'arganier. PNUD. Maroc, page 124, 2004.
- [44] Bani-Aameur F., Phenological phases of *Argania spinosa* (L.) Skeels flower. For Genetics.7,(2000) , 333-338.
- [45] Kouidri M., 'Extraction et caractérisation physico-chimique de l'huile d'argan provenant d'arbres cultivés dans deux régions de l'Algérie (Tindouf et Mostaganem)', Mémoire de Magister, Faculté des sciences agronomiques et sciences biologiques, Université Hassiba Ben Bouali Chlef, Algérie, 2008.
- [46] Charrouf Z., Contribution à l'étude chimique de l'huile d'*Argania spinosa* (L.) (Sapotaceae), Thèse Sciences Université de Perpignan France (1998).
- [47] Charrouf Z., L'huile d'argan, une prodigieuse vitalité née au bord du désert., *Espérance Médicale*. Octobre 2002. Tome 9 N° 87, 2002, 1-9.
- [48] Cherki M., and al, Consumption of argan oil may have an antiatherogenic effect by improving paraoxonase activities and antioxidant status: Intervention study in healthy men. Elsevier, 08.N° 5, 2005, 1-6.
- [49] Rabahi. C., 'Caractérisation des bactéries isolées à partir du genre *Trigonella* L. (Légumineuses) poussant dans différents écosystèmes de l'Est algérien', Mémoire de Magister, Faculté des sciences de la nature et de la vie, Université Mentouri Constantine, Constantine, 2010.
- [50] Dourdour. S., 'Contribution à l'étude du comportement de trois espèces

condimentaires dans la région d'Oued Righ', Mémoire pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Agronomie, Département des sciences agronomiques, Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur, Algerie ,2005.

[51] Hassi. N., 'Effets préventif et curatif de trois plantes médicinales utilisées dans la Wilaya de Constantine pour le traitement du diabète de type 2 expérimental induit par le régime « *high fat* » chez la souris C57BL/6J', Thèse de doctorat, Institut de nutrition de l'alimentation et des technologies agroalimentaires, Université Mentouri de Constantine, Algerie, 2011.

[52] Loukabri L., Contribution a l'optimisation de la production et de l'extraction des huiles essentielles de *Cymbopogon citratus* et de *Cymbopogon nardus* en culture paysanne., PhD Thesis, Universite Marien Ngouabi, Brazzaville, 2003.

[53] Poirier J., Analyse de la variance et de la regression : Plan d'experiences., Techniques de l'ingénieur, R260, 1993.

[54] Faucher J., Les plans d'experiences pour le réglage de commandes a base de logique floue, Experimental designs for fuzzy controller tuning., 2006.

[55] Baleo J.N., Bourges B., Courcoux Ph., faur-Brasquet C., Le Cloirec P., Methodologie experimentale : Methodes et outils pour les experimentations scientifiques, Paris : Editions THC et DOC, 2003.

[56] OUTILI, N., sur support de cours : Planification-Validation de Modèles, Master 2 génie des procédés, Université génie des procédés Constantine 3, Octobre 2015.

[57] Goupy J., *Introduction aux Plans d'Experiences*, 2nd edn. Dunod: Paris, 2001.

[58] De Zordia. N., Kikic. I., Moneghini. M., Solinas. D., 'Solubility of pharmaceutical compounds in supercritical carbon dioxide', J. of Supercritical Fluids 66, (2012) 16– 22.

[59] G. R. Shojaie, M. M. A. Shirazi, A. Kargari, M. J. A. Shirazi, 'Solubility Prediction of Supercritical Fluids Extraction By Equations of State', *Journal of Applied Chemical Research*, 13, 2010 , 41-59.

[60] Valderrama J. O., Alvarez V. H., 'Temperature independent mixing rules to correlate the solubility of solids in supercritical carbon dioxide', J. of Supercritical Fluids, 32 (2004) 37– 46.

[61] Edmister W.C., Ikle. B., applied hydrocarbon thermodynamics, Vol 1, 2 edition GPC,1984.

[62] Valderrama J.O., Sanga. W., and Lazzus J. A., 'Critical Properties, Normal Boiling Temperature, and Acentric Factor of Another 200 Ionic Liquids', *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 1318-1330.

- [63] Tiantian Jiao, Xulei Zhuang, Chunshan Li, Suojiang Zhang, 'A benzene chain-based contribution method for prediction of physical properties of aromatic compounds', *Fluid Phase Equilibria* 361 (2014) 60–68.
- [64] Khallouki F., Younos C., Soulimani R., Consumption of argan oil (Morocco) with its unique profile of fatty acids, tocopherols, squalene, sterols and phenolic compounds should confer valuable cancer chemo preventive effects, *European Journal of Cancer Prevention* 12-1 (2003) 67–75.
- [65] Cherki M., Berrougui H., Drissi A., Adlouni A., 'Argan oil: which benefits on cardiovascular diseases?', *Pharmacological Research* 54-1 (2006) 1–5.
- [66] Programme MEDA, Etude de qualité des huiles D'argane au maroc, Agence de développement Social. Unite de gestion du projet arganier, IMM. ILIGHA5.Hay Ennahda. Agadir, MAROC. 2007.
- [67] Reverchon E., Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products, *Supercrit. Fluids* 10 (1997) 1–7.
- [68] Reverchon E., Sanatore F., 'Isolation of rosemary oil: comparison between hydrodistillation and supercritical CO<sub>2</sub> extraction', *Flavour Fragr. J.* 7 (1992) 227–230.
- [69] Lawrence B.M., Shu C.K., *Essential Oils as Components of Mixtures: Analysis and Differentiation. Flavour Measurement*, Ho CT, Manley CH (Eds). Marcel Dekker: New York, (1993) 379.
- [70] Meireles M.A.A., Supercritical extraction from solid: Process design data, *Curr. Opin. Solid State Mater.* 7 (2003) 321–330.
- [71] Larkeche O., Zermane A., Meniai A.-H., Crampon C., Badens E., Supercritical extraction of essential oil from *Juniperus communis* L. needles: Application of response surface methodology, *J. of Supercritical Fluids* 99 (2015) 8–14
- [72] Reverchon E. and Osseo L. S., Comparison of processes for the supercritical carbon dioxide extraction of oil from soybean seeds, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71-9 (1994) 1007–1012.
- [73] Zermane A., Meniai A-H, Barth D., 'Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Essential Oil from Algerian Rosemary *Rosmarinus officinalis* L.)', *Chem. Eng. Technol.* (2010) 33-3 489–498.
- [74] Calvo L., Cocero M. J., and Díez J. M., Oxidative stability of sunflower oil extracted with supercritical carbon dioxide, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 71-11 (1994) 1251–1254.

- [75] Salgin U., Extraction of jojoba seed oil using supercritical CO<sub>2</sub>+ethanol mixture in green and high-tech separation process, *The Journal of Supercritical Fluids* 39- 3 (2007) 330–337.
- [76] J. Xu, S. Chen, and Q. Hu, Antioxidant activity of brown pigment and extracts from black sesame seed (*Sesamum indicum* L.), *Food Chemistry* 91-1 (2005) 79–83.
- [77] Papsi I.M., Louli V., and Magoulas K., Supercritical fluid extraction of celery seed oil, *The Journal of Supercritical Fluids* 18-3 (2000) 213–226.
- [78] Louli V., Folas G., Voutsas E., and Magoulas K., Extraction of parsley seed oil by supercritical CO<sub>2</sub>, *The Journal of Supercritical Fluids* 30- 2 (2004) 163–174.
- [79] Marrone C., Poletto M., Reverchon E., and Stassa A., Almond oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>: experiments and modeling, *Chemical Engineering Science* 53-21 (1998) 3711–3718.
- [80] Palazoglu T. K. and Balaban M. O., Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lipids from roasted pistachio nuts, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 41-3(1998) 679–684.
- [81] Pereda S., Bottini S.B., Brignole E.A., Supercritical Fluid Extraction of Nutraceutical and Bioactive Compounds, *Fundamentals of supercritical fluid technology*, CRC Press, (2008).
- [82] Zizovic I., Stamenic M., Orlovic A., Skala D. J., 'Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils from plants with secretory ducts: Mathematical modelling on the micro-scale, *Supercrit. Fluids* 39 (2007) 338–346.
- [83] Limam, M.M.T., Prediction Intervals for the Random One-Way ANOVA Model and the Behrens-Fisher Problem, *Pakistan Journal of Statistics*, 12, 1, (1996) 85 - 91.
- [84] Marfil R., Cabrera-Vique C., Giménez R., Bouzas P. R., Martínez O., Sánchez J. A., Metal content and physicochemical parameters used as quality criteria in virgin argan oil: influence of the extraction method, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56-16 (2008) 7279–7284.
- [85] Brogle H., CO<sub>2</sub> as a solvent: its properties and uses, *Chem Ind.* 19 (1982) 385–390.
- [86] Carvalho R.N. Jr, Moura L.S., P.T.V., Rosa, M.A.A., Meireles, Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity, *J. Supercrit. Fluids* 35 (2005) 197–204.
- [87] Ozkal S. G. , Yener M. E., and Bayindirli L., Response surfaces of apricot kernel oil yield in supercritical carbon dioxide, *LWT* 38-6 (2005) 611–616



- [88] Zermane A., Larkeche O., Meniai A.-H., Crampon C., Badens E., Optimization of essential oil supercritical extraction from Algerian *Myrtus communis* L. leaves using response surface methodology, *J. of Supercritical Fluids* 85 (2014) 89–94.
- [89] Md Zaidul I. S., Nik Norulaini N. A., and Mohd Omar A. K., Separation/fractionation of triglycerides in terms of fatty acid constituents in palm kernel oil using supercritical CO<sub>2</sub>, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86-7 (2006) 1138–1145.
- [90] Zermane A., Meniai A. H, Larkeche O., Barth D., ‘Extraction and Modeling of Algerian Rosemary essential oil using supercritical CO<sub>2</sub>: Effect of pressure and temperature’, *Energy Procedia* .N°18 (2012) ,pp.1038 – 1046.
- [91] Oliveira E., L.G., Silvestre A., Silva C. M., ‘Review of kinetic models for supercritical fluid extraction’, *Chemical engineering research and design*, 89 (2011), 1104-1117.
- [92] Kurabachew S., Duba L. F., ‘Supercritical fluid extraction of vegetable oils :different approach to modeling the mass transfer kinetics, chemical transaction’, *The Italian Association of Chemical Engineering*.Vol.43. (2015), pp.1051-1056.
- [93]Zermane A., ‘Etude de l’extraction supercritique application aux systemes agroalimentaires’, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2010.
- [94] Ajchariyapagorn A. and al, ‘Predicting the extraction yield of nimbin from neem seeds in supercritical CO<sub>2</sub> using group contribution methods, equations of state and a shrinking core extraction model’, *J. of Supercritical Fluids* , 51 (2009) 36–42.
- [95] Stroescu M. and al, ‘A shrinking core model for seeds oil extraction with particularization to Camelina oil separation.’ *Chemical Engineering Research and Design*. 97 (2015) 1–8.
- [96] LAURÈNE L., ‘formation de liposomes par un procédé innovant utilisant les fluides supercritiques’, Thèse de doctorat, Université Paul Cezanne Aix-Marseille III, France,2011.
- [97] Berrouqui H., and al, Hypolipidemic and hypocholesterolemic effect of argan oil (*Argania spinosa* L.) in *Meriones shawi* rats, *Journal of Ethnopharmacology* 89. 2003, 15–18.
- [98]Charrouf Z., L’arganier patrimoine marocain et mondial à sauvegarder et à protéger : mini-review sur la composition de ses produits et sur les essais de valorisation. *Al Biruniya, Revue Maroaine de Pharm.* Tome 11, N°2,1995, 119 p.
- [99] Chandrakant K., Pravin Dere J., Bharat Honde S., Sachin Kothule, Kote Amol P., ‘A overview supercritical fluid extraction for herbal, *Pharmacologyonline*, 2, (2011), 575-596.
- [100] Glueckauf, E., Theory of chromatography. Part 10. Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography, *Trans.Faraday Soc.* 51, 1540-1551.

- [101] Glueckauf E., Goates J.I, Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation, *J. Chem. Soc.*, 1315-1321.
- [102] Fiori, L., Basso, D., Costa, P., Supercritical extraction kinetics of seed oil: a new model bridging the “broken and intact cells” and the “shrinking-core” models, *J. Supercrit. Fluids*, 48, 131-138.
- [103] Sovova H., Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO<sub>2</sub>. I. Modelling of extraction curves, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 409-414.
- [104] Sovova H., Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation, *J. Supercrit. Fluids*, 33, 35-52.
- [105] Reverchon E., Marrone, C., Modeling and simulation of the supercritical CO<sub>2</sub> extraction of vegetable oils, *J. Supercrit. Fluids*, 19, 161-175.
- [106] Joback K.G., and Reid, R.C., ‘estimation of pure component properties from group-contributions’, *chem.eng.commun.*,57, 233-243.
- [107] Roy B., Goto M., Hirose T., Extraction of Ginger oil with supercritical carbon dioxide: experiments and modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35(1996), 607.
- [108] Vidal J., thermodynamique : Méthodes appliquée au raffinage et au génie chimique, tome 1 et 2, éditions techniq 1974.
- [109] Baseri H., Haghghi-Asl A., Lotfollahi M. N., ‘ Thermodynamic modeling of solid solubility in supercritical carbon dioxide : comparison between mixing rules’, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, vol. 19, 3, 2013. 389-398.
- [101] Vidal J., ‘thermodynamique. application au génie chimique et à l’industrie pétrolière’.IFP.Edition techniq,1966.
- [111] Hadj-Kali M.K, application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide vapeur des nitriles et pour la prédiction des aréotropes, these de doctorat, INP de Toulouse, 2004.
- [112] Bezaze H. and Meniai A-H, ‘Equation of state –Mixing rule Combinations based assessment of Solid-Fluid Equilibria modeling at high pressure for various systems, *Chemical Engineering Transactions*, 24 (2011) 817-822.
- [113] Nelder J. A., Mead R. A., ‘ Simplex method for function minimization’, *Comput. J.* 7(1965) 308-13.
- [114] Joback, K.G., and Reid, R.C., ‘estimation of pure component properties from group-contributions’, *chem.eng.commun.*,57, 233-243.

- [115] Constantinou L., and Gani R., 'New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds', *AIChE Journal*, Vol. 40, No. 10, October 1994 .
- [116] Marrero M., and Pardillo F., 'Estimation of Pure Compound Properties Using Group-Interaction Contributions', *AIChE Journal* , Vol. 45, No. 3, March 1999.
- [117] X. Wen and Y. Qiang, 'A New Group Contribution Method for Estimating Critical Properties of Organic Compounds', *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2001, 6245-6250.
- [118] Nannoolal Y. , Rarey J., Ramjugernath D., 'Estimation of pure component properties, Part 2. Estimation of critical property data by group contribution', *Fluid Phase Equilibria*, 252 (2007) 1–27.
- [119] Vidal J., *Thermodynamique : Application au genie chimique et à l'industrie petroliere*. IFP. Edition Techniq, 1997.
- [120] Rai A., Bhargava R., Mohanty B., 'Simulation of supercritical fluid extraction of essential oil from natural products', *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants* (2016).
- [121] Zermane A., 'Etude de l'extraction supercritique application aux systemes agroalimentaires', Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2010
- [122] del Valle J. M., 'A refined equation for predicting the solubility of vegetable oils in high-pressure CO<sub>2</sub>', *J. of Supercritical Fluids*, 67 (2012) 60– 70.
- [123] Nerijus Dzingelevičius, Audrius Maruška, Ona Ragažinskienė, Kęstutis Obelevičius, 'Optimization of hop essential oil extraction by means of supercritical CO<sub>2</sub>', *biologija*, Vol. 57. No. 2. 2011, P. 63–69.
- [124] Xiao J.B. and al, 'Supercritical fluid CO<sub>2</sub> extraction of essential oil from *Marchantia convoluta*: global yields and extract chemical composition', *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol.10 No.1, 2007.
- [125] Sovilj Milan N., Nikolovski Branislava G., Spasojević Momčilo Đ., ' CRITICAL REVIEW OF SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION OF SELECTED SPICE PLANT MATERIALS', *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 30, No. 2,2011, pp. 197–220.
- [126] Straccia M.C., Siano F., Coppola R., La Cara F., Volpe M.G., 'Extraction and Characterization of Vegetable Oils from Cherry Seed by Different Extraction Processes', *VOL. 27*, 2012.
- [127] Domingues R. M. A., Oliveira E.L. G., Freire C. S. R., Couto R. M., Simões P. C., Neto C. P., Silvestre A. J. D. and Silva C. M., 'Supercritical Fluid Extraction of Eucalyptus

globulus Bark—A Promising Approach for Triterpenoid Production’, *International Journal of Molecular Sciences*, 13,2012, 7648-7662.

[128] Domingues R. M. A., Oliveira E.L. G., Freire C. S. R., Couto R. M., Simões P. C., Neto C. P., Silvestre A. J. D. and Silva C. M., ‘Measurement and modeling of supercritical fluid extraction curves of *Eucalyptus globulus* bark: Influence of the operating conditions upon yields and extract composition’, *J. of Supercritical Fluids* 72 (2012) 176– 185.

[129] Rodríguez S.R., Salgado J.M., Domínguez J.M. , Cortés D.S., ‘Estragole quantity optimization from fennel seeds by supercriticalfluid extraction (carbon dioxide–methanol) using a Box–Behnkendesign. Characterization of fennel extracts’, *Industrial Crops and Products* 60 (2014) 186–192.

[130] Diaaz-Maroto M., and al, ‘Volatile Components and Key Odorants of Fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) and Thyme (*Thymus vulgaris* L.) Oil Extracts Obtained by Simultaneous Distillation-Extraction and Supercritical Fluid Extraction’, *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 5385-5389.

[131] Lucinewton S. Moura, Raul N. Carvalho Jr. , Mirian B. Stefanini ,Lin C. Ming, M. Angela A. Meireles, ‘Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*): global yield, composition and kinetic data’, *J. of Supercritical Fluids* 35 (2005) 212–219.

[132] de Melo M.M.R., Silvestre A.J.D., Silva C.M., ‘ Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology’, *J. of Supercritical Fluids* 92 (2014) 115–176.

[133] Joguet N. and Maugard T., ‘Characterization and quantification of phenolic compounds of *Argania spinosa* leaves by HPLC-PDA-ESI-MS Analyses and their antioxidant activity’, *Chemistry of Natural Compounds*, Vol. 48, No. 6, January, 2013.

[134] Taribak C., Casas L., Mantell C., Elfadli Z., Metni R.E., and Martínez de la Ossa E. J., ‘Quality of Cosmetic Argan Oil Extracted by Supercritical Fluid Extraction from *Argania spinosa* L.’, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, 89 (2013) 85-104.

[135] Charrouf Z., Guillaume D., ‘Ethnoeconomical, ethnomedical, and phytochemical study of *Argania spinosa* (L.) Skeels’, *Journal of Ethnopharmacology* 67 (1999) 7–14.

[136] Hilali M., Charrouf Z., Soulhi A.E.A, Hachimi L., and Guillaume D., ‘Influence of Origin and Extraction Method on Argan Oil Physico-Chemical Characteristics and Composition’, *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 2081-2087.

- [137] Simandi B., Deak A., and Ronyai E., 'Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Fractionation of Fennel Oil', *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 1635-1640.
- [138] Yamini Y., Sefidkon F. and Pourmortazavi S. M., 'Comparison of essential oil composition of Iranian fennel (*Foeniculum vulgare*) obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods', *Flavour and fragrance journal*, 17(2002), pp 345–348.
- [139] Reverchon E., Daghero J., Marrone C., Mattea M., and Poletto M., 'Supercritical Fractional Extraction of Fennel Seed Oil and Essential Oil: Experiments and Mathematical Modeling', *Ind. Eng. Chem. Res.*,38, 1999, 3069-3075.
- [140] Mouahid A., Crampon C., Toudji S.A. A., Badens E., 'Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of neutral lipids from microalgae: Experiments and modelling', *J. of Supercritical Fluids*, 77, (2013) 7– 16.
- [141] Damjanovic B., Lepojevic Z., Zivkovic V., Tolic A., 'Extraction of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) seeds with supercritical CO<sub>2</sub>: Comparison with hydrodistillation', *Food Chemistry* 92 (2005) 143–149.
- [142] Machmudah S., Sulaswatty A., Sasaki M., Goto M., Hirose T., 'Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of nutmeg oil: Experiments and modeling', *J. of Supercritical Fluids*, 39, (2006) 30–39.
- [143] Doker O., Salgin U., Yildiz N., Aydogmus M., Calimli A., 'Extraction of sesame seed oil using supercritical CO<sub>2</sub> and mathematical modeling', *Journal of Food Engineering*, 97, (2010) 360–366.
- [144] Jafari N., M. Asgarpour K., and F. Amiri, 'Modeling of Solubility of Disperse Blue Dyes in Supercritical carbon Dioxide Using Equation of States(EOSs)', *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 2 , No. 4 , August 2011.
- [145] Cheng-Chia Huang, Muoi Tang, Wei-Han Tao, Yan-Ping Chen, 'Calculation of the solid solubilities in supercritical carbon dioxide using a modified mixing model', *Fluid Phase Equilibria* 179 (2001) 67–84.
- [146] del Valle J.M., 'Extraction of natural compounds using supercritical CO<sub>2</sub>: Going from the laboratory to the industrial application', *J. of Supercritical Fluids*,77(2014) 1-13.
- [147] Nobandegani M. S., Darbandi T., Honarvar B., Sarafraz M. M., 'Mathematical modeling and simulation of supercritical CO<sub>2</sub> extraction of ziziphora tenuior volatiles', *Journal of Science and Technology* , 17,1, (2016), 1 – 11.

- [148] Fiori L. and al, 'Supercritical extraction kinetics of seed oil: A new model bridging the 'broken and intact cells' and the 'shrinking-core' models', *J. of Supercritical Fluids* 48 (2009) 131–138.
- [149] Sidi-Machmudah A. and al, 'Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of nutmeg oil: Experiments and modeling', *The Journal of Supercritical Fluids*, 39 (2006) 30–39.

*ANNEXE*

## ANNEXES

## ANNEXE.1. Mesure de la fraction de vide

Pour mesurer la fraction de vide ( $\varepsilon$ ) de la matrice solide du fenugrec pour les différents diamètres de particule on a procédé selon le mode opératoire suivant [140]:

- Remplir deux éprouvettes graduées de volume 100 ml chacune, d'un volume identique de matière végétale broyée ;
- Ajouter à chaque fois un volume V1 d'eau ;
- déduire le volume V2 adsorbé dans l'éprouvette après ajout d'eau ;
- Répéter l'expérience

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Diamètre de particule 0.5mm				
V1(ml)	20	20	30	30
V2(ml)	6.4	6.3	9.6	9.8
V2/V1 = $\varepsilon$	0.320	0.315	0.320	0.326

D'où on peut déduire une valeur moyenne de la fraction de vide :  $\varepsilon = 0.32$

Diamètre de particule 0.75mm				
V1(ml)	20	20	30	30
V2(ml)	11.5	11.6	17.4	17.6
V2/V1 = $\varepsilon$	0.575	0.580	0.580	0.586

D'où on peut déduire une valeur moyenne de la fraction de vide :  $\varepsilon = 0.58$

Diamètre de particule 1mm				
V1(ml)	20	20	30	30
V2(ml)	13.9	14.1	21.0	21.1
V2/V1 = $\varepsilon$	0.695	0.705	0.700	0.703

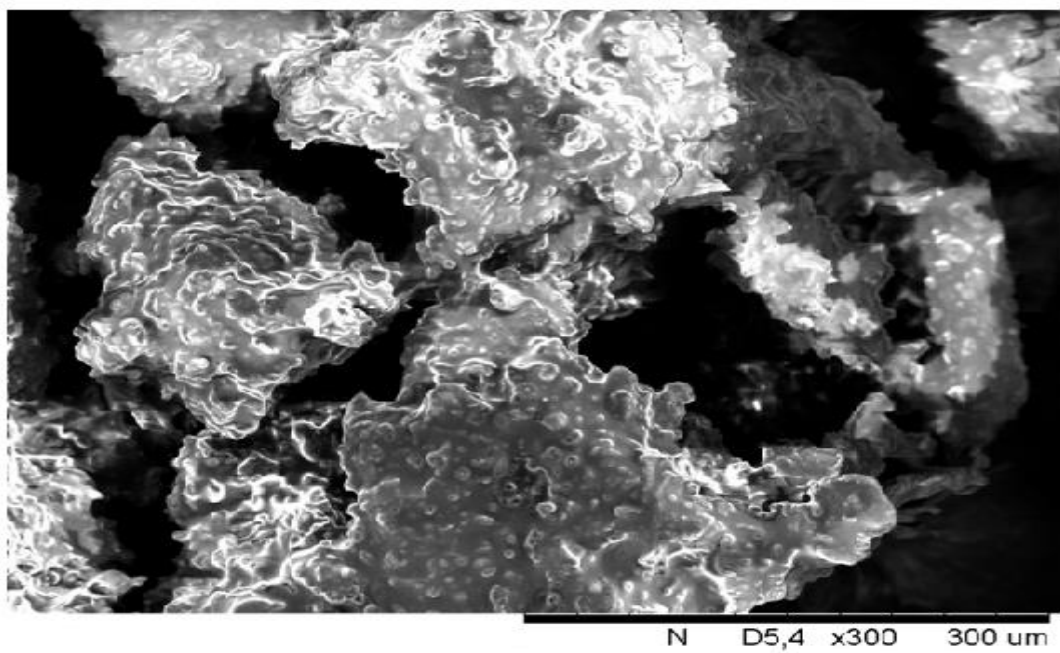
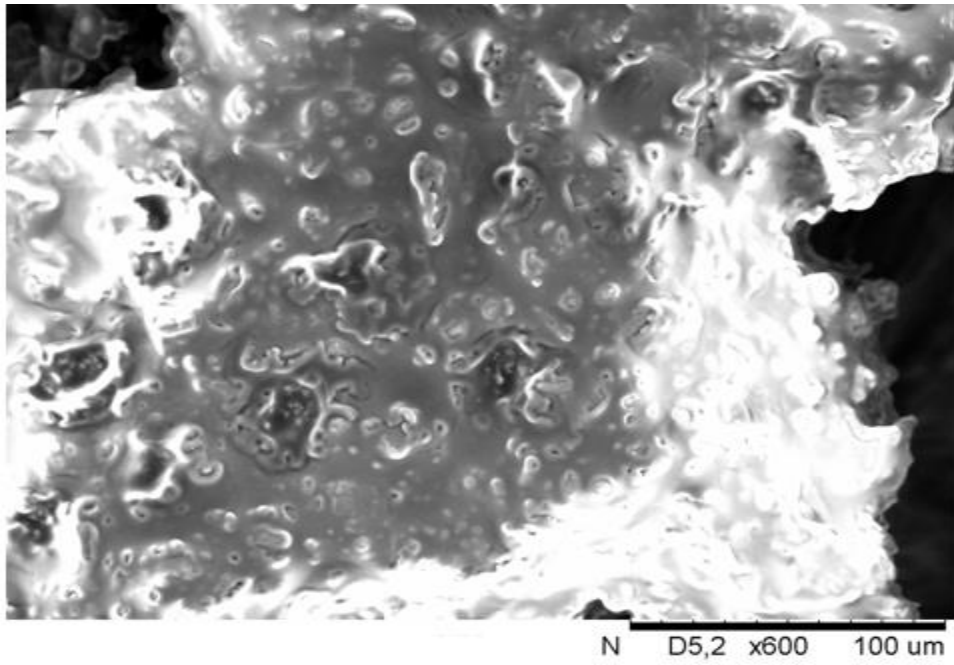
D'où on peut déduire une valeur moyenne de la fraction de vide :  $\varepsilon = 0.70$



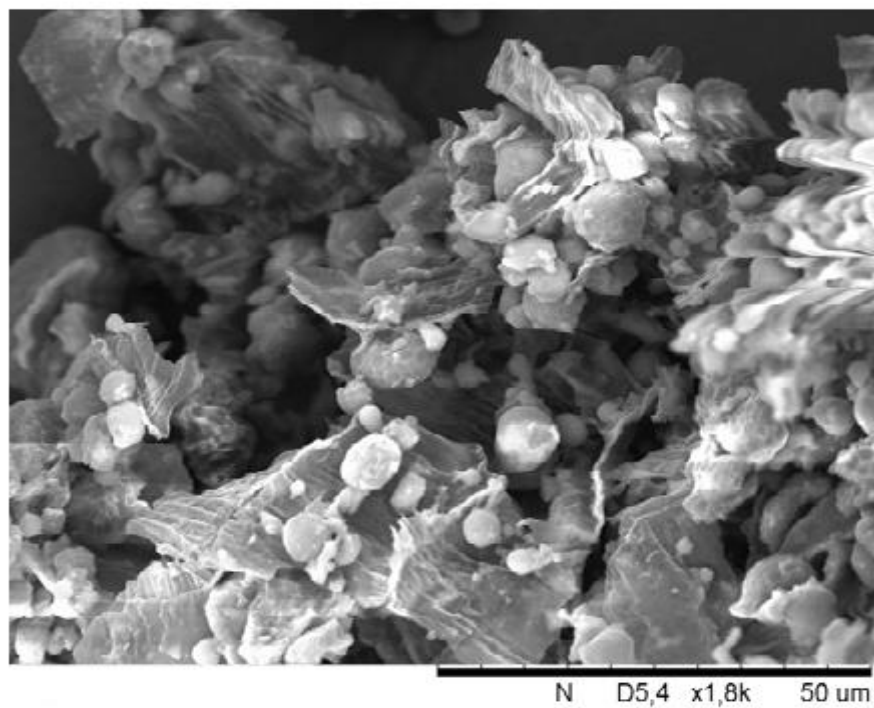
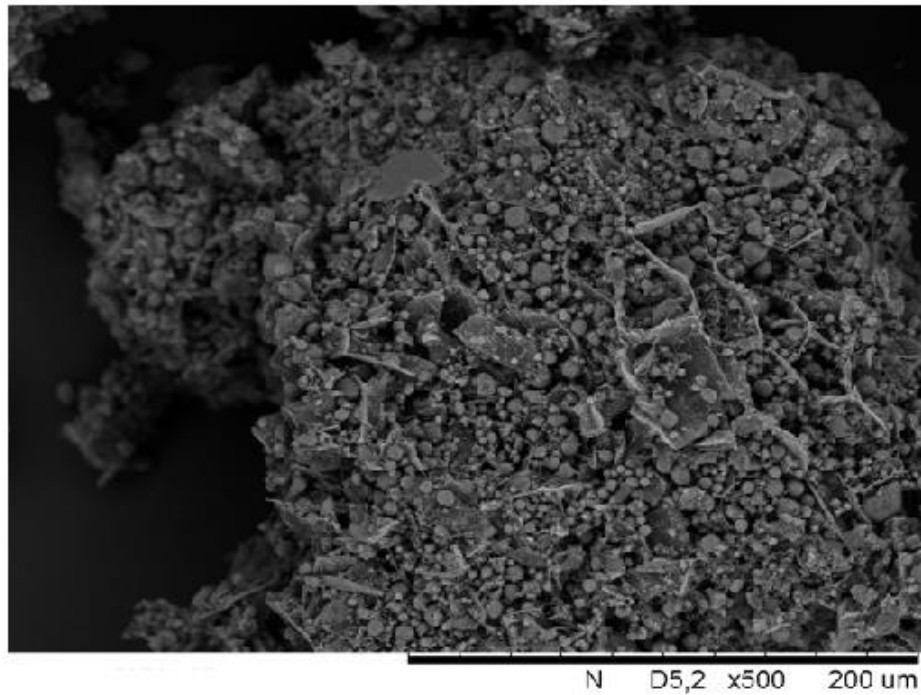
ANNEXE.2. ANALYSE PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Cas de l'argan

Echantillons d'argan avant extraction



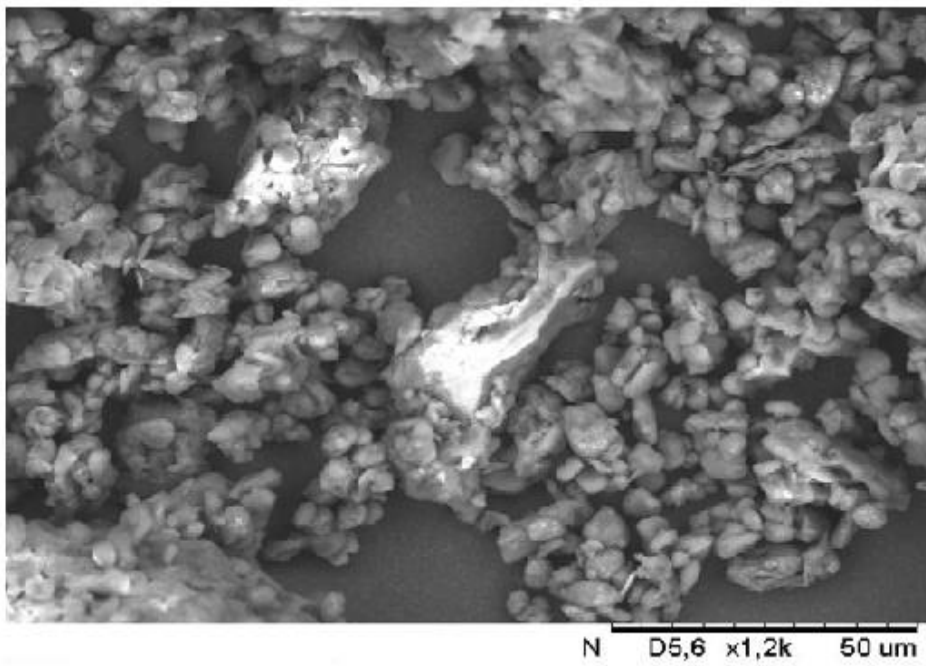
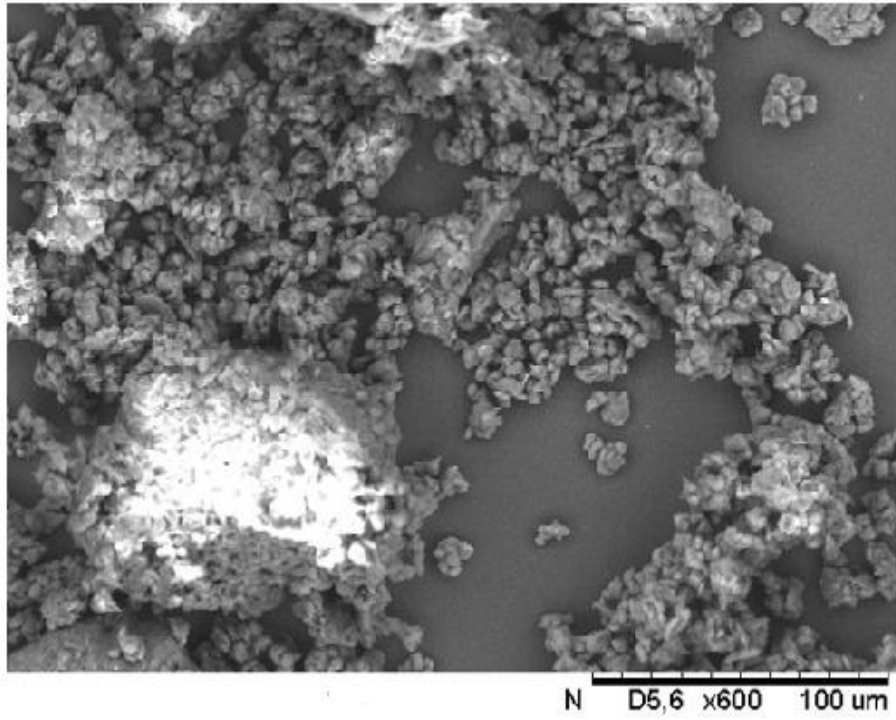
## Echantillon d'argan après Extraction



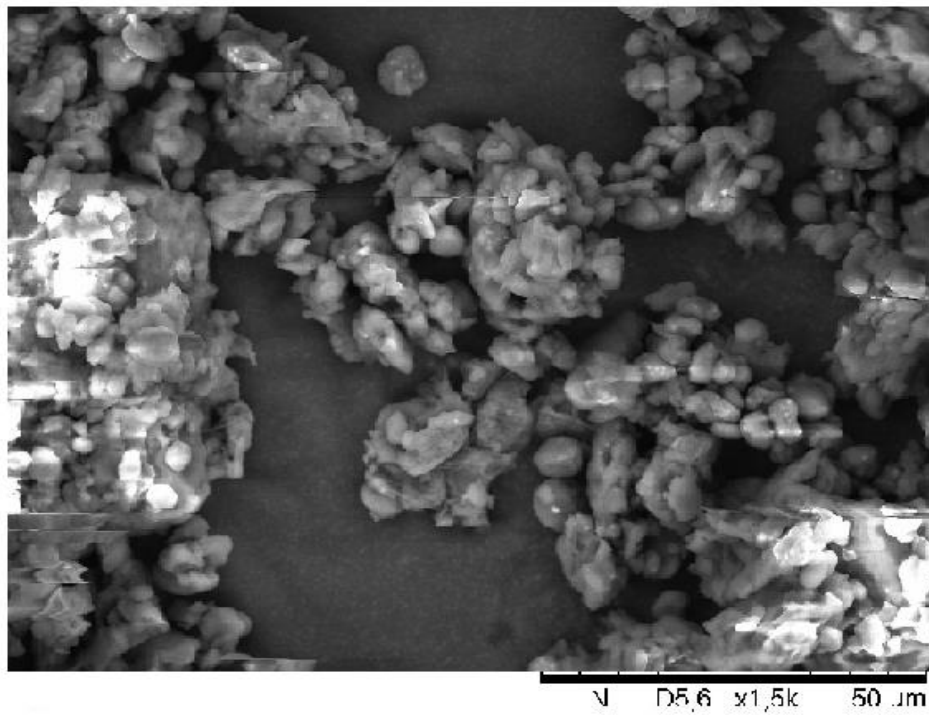
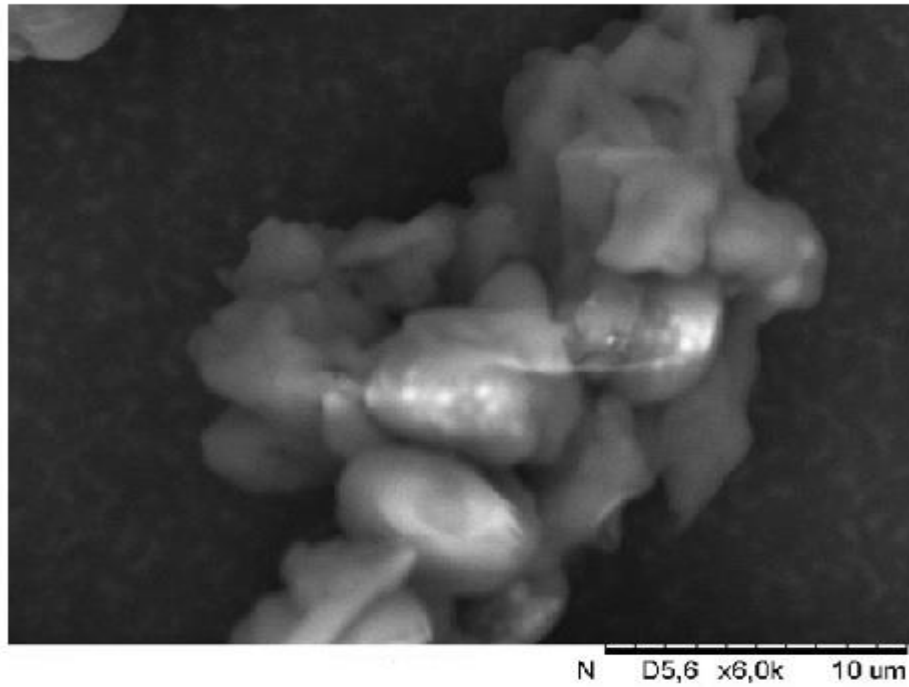
On peut remarquer dans le cas de l'argan, avant extraction de l'huile, à 100um que les molécules sans agglutinées sans distinction de forme apparente (l'huile d'argan très riche en huile plus de 50%), et aboutir à un dégorgement des cellules après Extraction à 200um (vue d'ensemble), et à 50um on peut voir des formes cellulaires sphériques et des amas de plaques dominants.

**Cas du fenugrec**

Echantillon de fenugrec avant Extraction



## Echantillon de fenugrec après Extraction



De même, on peut remarquer dans le cas du fenugrec, avant extraction et après Extraction une forme cellulaire sphérique dominante.

### ANNEXE.3. MONTAGE EXPERIMENTAL DE L'EXTRACTION PAR FLUIDE SUPERCRITIQUE ET EQUIPEMENTS DE LABORATOIRE UTILISES.

**PILOTE(1).** Les photos ci-dessous montrent les différents équipements du montage de l'extraction par fluide supercritique utilisés dans le cas de l'argan au laboratoire M2P2 à Aix-Marseille, France .

#### Aperçu général de l'installation (extracteur, pompe, affichage, échantillon)



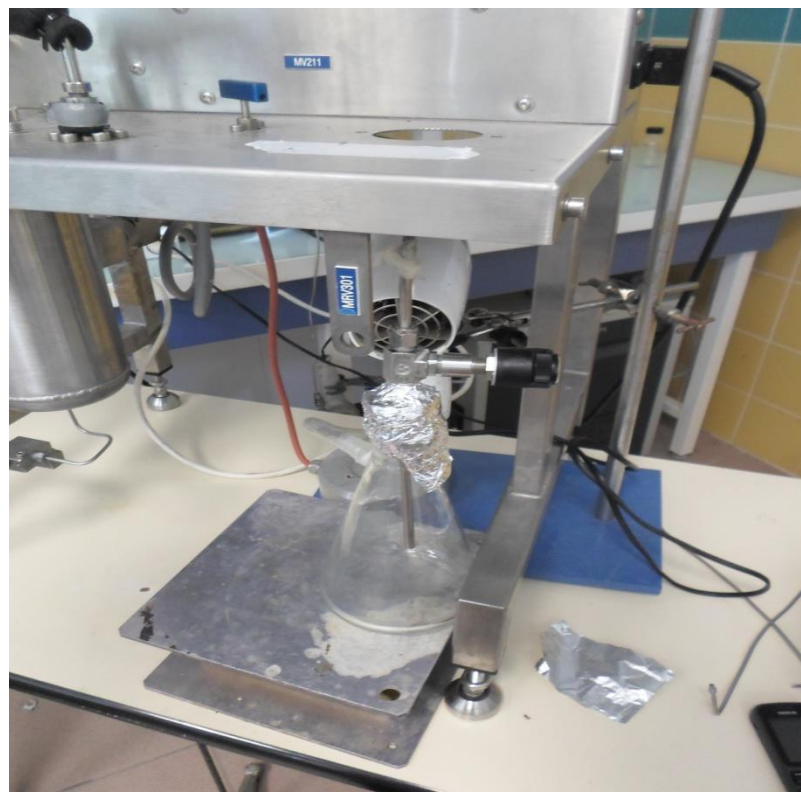
#### Afficheurs pression température



### Extracteur



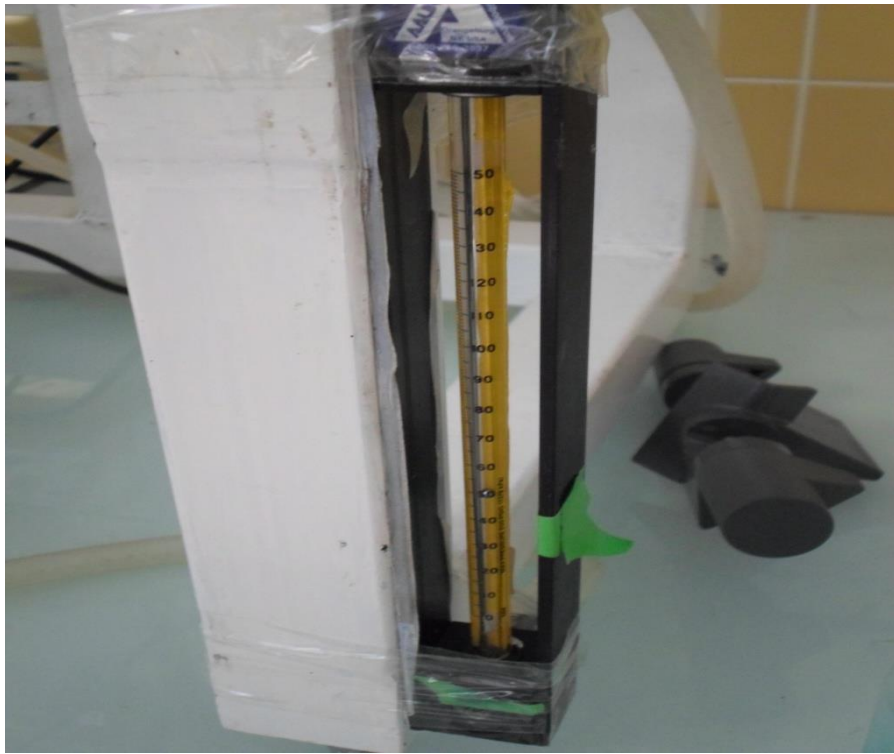
### Récupération de l'huile d'argan (Erlenmeyer en guise de séparateur)



**Pompe à droite / Bain thermo staté à gauche**



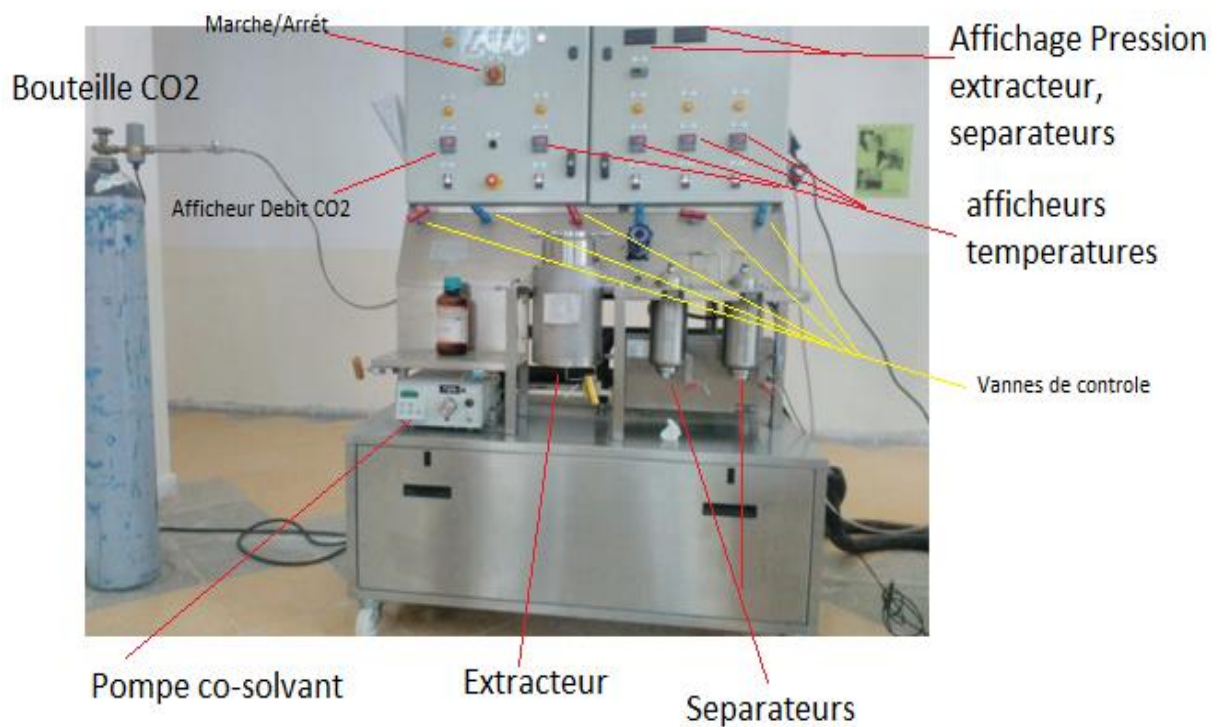
**Débitmètre (mesure à la sortie de l'extracteur)**



### Bouteille CO2



**PILOTE(2).** Les photos ci-dessous montrent les différents équipements du montage de l'extraction par fluide supercritique utilisés dans le cas du fenugrec au laboratoire LIPE à l'Université Constantine 3.

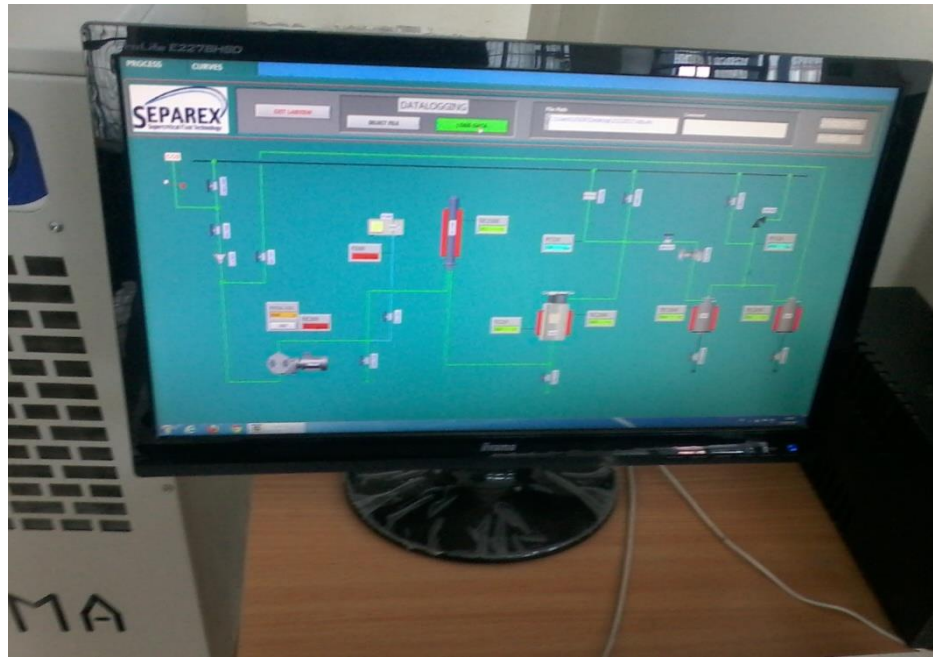


**Groupe froid (réglé à 0°C) à droite/système d'affichage et d'enregistrement des données sur PC**

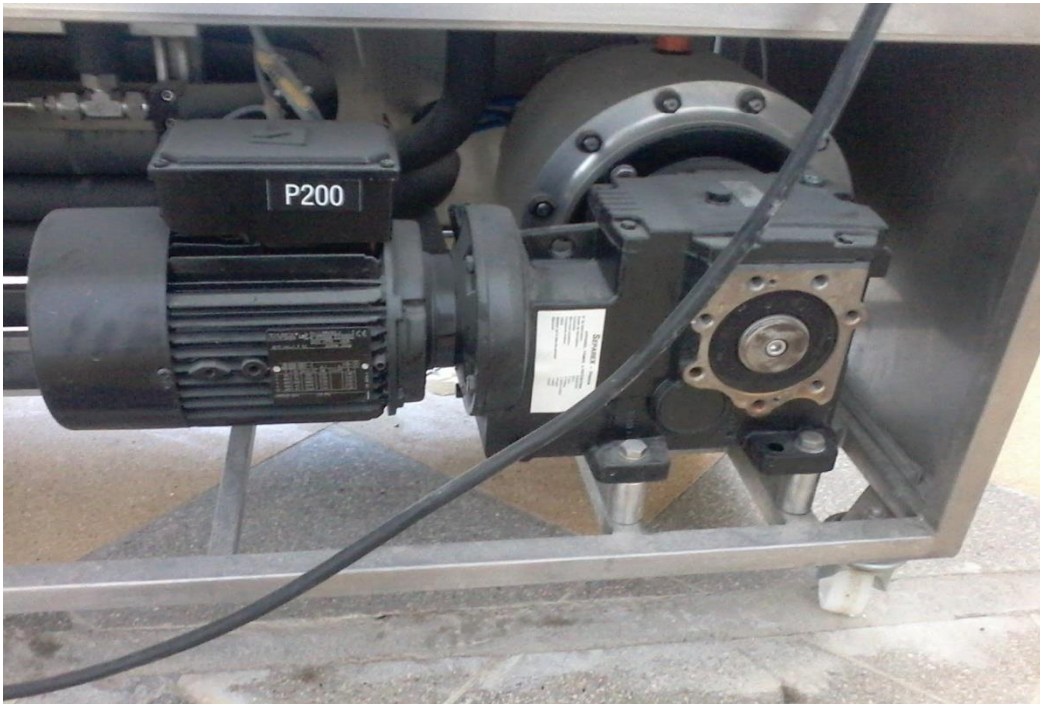




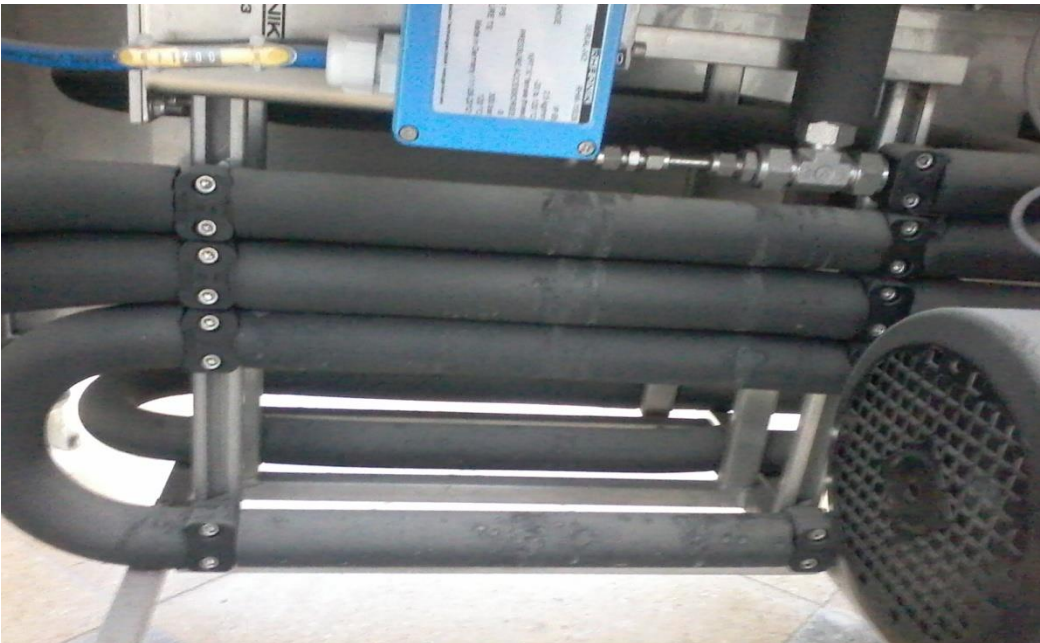
**Système d'affichage et d'enregistrement des données sur PC**

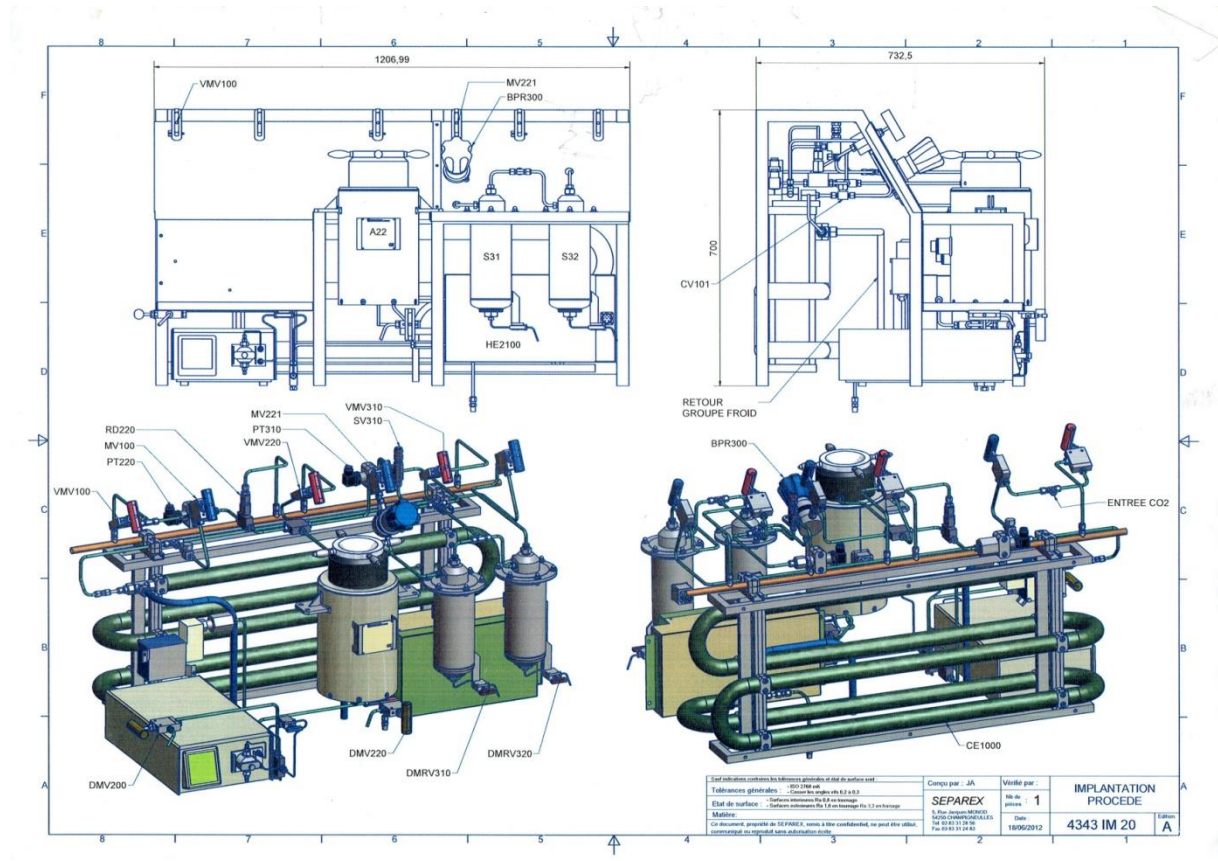


**Pompe haute pression**



**Echangeur tubulaire**





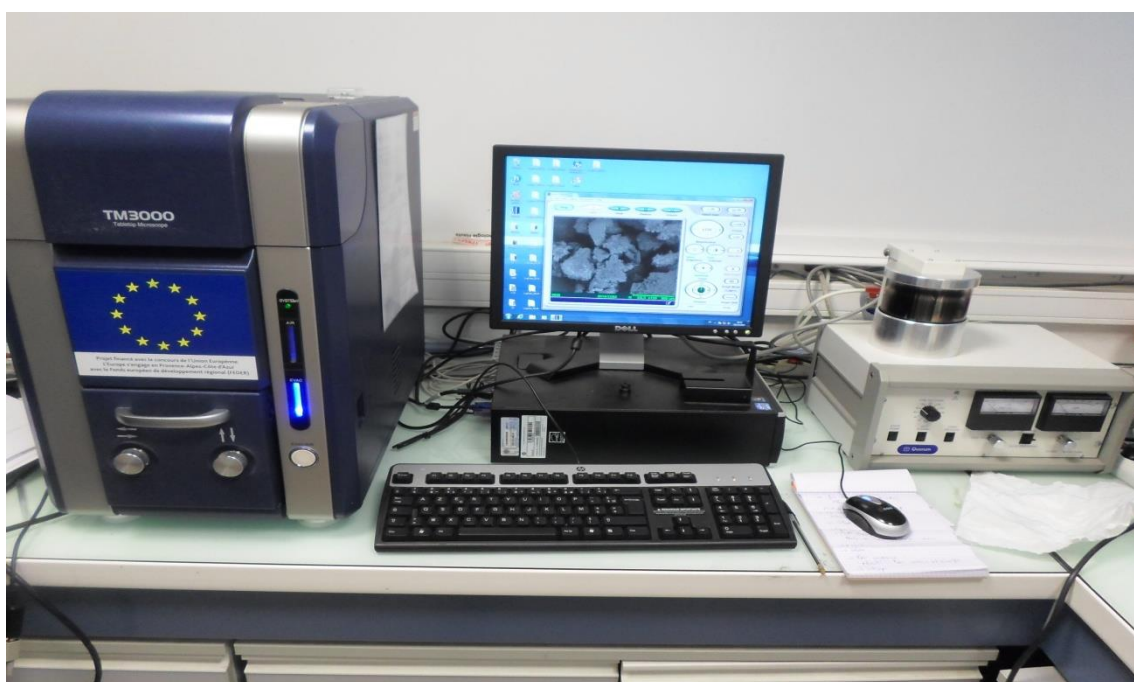
**Photos échantillons (Extrait pur)**



### Tamiseur rotatif



### Microscope électronique à balayage (MEB)



De plus une balance analytique de laboratoire a été utilisée pour les pesées effectuées et une GC-MS (chromatographie phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse) pour l'analyse des huiles obtenues.

## ANNEXE.4. TABLE DE STUDENT.

**TEST DE STUDENT  
BILATERAL**

	Risque 5 %	Confiance 95 %
v( DDL )	t(crit)	t(crit)
1	12,70	63,66
2	4,30	9,93
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,37	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17
11	2,20	3,11
12	2,18	3,06
13	2,16	3,01
14	2,15	2,98
15	2,13	3,95
16	2,12	2,92
17	2,11	2,90
18	2,10	2,98
19	2,09	2,86
20	2,08	2,85

## ANNEXE.5. TABLE DE FISCHER-SNEDECOR.

	$v_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
$v_2$														
1		161	199,5	215,7	224,6	230,2	234	236,8	239	240,5	241,9	243,9	245,9	248
2		18,5	19	19,16	19,25	19,3	19,33	19,35	19,4	19,38	19,4	19,41	19,43	19,45
3		10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66
4		7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6	5,96	5,91	5,86	5,8
5		6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56
6		5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,1	4,06	4	3,94	3,87
7		5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44
8		5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,5	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15
9		5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94
10		4,96	4,1	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77
11		4,84	3,98	3,59	3,36	3,2	3,09	3,01	2,95	2,9	2,85	2,79	2,72	2,65
12		4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54
13		4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,6	2,53	2,46
14		4,6	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,6	2,53	2,46	2,39
15		4,54	3,68	3,29	3,06	2,9	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,4	2,33
16		4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28
17		4,45	3,59	3,2	2,96	2,81	2,7	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23
18		4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19
19		4,38	3,52	3,13	2,9	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16
20		4,35	3,49	3,1	2,87	2,71	2,6	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,2	2,12

21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,1
22	4,3	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,4	2,34	2,3	2,23	2,15	2,07
23	4,28	3,42	3,03	2,8	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,2	2,13	2,05
24	4,26	3,4	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,3	2,25	2,18	2,11	2,03
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,6	2,49	2,4	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97
28	4,2	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96
29	4,18	3,33	2,93	2,7	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,1	2,03	1,94
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2	1,92	1,84
60	4	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,1	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66
infini	3,84	3	2,6	2,37	2,21	2,1	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57

**ANNEXE.6.** Incréments pour le calcul des constantes critiques suivant la méthode de Joback [90]

Groupement	$\Delta_f$	$\Delta_p$	$\Delta_V$	$\Delta T_m$	$\Delta T_c$
<b>Incréments de non-cyclo</b>					
-CH <sub>2</sub>	0,014 1	- 0,001 2	65	23,58	- 5,10
>CH <sub>2</sub>	0,018 9	0,0	66	22,88	11,27
>CH-	0,016 4	0,002 0	41	21,74	12,64
>C<	0,006 7	0,004 3	27	18,25	46,43
-CH <sub>2</sub>	0,011 3	- 0,002 8	58	18,18	- 4,32
-CH-	0,012 3	- 0,000 8	48	24,98	8,73
-C<	0,011 7	0,001 1	38	24,14	11,14
-C=	0,002 6	0,002 8	36	26,15	17,78
-CH	0,002 7	- 0,000 8	48	9,20	- 11,18
-C-	0,002 0	0,001 8	37	27,38	64,32
<b>Incréments pour un cycle</b>					
-CH <sub>2</sub> -	0,010 0	0,002 5	48	27,16	7,76
>CH-	0,012 2	0,000 4	38	21,78	19,88
>C<	0,004 2	0,006 1	27	21,32	60,15
-CH-	0,008 2	0,001 1	41	25,73	8,13
-C<	0,014 3	0,009 8	32	31,01	37,02
<b>Incréments pour halogènes</b>					
-F	0,011 1	- 0,005 7	27	- 0,09	- 15,78
-Cl	0,019 5	- 0,004 9	68	36,13	13,88
-Br	0,013 3	0,005 7	71	66,86	43,43
-I	0,008 3	- 0,003 4	97	50,84	41,68
<b>Incréments pour l'oxygène</b>					
-OH (alcool)	0,074 1	0,011 2	28	92,68	44,48
-OH (phénol)	0,024 0	0,018 4	- 25	76,34	82,83
-O- (non-cyclo)	0,018 8	0,001 5	18	22,42	22,23
-O- (cycle)	0,009 8	0,004 6	13	31,22	23,05
>C=O (non-cyclo)	0,038 0	0,003 1	62	76,75	61,20
>C=O (cycle)	0,028 4	0,002 8	55	84,97	75,97
O=CH- (aldéhyde)	0,057 9	0,003 0	82	72,24	36,50
-COOH (acide)	0,079 1	0,007 7	89	168,09	155,50
-COO- (ester)	0,048 1	0,000 5	82	81,10	83,60
=O (sauf ceux ci-dessus)	0,014 3	0,010 1	38	- 10,50	2,08
<b>Incréments pour l'azote</b>					
-NH <sub>2</sub>	0,024 3	0,010 5	38	73,23	68,69
>NH (non-cyclo)	0,029 5	0,007 7	25	50,17	52,66
>NH (cycle)	0,013 0	0,011 4	29	52,82	101,51
>N- (non-cyclo)	0,016 9	0,007 4	9	11,74	48,84
-N= (non-cyclo)	0,025 5	- 0,009 9		74,60	
-N= (cycle)	0,008 5	0,007 6	34	57,55	68,40
-NH				80,08	88,81
-CN	0,049 5	- 0,010 1	91	125,66	59,89
-NO <sub>2</sub>	0,043 7	0,008 4	91	152,54	127,24
<b>Incréments pour le soufre</b>					
-SH	0,003 1	0,008 4	63	63,56	20,09
-S- (non-cyclo)	0,011 9	0,004 9	54	68,78	34,40
-S- (cycle)	0,001 3	0,005 1	38	52,10	79,83



ANNEXE.7. Incréments pour le calcul des constantes critiques suivant la méthode de Constantinou et Gani [95].

### Groupements du 1<sup>er</sup> ordre

Group	$t_{c11}$	$P_{c11}$ (bar <sup>-0.5</sup> )	$v_{c11}$ (m <sup>3</sup> /kmol)	$t_{D11}$	$t_{w11}$
CH <sub>3</sub>	1.6781	0.019904	0.07504	0.8894	0.4640
CH <sub>2</sub>	3.4920	0.010558	0.05576	0.9225	0.9246
CH	4.0330	0.001315	0.03153	0.6033	0.3557
C	4.8823	-0.010404	-0.00034	0.2878	1.6479
CH <sub>2</sub> =CH	5.0146	0.025014	0.11648	1.7827	1.6472
CH=CH	7.3691	0.017865	0.09541	1.8433	1.6322
CH <sub>2</sub> =C	6.5081	0.022319	0.09183	1.7117	1.7899
CH=C	8.9582	0.012590	0.07327	1.7957	2.0018
C=C	11.3764	0.002044	0.07618	1.8881	5.1175
CH <sub>2</sub> =C=CH	9.9318	0.031270	0.14831	3.1243	3.3439
ACH	3.7337	0.007542	0.04215	0.9297	1.4669
AC	14.6409	0.002136	0.03985	1.6254	0.2098
ACCH <sub>3</sub>	8.2130	0.019360	0.10364	1.9669	1.8635
ACCH <sub>2</sub>	10.3239	0.012200	0.10099	1.9478	0.4177
ACCH	10.4664	0.002769	0.07120	1.7444	-1.7567
OH	9.7292	0.005148	0.03897	3.2152	3.5979
ACOH	25.9145	-0.007444	0.03162	4.4014	13.7349
CH <sub>3</sub> CO	13.2896	0.025073	0.13396	3.5668	4.8776
CH <sub>2</sub> CO	14.6273	0.017841	0.11195	3.8967	5.6622
CHO	10.1986	0.014091	0.08635	2.8526	4.2927
CH <sub>3</sub> COO	12.5965	0.029020	0.15890	3.6360	4.0823
CH <sub>2</sub> COO	3.8116	0.021836	0.13649	3.3953	3.5572
HCOO	11.6057	0.013797	0.10565	3.1459	4.2250
CH <sub>3</sub> O	6.4737	0.020440	0.08746	2.2536	2.9248
CH <sub>2</sub> O	6.0723	0.015135	0.07286	1.6249	2.0695
CH-O	5.0663	0.009857	0.05865	1.1557	4.0352
FCH <sub>3</sub> O	9.5059	0.009011	0.06858	2.5892	4.5047
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	12.1726	0.012558	0.13128	3.1656	6.7684
CHNH <sub>2</sub>	10.2075	0.010694	0.07527	2.5983	4.1187
CH <sub>2</sub> NH	9.8544	0.012589	0.12152	3.1376	4.5341
CH <sub>2</sub> NH	10.4677	0.010390	0.09956	2.6127	6.0609
CHNH	7.2121	-0.000462	0.09165	1.5780	3.4100
CH <sub>3</sub> N	7.6924	0.015874	0.12598	2.1647	4.0580
CH <sub>2</sub> N	5.5172	0.004917	0.06705	1.2171	0.9544
ACNH <sub>2</sub>	28.7570	0.001120	0.06358	5.4736	10.1031
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N	29.1528	0.029565	0.24831	6.2800	****
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	27.9464	0.025653	0.17027	5.9234	12.6275
CH <sub>2</sub> CN	20.3781	0.036133	0.15831	5.0525	4.1859
COOH	23.7593	0.011507	0.10188	5.8337	11.5630
CH <sub>2</sub> CL	11.0752	0.019789	0.11564	2.9637	3.3376
CHCL	10.8632	0.011360	0.10350	2.6948	2.9933
CCL	11.3959	0.003086	0.07922	2.2073	9.8409
CHCL <sub>2</sub>	16.3945	0.026808	0.16951	3.9300	5.1638
CCL <sub>2</sub>	****	****	****	3.5600	****
CCL <sub>3</sub>	18.5875	0.034935	0.21031	4.5797	10.2337
ACCL	14.1565	0.013135	0.10158	2.6293	2.7336
CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	24.7369	0.020974	0.16531	5.7619	5.5424
CHNO <sub>2</sub>	23.2050	0.012241	0.14227	5.0767	4.9738
ACNO <sub>2</sub>	34.5870	0.015050	0.14258	6.0837	8.4724
CH <sub>2</sub> SH	13.8058	0.013572	0.10252	3.2914	3.0044
I	17.3947	0.002753	0.10814	3.6650	4.6089
BR	10.5371	-0.001771	0.08281	2.6495	3.7442
CH=C	7.5433	0.014827	0.09331	2.3678	3.9106
C=C	11.4501	0.004115	0.07627	2.5645	9.5793
CL-(C=C)	5.4334	0.016004	0.05687	1.7824	1.5598
ACF	2.8977	0.013027	0.05672	0.9442	2.5015
HCON(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	****	****	****	7.2644	****

## Groupement du 2eme ordre

Groups	$\epsilon_{CO_2}$	$\rho_{CO_2}^{(1)}$ (bar <sup>-1</sup> kmol <sup>-1</sup> )	$\rho_{CO_2}^{(2)}$ (m <sup>3</sup> /kmol)	$\Delta_{CO_2}$	$\tau_{CO_2}$
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH	-0.5334	0.000488	0.00400	-0.1157	0.0381
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C	-0.5143	0.001410	0.00572	-0.0489	-0.2355
CH(CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>2</sub> )	1.0699	-0.001849	-0.00398	0.1798	0.4401
CH(CH <sub>2</sub> )C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1.9886	-0.005198	-0.01081	0.3189	-0.4823
C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5.8254	-0.013230	-0.02300	0.7273	6.0650
3 membered ring*	-2.3305	0.003714	-0.00814	0.4745	1.3772
4 membered ring*	-1.2978	0.001171	-0.00851	0.3563	***
5 membered ring*	-0.6785	0.000424	-0.00866	0.1919	0.6824
6 membered ring*	0.8479	0.002257	0.01636	0.1957	1.5656
7 membered ring*	3.6714	-0.009799	-0.02700	0.3489	6.9709
CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	0.4402	0.004086	-0.00781	0.1589	1.9913
$\Delta_{CO_2}^{(1)}$ (R.2)					
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	0.0167	-0.000183	-0.00098	0.0668	0.2476
$\Delta_{CO_2}^{(2)}$ (R.2)					
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	-0.5231	0.003538	0.00281	-0.1406	-0.5870
$\Delta_{CO_2}^{(3)}$ (R.2)					
CH-CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> or C-CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	-0.3850	0.005675	0.00826	-0.0900	-0.2361
$\Delta_{CO_2}^{(4)}$ (R.2)					
Alicyclic side chain C <sub>1</sub> -C <sub>m</sub>	2.1160	-0.002546	-0.01755	0.0511	-2.8298
$m > 1$					
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2.0427	0.005175	0.00227	0.6884	1.4880
CHCHO or CCHO	-1.5826	0.003659	-0.00664	-0.1074	2.0547
CH <sub>2</sub> COCH <sub>2</sub>	0.2996	0.001474	-0.00510	0.0324	-0.2951
CH <sub>2</sub> COCH or CH <sub>2</sub> COC	0.5018	-0.002303	-0.00122	0.0920	-0.2986
C <sub>1</sub> -C <sub>m</sub> (=O)	2.9571	0.003818	-0.01966	0.5580	0.7143
ACCHO	1.1696	-0.002481	0.00664	0.0735	-0.6697
CHCOOH or CCOOH	-1.7493	0.004920	0.00559	-0.1552	-3.1034
ACCOOH	6.1279	0.000344	-0.00415	0.7801	28.4324
CH <sub>2</sub> COOCH or CH <sub>2</sub> COC	-1.3406	0.000659	-0.00293	-0.2383	0.4838
COCH <sub>2</sub> COO or COCHCOO or COCCOO	2.5413	0.001067	-0.00591	0.4456	0.0127
CO-O-CO	-2.7617	-0.004877	-0.00144	-0.1977	-2.3598
ACCOO	-3.4235	-0.000541	0.02605	0.0835	-2.0198
CHOH	-2.8033	-0.004393	-0.00777	-0.5385	-0.5480
C <sub>1</sub> OH	-3.5442	0.000178	0.01511	-0.6331	0.3189
CH <sub>2</sub> (OH)(CH <sub>2</sub> (OH))	5.4941	0.005052	0.00397	1.4108	0.9124
$\Delta_{CO_2}^{(5)}$ (R.2)					
CH <sub>m</sub> -cyclic-OH	0.3233	0.006917	-0.02297	-0.0690	9.5209
$m \in \{0, 1\}$					
CH <sub>2</sub> (OH)(CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ))	5.4864	0.001408	0.00433	1.0682	2.7826
$\Delta_{CO_2}^{(6)}$ (R.2)					
CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )	2.0699	0.002148	0.00580	0.4247	2.5114
$\Delta_{CO_2}^{(7)}$ (R.2)					
CH <sub>m</sub> -cyclic-NH <sub>2</sub> -CH <sub>m</sub> -cyclic	2.1345	-0.005947	-0.01380	0.2499	1.0729
$\Delta_{CO_2}^{(8)}$ (R.2)					
CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	1.0159	-0.000878	0.00297	0.1134	0.2476
$\Delta_{CO_2}^{(9)}$ (R.2)					
AC-O-CH <sub>2</sub>	-5.3307	-0.002249	-0.00045	-0.2596	0.1175
$m \in \{0, 1\}$					
CH <sub>m</sub> -cyclic-S-CH <sub>m</sub> -cyclic	4.4847	****	****	0.4408	-0.2914
$\Delta_{CO_2}^{(10)}$ (R.2)					
CH <sub>m</sub> = CH <sub>2</sub> -F	-0.4996	0.000319	-0.00596	-0.1168	-0.0514
$\Delta_{CO_2}^{(11)}$ (R.2)					
CH <sub>m</sub> = CH <sub>2</sub> -Br	-1.9334	-0.004305	0.00507	-0.3201	-1.6425
$\Delta_{CO_2}^{(12)}$ (R.2)					
CH <sub>m</sub> = CH <sub>2</sub> -I	****	****	****	-0.4453	****
$\Delta_{CO_2}^{(13)}$ (R.2)					
ACBr	-2.2974	0.009027	-0.00832	-0.6776	2.5832
ACI	2.8907	0.008247	-0.00341	-0.3678	-1.5511
CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )-COOH	****	****	****	****	****
$m \in \{0, 1\}$					

**ANNEXE.8.** Résultats analyses détaillés (100%).

## 1) Analyses de l'huile d'argan par GC-MS

- Echantillon 1.

E1 (%)			
Tr	composé	aire	aire%
34,985	C22	7430325	0,465
37,19	C23	25024559	1,566
39,322	C24	42991428	2,691
41,385	C25	60068774	3,760
43,363	C26	78543780	4,916
45,283	C27	111302911	6,966
47,14	C28	96931957	6,067
47,769	?	36026104	2,255
49,022	C16:0	187020915	11,705
51,79	C30	90072744	5,637
53,265	squalene	72331539	4,527
53,97	?	119934739	7,506
55,101	C18:0	100708230	6,303
55,814	?	54578058	3,416
56,414	C18:1	304188183	19,039
58,599	C18:2	160920692	10,072
59,213	?	49676795	3,109
	total	1597751733	100,000

- Echantillon 2.

E2 (%)			
Tr	composé	aire	aire%
34,944	C22	1776989	0,618
37,145	C23	4976392	1,730
39,267	C24	9912517	3,445
41,308	C25	15835302	5,504
43,287	C26	21769220	7,566
45,198	C27	27985549	9,727
47,049	C28	32375411	11,253
49,093	C16 :0	44423261	15,440
51,652	C30	48938268	17,010
53,152	squalene	16252089	5,649
54,879	C18 :0	31527259	10,958
56,258	C18:1	10974134	3,814
59,046	C18 :2	20964119	7,287
	total	287710510	100,000

- Echantillon 3.

E3 (%)			
Tr	composé	aire	aire%
17,058	?	121062186	4,372
18,113	?	178080568	3,749
19,377	decenal	149638037	5,404
19,611	?	49831107	1,800
20,29-22	?	138170373	4,990
22,573	2-undecenal	102738965	3,710
23,08	2 tridecenal	163700256	5,912
23,438	2,4 -decadienal (trans-trans)	52104890	1,882
24,338	2,4 -decadienal (trans-cis)	78330958	2,829
24,511	?	16680196	0,602
24,707	2,4 -decadienal (trans-trans)	151604659	5,475
24,958	2,4 -decadienal (trans-trans)	26288280	0,949
25,96	C16:0	37569849	1,357
26,101	?	15911756	0,575
26,54	?	88874194	3,209
29,488	?	68484007	2,473
29,842	?	166570938	6,015
30,495	?	22916427	0,828
31,418	?	27323914	0,987
32,393	?	39859547	1,439
32,949	?	75441943	2,724
34,681	?	83308462	3,008
35,958	trans-trans farnesal	26274641	0,949
36,165	?	69356435	2,505
36,637	?	41475316	1,498
39,723	?	21380229	0,772
47,768	?	32882848	1,187
49,024	C16:0	95227116	3,439
53,204	squalene	32630297	3,86
53,953	olealdehyde?	74268054	2,682
55,244	C18:0	30000494	1,083
55,803	linoleic acid C18:0	38005127	1,372
56,422	C18:1	293475233	10,598
58,597	C18:2	159653726	5,766
	total	2769121028	100,000

## 2) Analyses de l'huile de Fenugrec par GC-MS



## **Abstract**

The physico-chemical properties of supercritical fluid are halfway between those of gases and liquids. Moreover these properties can be easily modified by a simple variation of pressure or/and temperature. Advantage has been taken of this important feature to develop many applications where the supercritical fluid serves as substitute for the conventional organic solvents.

Extraction is one of the first developed applications due to its major advantage to separate the solvent from the solutes by a simple depressurization.

This work concerned the study of the extraction oil from Algerian Fenugreek and Argan plants by means of supercritical carbon dioxide extraction.

The results from the experimental study of the oils extractions are presented as well as the influence of operating conditions such as pressure, temperature and particle size on the extraction yield using the concept of Experimental design in pressure ranges of 100-400 bar and temperature 308-328K, and which made it possible to obtain the optimal conditions of the study, precisely (400bar, 328.15K, 0.5mm) and (297.71 bar, 317.78K) for the case of the fenugreek and the argan, respectively.

GC-MS analyses have confirmed that the oils obtained are rich in fatty acids with more than 50% of total compositions.

In addition, from fundamental principles of phase equilibrium at high pressure using the Peng-Robinson cubic equation of state along with the van der Waals mixing rule, a model linking these thermodynamic aspects to the well known Shrinking core model has been proposed, leading to very reasonable results compared to the experimental values obtained by adjusting the oil diffusion coefficient with the yield as the convergence criteria. These required various pure components properties like the critical properties and most of them were calculated using well known methods based on the group contribution concept and which are extensively reported in the literature.

**Keywords:** Supercritical fluid extraction; Argan oil; Fenugreek oil; Experimental design, Critical properties; Shrinking-core model.

## ملخص

تقع مميزات المائع بالقرب من النقطة الحرجة عند نصف الطريق ما بين السائل و الغاز و يمكن تغييرها بمجرد تغيير الضغط أو تغيير درجة الحرارة أو الإثنين معاً، تعتبر هذه الخاصية مصدر للعديد من التطبيقات التي تستخدم المائع بالقرب من النقطة الحرجة كونه أحسن بديل من المذيب العضوي التقليدي.

فالاستخلاص من أول التطبيقات التي تطورت ، نظرا لسهولة فصل المذيب و المذاب بطريقة انخفاض الضغط.

يهدف هذا العمل على دراسة طريقة استخلاص زيت الأركان و زيت الحلبة باستعمال المائع فوق النقطة الحرجة.

في هذه الدراسة نقدم نتائج تجارب استخلاص الزيوت بواسطة ثاني أكسيد الكربون في حالته فوق الحرجة و آثار المعايير الأساسية مثل الضغط و درجة الحرارة و حجم الجسيمات على مردود الاستخلاص.

و هذا بتطبيق التصميم التجريبي ( plan d'expérience ) حيث تحصلنا على التجربة الأمثل (optimome) التي تمثله في (400 بار، 328 كلفين، 0.5 مم) بالنسبة لزيت الحلبة و (297.71 بار، 317.78 كلفين) بالنسبة لزيت الأركان ، حيث كان مجال الضغط ما بين 100 - 400 بار، و الحرارة ما بين 308-328 كلفين.

- كما نقدم تحليل الزيوت المتحصل عليها باستعمال GC-MS حيث تحصلنا على نسبة أكثر من 50% من الاحماض الدسمة.

- كما نقدم في هذا العمل النماذج الخاصة بوصف توازن الأطوار بالخصوص سائل / صلب و نستنتج أن من الممكن وصف ذلك جيدا باستعمال معادلة للحالة التكعيبية

- كما قيمت أيضا مميزات كيميائية و فيزيائية للأجسام النقية في حين أن المعطيات الثنائية غير متوفرة في قائمة المراجع و ذلك باستعمال نماذج ( contribution de groupe ) للحصول على المعطيات الحرجة للمركبات مكونة الزيوت.

أخيرا إختارنا تطبيق نموذج تضيق القلب ( شرينكينكور) من أجل تمثيل النتائج التجريبية المتحصل عليها ، نظرا لنتائج الجيدة التي قدمها في عدة أعمال سابقة.

**كلمات البحث** الاستخلاص بالسوائل فوق الحرجة زيت الأركان زيت الحلبة التصميم التجريبي نموذج تضيق القلب .

## Résumé

Les fluides supercritiques ont des propriétés semblables à celles des gaz et des liquides en même temps. Ces propriétés peuvent en outre être considérablement modifiées par simple variation de la pression et/ou de la température. Cette spécificité est à l'origine de nombreuses applications dans lesquelles les fluides supercritiques se présentent comme des substituts de choix aux solvants organiques traditionnels. L'extraction est l'une des premières applications à avoir été développée, due à la facilité de séparations du solvant et des solutés extraits par simple détente, constituant l'atout majeur de cette technique.

Ce travail a pour but l'étude de l'extraction de l'huile de fenugrec et d'argan algérien par l'utilisation du dioxyde de carbone à l'état supercritique.

Dans cette étude nous présenteront les résultats obtenus lors des expériences menées pour l'extraction par CO<sub>2</sub>-SC, ainsi que l'influence des conditions opératoires comme la pression, la température et la taille des particules sur le rendement d'extraction en utilisant le concept des plans d'expérience dans des intervalles de pression 100-400bar et de température 308-328K, ce qui a permis d'obtenir les conditions optimales de l'étude à savoir (400bar, 328.15K, 0.5mm) et (297.71bar, 317.78K) pour le fenugrec et l'argan, respectivement.

Après analyses par GC-MS il s'est avéré que les huiles obtenues sont riches en acides gras à plus de 50% de la composition totale.

De plus partant des principes fondamentaux des équilibres de phases à haute pression par le biais de l'équation cubique de Peng-Robinson et de la règle de mélange de van der Waals, un couplage a été proposé de ces aspects thermodynamiques avec le modèle très bien connu celui du Shrinking core, menant à des résultats raisonnables comparativement avec les valeurs expérimentales obtenues en ajustant le coefficient de diffusion de l'huile avec le rendement comme critère de convergence. Ceci a nécessité les propriétés de différents corps purs tels que les propriétés critiques et où la majorité ont été calculées utilisant connues basées sur le concept de contribution de groupes qui sont extensivement décrites dans la littérature.

**Mots clés :** Extraction par fluide supercritique; Huile d'argan ; Huile de fenugrec ; Plan d'expérience ; Propriété critique ; Modèle de 'Shrinking-core'.