

Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre

E.-H. Benyoussef^{a,*}, S. Hasni^a, R. Belabbes^a, J.-M. Bessiere^b

^a *Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 10, Avenue Hassen Badi El-Harrach (B.P. 182) Alger 16200, Algeria*

^b *Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, Rue de l'Ecole Normale, Montpellier 34000 France*

Received 17 April 1998; received in revised form 10 January 2001; accepted 22 January 2001

Abstract

The paper describes the modelling of coriander essential oil extraction by steam distillation. Two models are applied: the first one takes only diffusion into account, in the second the solution of the transferred species is additionally modelled. The model is formulated as the system of partial differential equations. It is space discretized and then solved using Runge–Kutta method. The comparison of the simulation results with experimental data shows that the more complex model gives good agreement with experimental data.

Cet article traite de la modélisation de l'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre par hydrodistillation; et ce après avoir déterminé les conditions opératoires optimales et la composition chimique de l'huile et de l'extrait par l'hexane. Deux modèles ont été proposés: dans un premier modèle diffusionnel, seule la diffusion est considérée, dans le second modèle cinétique, la libération du soluté et sa diffusion sont toutes deux prises en compte. Le modèle est formulé comme un système d'équations aux dérivées partielles; dont la résolution est effectuée à l'aide de la méthode de Runge–Kutta. La comparaison des résultats simulés et expérimentaux montre que c'est le modèle cinétique qui donne la meilleure représentation du phénomène d'entraînement de l'huile essentielle. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Coriandrum sativum L.; Steam distillation; Extraction; Essential oil; Modelling

Keywords: Coriandrum sativum L.; Hydrodistillation; Extraction; Huile essentielle; Modélisation

1. Introduction

Dans un premier temps nous avons traité les graines de coriandre par hydrodistillation et par solvants volatils. Les analyses des extraits ont montré que le linalol, constituant majoritaire de l'huile essentielle existe en faible proportion dans la fraction volatilisable de l'extrait par l'hexane. D'autres expérimentations et analyses nous ont laissé supposer que certains constituants de l'huile essentielle se trouvent chimiquement liés dans le substrat végétal et leur présence dans l'huile essentielle serait le résultat d'une réaction chimique accompagnant l'entraînement à la vapeur d'eau [1,2]. Compte tenu de ce résultat nous avons pensé comparer les résultats de l'étude cinétique, traduisant l'évolution du rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'hydrodistillation, avec les résultats simulés par deux modèles: l'un, cinétique, supposant un transfert de matière avec réaction chimique, l'autre, diffusionnel, nég-

ligeant l'effet de la réaction chimique sur le processus de transfert de matière.

2. Essais préliminaires

L'analyse de l'huile essentielle obtenue par hydrodistillation et de la fraction volatile de la concrète issue de l'extraction par solvant, par CG et par CG/SM a montré que sur le plan quantitatif le composé majoritaire de l'huile essentielle est le linalol (70%) et ce, conformément à toutes les données de la littérature [3–8]. L'examen de ces résultats montre des différences significatives dans la composition de la fraction volatile de la concrète, comparée à celle de l'huile essentielle obtenue précédemment.

A notre avis, cette différence pourrait être due à l'une ou l'autre des hypothèses suivantes:

1. Le linalol pourrait se trouver protégé à l'intérieur des cellules végétales; l'accès du solvant serait difficile et ralentirait considérablement l'extraction du produit.

* Corresponding author.

Nomenclature

a	surface spécifique (cm^{-1})
A	aire interfaciale (cm^2)
C.G.	chromatographie en phase gazeuse
C.G./S.M.	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.
D_0	coefficient de diffusion apparent (au temps $t = 0$) (cm^2/s)
D_a	coefficient de diffusion apparent (cm^2/s)
D_{im}	coefficient de diffusion de l'espèce (i) dans le mélange (cm^2/s)
F	facteur de forme
K_c	Pseudo-constante de réaction (s^{-1})
m	constante d'équilibre
M	masse de matière végétale sèche (kg)
q	masse relative du soluté dans la phase fluide, % de masse de matière végétale sèche
R	distance radiale (cm)
t	variable temps (s)
$V_{\text{particule}}$	volume de la particule solide (cm^3)
V_{pores}	volume du vide dans la particule solide (cm^3)
X_0	concentration initiale en soluté
X	concentration de soluté, % de matière végétale sèche
\bar{X}	concentrations moyennes du soluté à travers le rayon de la graine
W	débit de soluté à l'interface (kg/h)
Indices	
l	soluté libre
f	soluté lié

2. Le linalol pourrait se trouver lié à une phase solubilisable (ose, acide), il ne peut apparaître alors à l'état libre dans le chromatogramme,

3. Expériences

L'hydrodistillation de 60 grammes de graines de coriandre a été menée, pendant 9 h, selon le protocole opératoire suivant:

Le matériel végétal, baignant dans l'eau bouillante, est disposé dans un ballon à deux cols et relié à un réfrigérant. La vapeur d'eau produite entraîne les constituants volatils, qui après condensation dans le réfrigérant, sont recueillis dans le récipient de recette. L'huile est ensuite séparée du distillat par extraction liquide-liquide au moyen de l'éther diéthylique.

La spécificité de ces particules réside dans leur forme sphérique de 4 millimètres de diamètre moyen et leur structure interne poreuse.

Nous avons déterminé la masse volumique apparente de la particule solide qui est de 367.5 kg/m^3 .

Le rendement est défini comme étant le rapport de la masse d'huile essentielle sur la masse de matière végétale sèche. L'erreur expérimentale sur le rendement en huile essentielle a été estimée par étude statistique, en déterminant le plus grand écart par rapport à la valeur moyenne de dix essais répétitifs dans les conditions opératoires optimales; cet écart est inférieur à 4%.

4. Modélisation

De nombreux modèles ont été proposés avec des succès divers afin de décrire la diffusion du soluté contenu dans la solution au contact du solide vers la masse fluide. D'après le modèle de la couche limite, basé sur l'hypothèse que la particule est entourée d'un film mince, qui introduit une résistance supplémentaire au transfert de matière, le gradient de concentration est linéaire dans la couche et s'annule à l'extérieur [9–14].

4.1. Les hypothèses

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

1. L'entraînement des constituants volatils, d'un substrat végétal, par la vapeur d'eau est un processus de transfert entre la particule solide et la phase fluide (structure poreuse de la graine et dépôts endogènes de l'huile essentielle) [14].
2. Dans le cas de l'hydrodistillation, on considère que le système se comporte comme un lit fluidisé (les particules solides ne se touchent pas et sont en suspension dans le liquide) à trois phases (solide, liquide et vapeur). On pourra ainsi supposer que les phases liquides et solides sont parfaitement mélangées, alors que la phase gazeuse pourra être supposée en écoulement piston [14].
3. Les particules solides sont assimilées à des formes géométriques simples de distance radiale caractéristique R .
4. Puisque les propriétés moyennes de l'huile essentielle varient peu, celle-ci sera considérée comme un soluté unique ayant des propriétés physiques et diffusionnelles moyennes; c'est à dire que le soluté est considéré comme ayant la même propriété diffusionnelle, bien qu'il soit en réalité composé d'une grande variété de constituants [13].
5. La répartition initiale du soluté est considérée comme étant homogène.
6. En prenant en considération la symétrie du problème, les concentrations en soluté libres et liés chimiquement, X_l et X_f respectivement ne dépendent que de la variable spatiale (r) et du temps [15].
7. La diffusion du solvant est négligeable devant les autres étapes du processus, et la vitesse de réaction est décrite

par l'équation suivante [15]

$$V_c = K_c \times X_f \quad (1)$$

où K_c représente la pseudo-constante de vitesse

8. A l'interface, il y a évaporation du soluté de ce fait l'équilibre liquide–vapeur est atteint quasi instantanément:

$$q(t) = m \times X_1 \quad (2)$$

où: $q(t)$ est la masse relative de soluté dans la phase vapeur.

4.2. Les équations à intégrer

1. Pour le soluté lié chimiquement on a

$$\frac{\partial X_f(t, r)}{\partial t} = -K_c \times X_f(t, r) \quad (3.a)$$

2. Pour le soluté libre on a

$$\frac{\partial X_1(t, r)}{\partial t} = D_a \times \frac{\partial^2 X_1(t, r)}{\partial r^2} + \frac{2 \times D_a}{r} \times \frac{\partial X_1(t, r)}{\partial r} + K_c \times X_f(t, r) \quad (3.b)$$

4.3. Les conditions initiales

Au temps $t = 0$ on a: $q(0) = 0$ dans la phase vapeur, $X_1(0, r) = 0$, $X_f(0, r) = X_0$. Cette concentration initiale est assimilée à la quantité maximale extractible.

4.4. Les conditions aux limites

1. Au centre de la particule la concentration en soluté est maximale, du fait de la symétrie du problème:

$$\text{Pour } r = 0 : \left[\frac{\partial X_l(t, r)}{\partial r} \right]_{r=0} = 0 \quad (4)$$

2. L'équilibre liquide–vapeur est atteint quasi instantanément:

$$\text{Pour } r = R : X_l(t, R) = \frac{q(t)}{m} \quad (5)$$

3. A l'interface, nous considérons l'égalité des débits de soluté sortant des pores et celui qui passe dans la phase fluide;

- Le débit de soluté à l'interface, sortant des pores du solide est donné par la première loi de Fick [16]:

$$W = 36(-D_a \times A) \times M \left[\frac{\partial X_l(t, r)}{\partial r} \right]_{r=R} \quad (6)$$

A représente l'aire interfaciale solide-fluide $A = V_{\text{particule}}(F/R)$; $a = 3/R$ dans le cas d'une sphère; R : représente la distance radiale; $V_{\text{particule}}$: volume de la particule solide; M : masse de matière végétale sèche.

- Le débit massique de soluté à l'interface du côté fluide est donné par:

$$W = \frac{36 \times Mq(t)}{dt} \quad (7)$$

Pour tenir compte de l'accessibilité de plus en plus difficile du soluté au cours de l'avancement de l'opération d'extraction, un coefficient dépendant de la concentration résiduelle en soluté à été introduit par A. Lalou et Coll, [15], sous la forme:

$$D = D_0 \times X_f^\alpha \quad (8)$$

Où X_f est la concentration moyenne du soluté lié chimiquement dans la particule solide qui est une fonction du temps et donnée par l'expression suivante:

$$X_f(t) = \frac{1}{R} \int_0^R X_f(t, r) dr \quad (9)$$

Le modèle décrit dans cette partie comporte quatre paramètres, K_c , D_0 , α et m , qui doivent être déterminés; la résolution de ces systèmes d'équations ne peut pas être établit analytiquement, pour cela nous utiliserons des méthodes numériques.

Dans le second cas on considère que le transfert du soluté dans les particules est un phénomène purement diffusiomiel. Les hypothèses émises au préalable restent valables, sauf que dans ce cas le terme relatif à réaction chimique est nul ($X_f = 0$). La discrétisation de la variable spatiale, par la méthode des différences finies nous permet d'obtenir un système d'équations différentielles ordinaires. Les équations discrètes obtenues sont intégrées au cours du temps par une des méthodes de Runge–Kutta. Nous avons opté pour la méthode de Runge–Kutta–Merson d'ordre 4, celle-ci permet d'apporter des corrections aux concentrations à chaque étape. C'est une méthode adaptable à toutes les situations, aussi bien sur le plan mathématique, que sur le plan physique [17].

Il existe de nombreuses méthodes d'optimisation pour trouver le minimum d'une fonction $E(h)$, les plus connues sont celles du gradient ou de Gauss Newton. Cependant, la méthode de Levenberg et Marquart présente l'avantage de condenser les deux algorithmes en un seul [18,19].

4.5. Application des modèles proposés

Les simulations effectuées sur la cinétique d'entraînement du linalol à l'aide des deux modèles sont présentées sur la Fig. 1 et l'application de ces modèles à l'huile essentielle a donné les courbes cinétiques représentées sur les Fig. 2.

Le tableaux 1 et 2 (Tables 1 and 2) donnent les valeurs des paramètres pour les modèles cinétique et diffusionnel.

L'examen des courbes des différentes figures nous permet de constater que le modèle cinétique permet une meilleure description du comportement du système, que ce soit pour le linalol ou l'ensemble de l'huile essentielle. Par contre,

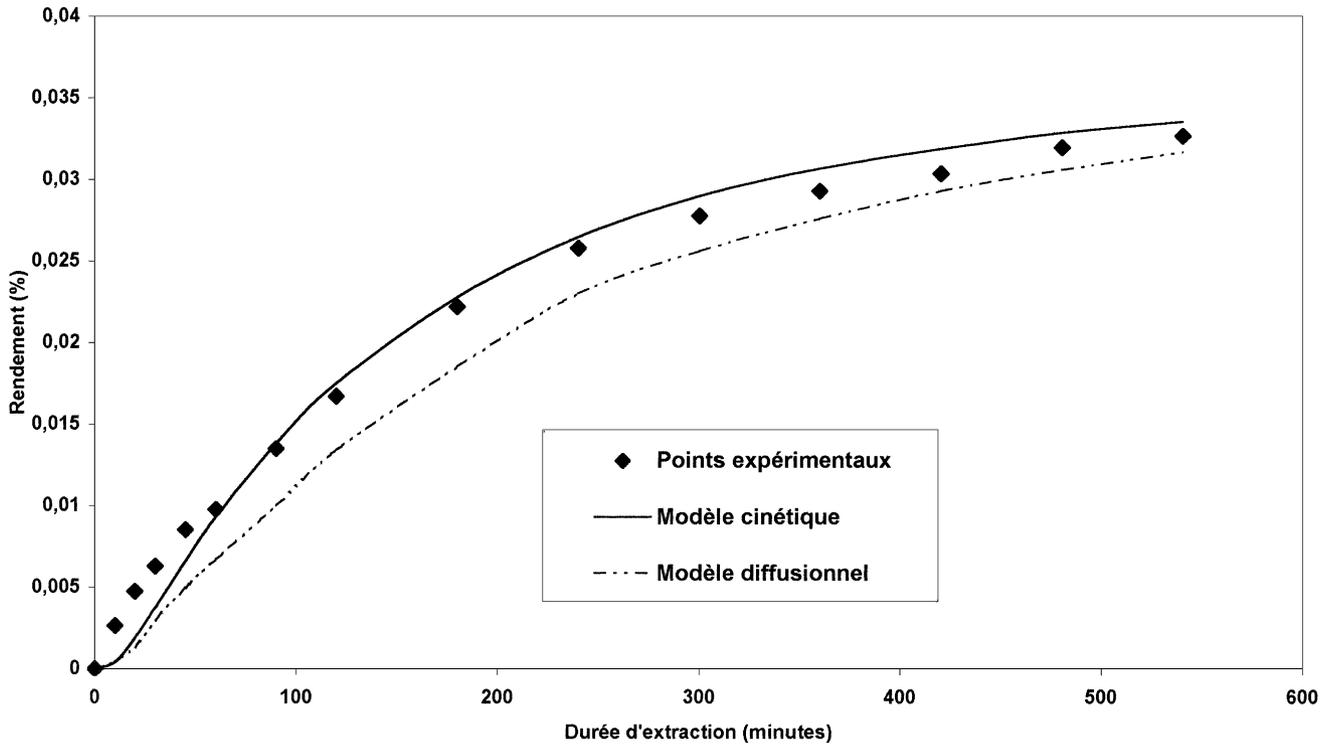


Fig. 1. Simulation de l'entraînement du linalol, lors de l'hydrodistillation des graines de coriandre.

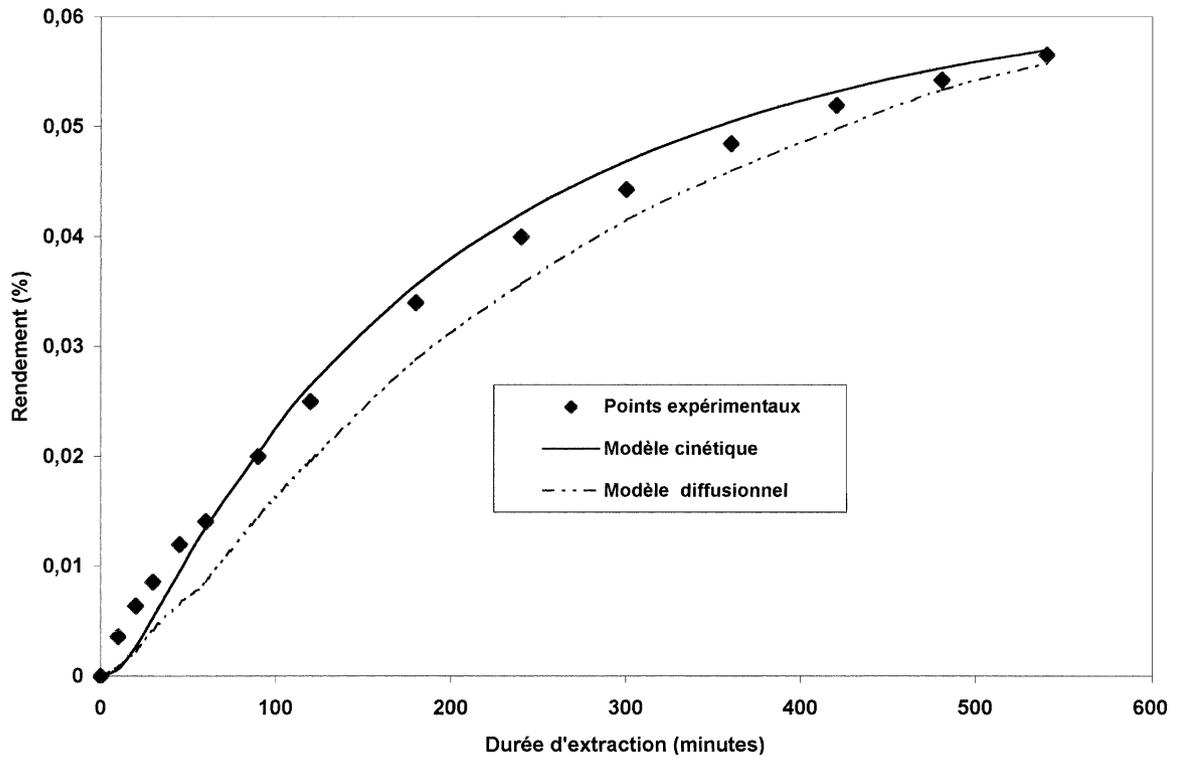


Fig. 2. Simulation de l'extraction de l'huile essentielle des graines de coriandre par hydrodistillation.

Table 1
Paramètres du modèle cinétique

Paramètres	D_0 ($\times 10^{-9}$ cm ² /s)	K_c ($\times 10^{-3}$ S ⁻¹)	α (10^{-2})	m
Linalol	9.9	5.26	6.43	0.26
Huile essentielle	9.9	5.02	5.01	0.29

Table 2
Paramètres du modèle diffusionnel

Paramètres	D_0 ($\times 10^{-9}$ cm ² /s)	α ($\times 10^{-2}$)	m
Linalol	4.0	3.88	0.26
Huile essentielle	4.7	2.95	0.29

les courbe relatives au modèle diffusionnel, qui ne tient pas compte de la vitesse de réaction chimique, présentent un écart par rapport aux courbes expérimentales durant les premières heures d'extraction. Cet écart tend à s'atténuer au fur et à mesure de l'évolution de l'opération, pour devenir relativement faible au delà de la cinquième heure de traitement de la matière végétale. Ceci indique que le terme relatif à réaction chimique à une influence plus importante sur la vitesse globale de transfert de matière en début d'extraction.

Ceci permet de dire que le processus de transfert de matière est régi durant les premières heures d'extractions par les deux phénomènes, la diffusion et la réaction chimique. Par contre à la fin de l'extraction c'est le phénomène de diffusion qui est dominant.

Par ailleurs, les coefficients de diffusions donnés par le modèle sans réaction chimique présentent des valeurs relativement plus faibles que dans le cas du modèle avec réaction chimique. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'étape d'hydrolyse présentant une vitesse supplémentaire n'a pas été prise en considération dans le modèle diffusionnel, ceci se traduit alors par une diminution du coefficient de diffusion apparent.

5. Conclusion

Ainsi, ces résultats montrent que le modèle cinétique que nous proposons simule très bien l'extraction de l'huile essentielle de coriandre par hydrodistillation et du linalol, constituant principal de cette huile (plus de 70%), ce qui à notre avis vient conforter hypothèse faisant état d'une réaction chimique accompagnant hydrodistillation des graines de coriandre.

References

- [1] N. Beddek, E.H. Benyoussef, R. Belabbes, J.M. Bessiere, Influence de la durée d'hydrodistillation, sur le rendement et la composition de l'huile essentielle des graines de coriandre d'Algérie. Papier présenté aux XIIèmes Journées Internationales sur les Huiles Essentielles. Digne les Bains, France, 1993.
- [2] N. Beddek, E.H. Benyoussef, R. Belabbes, J.M. Bessiere, Application de différents procédés d'extraction aux graines de coriandre d'Algérie. Papier présenté aux XIIèmes Journées Internationales sur les Huiles Essentielles. Digne les Bains, France, 1993.
- [3] T.L. Potter, I.S. Fagerson, Composition of coriander leaf volatiles, American Chemical Society, J. Agric. Food Chem. 38 (1990) 2054–2056.
- [4] B.M. Lawrence, Progress in essential oils, Perfumer flavorist 16 (1991) 49–51.
- [5] S. Halva, S. Hirvi, S. Makinen, E. Honkanen, Yield and glucosinolate of Mustard seeds and volatiles oils of Caraway seeds and Coriander fruit. Yield and volatile oils of Coriander fruit, J. Agric. Sci. 58 (1986) 169–172.
- [6] A. Dogan, A. Bayrak, A. Akgül, Studies on essential oil of the corander seeds grown in Turkey, Ankara Univ. Ziraat Fakült. Yilligi, 1986, pp. 213–220.
- [7] F. Perineau, L. Ganou, J.M. Bessiere, Hydrodistillation de fruit de coriandre (*Coriandrum sativum* L.) Parfums, cosmétiques, arômes, N°98, 1991, pp. 79–84.
- [8] B.M. Lawrence, Progress in essential oils, Perfumer Flavoiirst 13 (1988) 49–50.
- [9] J. Leybros, P. Premaux, Extraction solide liquide. Techniques de l'ingénieur J2780 (1990) 4–20.
- [10] J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford 1956, pp. 84–85 and 130–132.
- [11] J.-H. Clouston, J.-F. Richardson, Chemical engineering, Tome II, McGraw-Hill, New York, 1989, pp. 376–377.
- [12] C.J. King, Separation processes. McGraw-Hill (2ème Edition), 1980, pp. 536–537.
- [13] D. Defives, Efficacité des opérations de génie-chimique. Willey, New York, 1960.
- [14] P. Trambouze, J.-P. Wauquier, H. van Landeghem, Les réacteurs chimiques, conception, calcul, mise en œuvre, Technip 1984, pp. 458–459.
- [15] A. Lalou, L. Rigal, C. Gourdon, G. Casamatta, Extraction d'hémicelluloses des coques de tournesol en colonne pulsée, mise au point et modélisation d'un procédé pour un matériau végétal complexe 1ère conférence maghrébine de génie des procédés, Marrakech Maroc (1994) 605–608.
- [16] M.-E. Davis, Numérical Methods for Engineering Applications, Wiley, New York, 1981, pp. 74–76.
- [17] J.-L. Jaudin, Analyse: Algorithmes et programmes en Pascal Ed. Dunod, 1989, pp. 268–275.
- [18] M. Boumahrat, A. Gourdin, Méthodes numériques appliquées, OPU Alger, 1993, pp. 309–362.
- [19] W.-H. Press, Coll, Numerical Recipies in Fortran, 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1992, pp. 670–680.